UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA

KATEDRA EXPERIMENTÁLNÍ FYZIKY

DISERTAČNÍ PRÁCE

VYSOKOTEPLOTNÍ PROCESY V PEVNÉ FÁZI VEDOUCÍ K PŘÍPRAVĚ NANOČÁSTIC NULAMOCNÉHO ŽELEZA S KONTROLOVANÝMI VLASTNOSTMI

MGR. JOSEF KAŠLÍK

ŠKOLITEL: DOC. RNDR. LIBOR MACHALA, PH.D.

KONZULTANT: MGR. JAN FILIP, PH.D.

OLOMOUC, 2018

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto disertační práci vypracoval samostatně a že veškerá literatura použitá v této práci je řádně citována.

Dále prohlašuji, že mám většinový autorský přínos v publikacích [i] a [xix], uvedených v seznamu publikací autora, jejichž obsah tvoří část předkládané disertační práce, a které tvoří přílohy této práce.

V Olomouci dne ……

….....……..

Mgr. Josef Kašlík

Poděkování

Rád bych poděkoval svému školiteli doc. RNDr. Liboru Machalovi, Ph.D. za umožnění doktorského studia a cenné rady, které mi v jeho průběhu poskytl. Dále bych rád poděkoval svému konzultantovi Mgr. Janu Filipovi, Ph.D. za jeho ochotu, trpělivost a čas strávený konzultacemi. Rád bych poděkoval také prof. RNDr. Radku Zbořilovi, Ph.D., který mi umožnil realizovat studium v prostorách Regionálního centra pokročilých technologií a materiálů. Mé velké díky patří také celému kolektivu tohoto centra, v němž jsem během svého doktorského studia našel mnoho přátel a kamarádů.

Za to, že mi byli velkou oporou po celou dobu studia, bych chtěl poděkovat své rodině, obzvláště pak manželce Janě za její lásku, porozumění a obětavost, díky nimž jsem našel motivaci i čas na dokončení této práce. Mé díky za každodenní rozptýlení patří také všem našim dětem.

Děkuji vám, velice si toho vážím.

Tato disertační práce vznikla za podpory vnitřních projektů Univerzity Palackého v Olomouci IGA (IGA_PrF_2017_007, IGA_PrF_2016_010, IGA_PrF_2015_017, PrF_2014017, Prf_2013_014) a projektu TAČR "Centra kompetence"(TE01020218).

Seznam publikací, na nichž se autor této disertační práce podílel jako hlavní autor nebo spoluautor v období 2012 až 2018

[i] **Kašlík, J.**, Filip, J., Šeděnková, V., Tuček, J., Čuda, J., Zbořil, R., 2012. Thermally induced solid-state route towards magnetite nanoparticles with controlled stoichiometry. In: *AIP conference proceedings: Mossbauer Spectroscopy in Materials Science – 2012: June 11 – 15, 2012, Olomouc, Česká republika*. Mellvile, American Institute of Physics, s. 75-87. **Příloha A**

[ii] Petr, M., Šišková, K., Machala, L., **Kašlík, J.**, Šafářová, K., Zbořil, R., 2012. Laser-Induced Transformations of Zero-Valent Iron Particles. In: *AIP conference proceedings: Mossbauer Spectroscopy in Materials Science – 2012: June 11 – 15, 2012, Olomouc, Česká republika*. Mellvile, American Institute of Physics, s. 47-55.

[iii] Mashlan, M., Martinec, P., **Kašlík, J.**, Kovářová, E., Scucka, J., 2012. Mossbauer Study of Transformation of Fe Cations during Thermal Treatment of Glauconite in Air. In: *AIP conference proceedings: Mossbauer Spectroscopy in Materials Science – 2012: June 11 – 15, 2012, Olomouc, Česká republika*. Mellvile, American Institute of Physics, s. 169-173.

[iv] Kozák, O., Datta, K.K.R., Greplová, M., Ranc, V., **Kašlík, J.,** Zbořil, R., 2013. Surfactant-Derived Amphiphilic Carbon Dots with Tunable Photoluminescence. *The Journal of Physical Chemistry C*. **117**(47), 24991-24996.

[v] Šišková, K.M., Machala, L., Tuček, J., **Kašlík, J.**, Mojzeš, P., Zbořil, R., 2013. Mixtures of l-Amino Acids as Reaction Medium for Formation of Iron Nanoparticles: The Order of Addition into a Ferrous Salt Solution Matters. *International Journal of Molecular Sciences*. **14**(10), 19452-19473.

[vi] Malina, O., **Kašlík, J.**, Tuček, J., Čuda, J., Medřík, I., Zbořil, R., 2014. Thermally-induced solid state transformation of β-Fe_2O_3 nanoparticles in various atmospheres. In: *AIP conference proceedings: Mossbauer Spectroscopy in Materials Science – 2014: May 26 – 30, 2014, Hlohovec u Břeclavi, Česká republika*. Mellvile, American Institute of Physics, s. 89-96. **Příloha B**

[vii] Marková, Z., Novák, P., **Kašlík, J.**, Plachtová, P., Brázdová, M., Jančula, D., Šisková, K.M., Machala, L., Maršálek, B., Zbořil, R., Varma, R., 2014. Iron(II,III)–Polyphenol Complex Nanoparticles Derived from Green Tea with Remarkable Ecotoxicological Impact. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. **2**(7), 1674-1680.

[viii] Magro, M., Baratella, D., Salviulo, G., Poláková, K., Zoppellaro, G., Tuček, J., **Kašlík, J.**, Zbořil, R., Vianello, F., 2014. Synthesis, characterization, and properties of core-shell nanoparticles based on Prussian Blue coating on Surface Active Maghemite Nanoparticles. *Biosensors & Bioelectronics*. **52**, 159-165.

[ix] Ranc, V., Marková, Z., Hajduch, M., Prucek, R., Kvítek, L., **Kašlík, J.,** Šafářová, K., Zbořil, R., 2014. Magnetically Assisted Surface-Enhanced Raman Scattering Selective Determination of Dopamine in an Artificial Cerebrospinal Fluid and a Mouse Striatum Using Fe_3O_4/Ag Nanocomposite. *Analytical Chemistry*. **86**(6), 2939-2946.

[x] Kohout, T., Čuda, J., Filip, J., Britt, D., Bradley, T., Tuček, J., Skála, R., Kletetchska, G., **Kašlík, J.**, Malina, O., Šišková, K., Zbořil, R., 2014. Space weathering simulations through controlled growth of iron nanoparticles on olivine. *Icarus*. **237**, 75–83.

[xi] Malina, O., Tuček, J., Jakubec, P., **Kašlík, J.**, Medřík, I., Tokoro, H., Yoshikiyo, M., Namai, A., Ohkoshi, S., Zbořil, R., 2015. Magnetic ground state of nanosized β-Fe_2O_3 and its remarkable electronic features. *RSC Advances*. **5**(61), 49719-49727.

[xii] Sabikoglu, I., Parali, L., Malina, O., Novák, P., **Kašlík, J.**, Tuček, J., Pechoušek, J., Navařík, J., Schneeweiss, O., 2015. The effect of neodymium substitution on the structural and magnetic properties of nickel ferrite. *Progress in Natural Science-Materials International*. **25**(3), 215-221.

[xiii] Smrčka, D., Procházka, V., Novák, P., **Kašlík, J.**, Vrba, V., 2016. Iron Oxalate Decomposition Process by Means of Mossbauer Spectroscopy and Nuclear Forward Scattering. In: *AIP conference proceedings: Mossbauer Spectroscopy*

in Materials Science – 2016: May 23 – 27, 2016, Liptovský Ján, Slovensko. Mellvile, American Institute of Physics, 020012.

[xiv] Slovák, P., Malina, O., **Kašlík, J.**, Tomanec, O., Tuček, J., Petr, M., Filip, J., Zoppellaro, G., Zbořil, R., 2016. Zero-Valent Iron Nanoparticles with Unique Spherical 3D Architectures Encode Superior Efficiency in Copper Entrapment. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. **4**(5), 2748−2753. **Příloha C**

[xv] Malina, O., Jakubec, P., **Kašlík, J.**, Tuček, J., Zbořil, R., 2017. A simple high-yield synthesis of high-purity Hägg carbide (χ-Fe_5C_2) nanoparticles with extraordinary electrochemical properties. *Nanoscale*. **9**(29), 10440-10446. **Příloha F**

[xvi] Lhotský, O., Krákorová, E., Mašín, P., Žebrák, R., Linhartová, L., Křesinová, Z., **Kašlík, J.**, Steinová, J., Rodsand, T., Filipová, A., Petrů, K., Kroupová, K., Cajthaml, T., 2017. Pharmaceuticals, benzene, toluene and chlorobenzene removal from contaminated groundwater by combined UV/H_2O_2 photo-oxidation and aeration. *Water Research*. **120**, 245-255.

[xvii] Datta, K.J., Rathi, A.K., Kumar, P., **Kašlík, J.**, Medřík, I., Ranc, V., Varma, R.S., Zbořil, R., Gawande, M.B., 2017. Synthesis of flower-like magnetite nanoassembly: Application in the efficient reduction of nitroarenes. *Scientific Reports*. **7**, 11585. **Příloha E**

[xviii] Filip, J., Soukupová, J., **Kašlík, J.**, Slunský, J., Zbořil, R., 2018. Nano Zerovalent Iron (nZVI) Particles for Groundwater and Soil Treatment: Monitoring and Control of Their Solid State Synthesis, Stability, and Activity. In: Litter, M. I., Quici, N., Meichtry, M., Quimica, G. *Iron Nanomaterials for Water and Soil Treatment*. Singapore: Pan Stanford, s. 119-148. ISBN 978-981-4774-67-3.

[xix] **Kašlík, J.**, Kolařík, J., Filip, J., Medřík, I., Tomanec, O., Petr, M., Malina, O., Zbořil, R., Tratnyek, P.G., 2018. Nanoarchitecture of advanced core-shell zero-valent iron particles with controlled reactivity for contaminant removal. *Chemical Engineering Journal*. **354**, 335-345. **Příloha D**

[xx] Semerád, J., Čvančarová, M., Filip, J., **Kašlík, J.**, Zlotá, J., Soukupová, J., Cajthaml, T., 2018. Novel assay for the toxicity evaluation of nanoscale zero-valent iron and derived nanomaterials based on lipid peroxidation in bacterial species. *Chemosphere*. **213**, 568-577.

[xxi] Pechoušek, J., Kouřil, L., Novák, P., **Kašlík, J.**, Navařík, J., Austenitemeter – Mössbauer spectrometer for rapid determination of residual austenite in steels. *Measurement*. *Akceptováno 8. 9. 2018*.

Konference s aktivní účastí autora disertační práce

Ústní prezentace:

Konference Mössbauer Spectroscopy in Material Science 2012 – MSMS 2012 (Olomouc, 11. – 15. 6. 2012): ***„Mössbauer Spectroscopy as a Tool for Monitoring the Stoichiometry of Thermally Prepared Magnetites“*** (v anglickém jazyce);

Konference Nanocon 2013 (Brno, 16. – 18. 10. 2013): ***„Characterization of Highly-Reactive Zero-Valent Iron Nanoparticles: A comparative Study“*** (v anglickém jazyce);

3. výroční konference RCPTM 2013 (Dolní Morava, 23. – 25. 10. 2013): ***„Preparation and Surface Modification of Micro- and Nanosized Zero Valent Iron“*** (v anglickém jazyce);

Konference Sanační technologie XVII (Třeboň, 21. – 23. 5. 2014): ***„Nové trendy v oblasti vývoje nanomateriálů pro sanační technologie“*** (v českém jazyce);

Konference k projektu „WASOT“ (Olomouc, 27. – 28. 5. 2015): ***„X-ray diffraction as a tool for analysis of real samples”*** (v anglickém jazyce);

Konference Kolokvium Struktura (Luhačovice, 22. – 25. 6. 2015): ***„Vysokoteplotní RTG prášková difrakce jako nástroj pro monitorování termicky indukovaných transformací β-Fe_2O_3 v atmosférách různých plynů“*** (v českém jazyce);

Konference TVIP 2018 (Hustopeče, 6. – 8. 3. 2018): ***„Zhodnocení odpadního kalu: použití nanokompozitních materiálů v oblasti čištění kontaminovaných důlních vod“*** (v českém jazyce);

Prezentace posteru:

Konference Nanocon 2014 (Brno, 5. – 7. 11. 2014): ***„nZVI@C Composites with Controlled Properties for Water Treatment Technologies“***;

Konference Nanocon 2017 (Brno, 18. – 22. 10. 2017): ***„Advanced Core-shell nZVI Nanoparticles with Controlled Reactivity“***;

Seznam výstupů aplikovaného výzkumu, na nichž se autor této disertační práce spolupodílel v období 2012 až 2018

Ověřené technologie:

[1] Filip, J., **Kašlík, J.**, Medřík, I., Slovák, P., Zbořil, R., 2014. ***Technologie výroby nanočástic elementárního železa (nZVI) v porézní uhlíkové matrici pro reduktivně-sorpční technologie***.

[2] Filip, J., Škopíková, I., **Kašlík, J.**, Novák, P., Zbořil, R., 2015. ***Ověřená technologie monitorování migrace nanomateriálů na lokalitách s různým charakterem horninového prostředí***.

Autor této disertační práce se také v rámci svého doktroského studia spolupodílel na řešení věcné náplně několika aplikačně zaměřených projektů, z nichž mezi nejvýznamnější patří např.:

(a) Vývoj a použití difúzních reaktivních bariér na bázi mikroFe a nanoFe pro sanace (MPO ČR, FR-TI3/622).

(b) Ekologicky šetrné nanotechnologie a biotechnologie pro čištění vod a půd (TAČR, TE01020218).

(c) Taking Nanotechnological Remediation Processes from Lab Scale to End User Applications for the Restoration of a Clean Environment (FP7-NMP, 2011108).

(d) Pokročilé nanotechnologie pro minimalizaci následků úniku nebezpečných chemických látek ohrožujících obyvatelstvo (MV ČR, VI20162019017).

(e) Reaction mechanisms of CHCs and Cr(VI) with nZVI particles (GAČR, GF17-33779L).

Bibliografická identifikace

Jméno a příjmení autora:	Mgr. Josef Kašlík
Název práce:	Vysokoteplotní procesy v pevné fázi vedoucí k přípravě nanočástic nulamocného železa s kontrolovanými vlastnostmi
Typ práce:	Disertační práce
Pracoviště:	Katedra experimentální fyziky, UP v Olomouci
Vedoucí práce:	doc. RNDr. Libor Machala, Ph.D.
Rok obhajoby:	2019
Počet stran:	188 (včetně příloh)
Počet příloh:	6 + 1 CD
Jazyk:	Český

Abstrakt

Pro praktické využití nanočástic nulamocného železa (nZVI) v reálných aplikacích je nezbytná relativně jednoduchá a spolehlivá metoda přípravy, která je zároveň proveditelná a cenově dostupná vzhledem k množství materiálu potřebného pro použití při aplikaci. Tyto podmínky splňují metody přípravy v pevné fázi využívající termické redukce oxidů nebo oxyhydroxidů železa. V této materiálově zaměřené disertační práci jsou proto představeny mechanismy termicky indukovaných transformací vybraných forem oxidů železa, které byly in situ monitorovány pomocí vysokoteplotní rentgenové difrakce, se speciálním zaměřením na redukční experimenty vedoucí k přípravě nZVI. Součástí mechanismu transformace maghemitu na nZVI je také jeho postupná redukce na magnetit, jedna kapitola se proto věnuje také tomuto tématu a je v ní prezentována příprava a charakterizace nestechiometrických magnetitů (tj. s různou mírou oxidace Fe^{2+}). Stěžejní část práce se ovšem věnuje přípravě nZVI částic stabilizovaných pomocí cíleného vytvoření oxidické slupky s kontrolovanou tloušťkou mezi 4 a 10 nm, jejich vlastnostem a použití. Je představen vliv tloušťky a charakteru slupky na fyzikálně-chemické charakteristiky nZVI a zejména aplikační potenciál částic se 7 až 10 nm slupkou. V závěru práce je potom prezentováno praktické využití termicky indukovaných procesů pro přípravu některých aplikačně zajímavých materiálů zahrnujících nanočástice magnetitu s unikátní morfologií, nanočástice Häggova karbidu nebo kompozitní materiály na bázi nZVI ve vápenaté matrici.

Bibliographic Identification

Author:	Mgr. Josef Kašlík
Title of thesis:	High Temperature Solid State Processes Leading to Preparation of Zero Valent Iron Nanoparticles with Controlled Properties
Type of thesis:	Dissertation thesis
Department:	Dept. of Experimental Physics, PU Olomouc
Supervisor:	doc. RNDr. Libor Machala, Ph.D.
Year of presentation:	2019
Number of pages:	188 (including appendices)
Number of appendices:	6 + 1 CD
Language:	Czech

Abstract

For practical usage of nanoscale zero valent iron (nZVI) particles in real applications is essential relatively simple and reliable preparation method, which is also applicable and cost effective with respect to the amount of material needed for application. These conditions can be successfully satisfied by the solid state methods based on thermally induced reduction of iron oxides or oxyhydroxides. In this materially oriented thesis are therefore introduced mechanisms of thermally induced transformations of selected iron oxides, which were in situ monitored by variable temperature X-ray diffraction, with a special focus on reduction experiments leading to preparation of nZVI. A part of maghemite transformation to nZVI is also its gradual reduction to magnetite. One chapter of the thesis therefore deals with this topic and covers preparation and characterization of nonstoichiometric magnetites (i.e., with different levels of Fe^{2+} oxidation). However the main part of this work presents the preparation of nZVI stabilized by targeted creation of oxide shell with controllable thickness between 4 and 10 nm, their properties and usage. The influence of shell thickness and its character on physical-chemical characteristics and especially application potential of particles with 7 to 10 nm oxide shell are introduced. The latter part of the work shows the utilization of thermally induced processes for preparation of materials interesting from application point of view covering magnetite nanoparticles with unique morphology, nanoparticles of Hägg`s carbide and composite materials based on nZVI in calcium matrix.

Obsah

Obsah 19

Úvod 21

1. Teoretická část 23

1.1. Oxidy železa 23

1.1.1. Vlastnosti a využití vybraných forem oxidů železa 23

1.1.2. Transformační procesy oxidů železa 27

1.1.3. Stechiometrie v systému magnetit/maghemit 31

1.2. (nano)Částice nulamocného železa 35

1.2.1. Metody přípravy 35

1.2.2. Charakterizace nZVI 37

1.2.3. Vlastnosti nZVI 39

1.2.4. Modifikace nZVI 42

1.2.5. Využití (n)ZVI 47

2. Experimentální část 49

2.1. Využití XRD pro studium termicky indukovaných transformací 49

2.2. Přehled použitých charakterizačních metod 53

2.3. Přehled použitých chemikálií a plynů 55

3. Výsledková část 56

3.1. Materiály a procesy předcházející přípravě nZVI 57

3.1.1. Příprava a vlastnosti nestechiometrických magnetitů s kontrolovanou mírou stechiometrie 57

3.1.2. Termicky indukované transformace β-Fe_2O_3 v různých atmosférách 65

3.2. Příprava nZVI, jejich vlastnosti a modifikace 73

3.2.1. Příprava nZVI se sférickou 3D architekturou 73

3.2.2. Částice nZVI stabilizované oxidickou slupkou s kontrolovanou tloušťkou: příprava, vlastnosti a použití 76

3.3. Využití nanomateriálů na bázi Fe a termických procesů v praxi 94
3.3.1. Příprava magnetitu s unikátní morfologií pro katalytické aplikace 94
3.3.2. Příprava nanočástic Häggova karbidu pro elektrochemické aplikace 97
3.3.3. Příprava a vlastnosti kompozitních materiálů na bázi nZVI ve vápenaté matrici 100
Závěr 107
Summary 109
Použité zkratky a symboly 111
Literatura 113
Přílohy 127

Úvod

Nanotechnologie je relativně nový vědní obor, který zažívá v posledních desetiletích obrovský rozmach. Zabývá se přípravou a vlastnostmi materiálů, jejichž rozměry se pohybují v řádu jednotek nebo desítek nanometrů. Takové materiály mají díky kvantovým jevům a jevům spojeným s konečným rozměrem částic specifické vlastnosti, které je odlišují od jejich makroskopických protějšků. Využití nanotechnologií v praxi je proto stále širší a v současnosti je lze nalézt napříč téměř všemi průmyslovými odvětvími.

Oxidy železa patří mezi látky, které se hojně vyskytují v přírodě. Jejich nejběžnější formy jsou lidstvu známy již několik tisíciletí a v průběhu této doby byly také využívány, například jako pigmenty. S rozvojem vědy a průmyslu se ovšem jejich využití výrazně rozšířilo a v současné době nacházejí uplatnění v celém spektru mnoha průmyslových aplikací, mezi něž patří například biomedicínské aplikace, senzory nebo jejich použití jako prekurzorů při výrobě kovového železa termicky indukovanou redukcí.

Kovové železo lze efektivně využít například k reduktivnímu odbourání kontaminantů z podzemních vod, což je technologie, která byla představena již v průběhu 90. let minulého století. Částice kovového (nulamocného) železa jsou při ní aplikovány do podzemí, kde vytvářejí statickou bariéru, v níž dochází k degradaci kontaminantu obsaženého v protékající vodě. Tato technologie je relativně levná a v daných podmínkách efektivní, není však použitelná pro likvidaci ohnisek kontaminace. A právě zde lze využít obrovského potenciálu nanotechnologií. Oproti mikročásticím nebo šponám kovového železa jsou nanočástice mnohem reaktivnější. Jsou také na rozdíl od mikročástic schopny v podzemní vodě migrovat a lze je použít i k likvidaci ohnisek kontaminace. Při kontaktu s atmosférickým kyslíkem ale nanočástice nulamocného železa velmi prudce oxidují, což zvyšuje náklady na manipulaci a skladování. Pomocí různých modifikací je ale možné je stabilizovat. Jednou z možností je pasivace, tj. vytvoření tenké oxidické slupky na povrchu částic, která ale zároveň může negativně ovlivnit degradaci kontaminantů.

Jedním z hlavních cílů této práce je proto zmapovat aktuálně využívané metody přípravy nanočástic nulamocného železa, jejich vlastnosti a možnosti jejich modifikace. Jelikož pro jejich praktické aplikace je nejvyužívanější metodou přípravy redukce oxidů nebo oxyhydroxidů železa v pevné fázi, část práce se věnuje také tomuto tématu. Jejím

cílem je představit mechanismy termicky indukovaných transformací různých forem oxidů železa v různých atmosférách se speciálním zaměřením právě na přípravu nanočástic nulamocného železa. Stěžejním cílem této práce je ale připravit na vzduchu stabilní materiál na bázi modifikovaných nanočástic nulamocného železa, který by si zároveň zachoval výbornou schopnost degradace polutantů.

Tato disertační práce je členěna na tři části, teoretickou, experimentální a výsledkovou. Teoretická část přináší náhled na aktuální stav problematiky nejen oxidů železa, jejich strukturně-magnetických vlastností a termicky indukovaných transformací, ale zejména nanočástic nulamocného železa, jejich přípravy, modifikací, vlastností a využití v environmentálních aplikacích. Experimentální část práce obsahuje samostatnou kapitolu věnovanou aplikaci rentgenové difrakce pro in situ monitorování termicky indukovaných transformací a přehled použitých experimentálních technik a použitých chemikálií a plynů. Výsledková část práce je potom členěna do tří na sebe navazujících podkapitol (*Materiály a procesy předcházející přípravě nZVI*; *Příprava nZVI, jejich vlastnosti a modifikace*; a *Využití nanomateriálů na bázi Fe a termických procesů v praxi*) a obsahuje komentáře ke dvěma již publikovaným prvoautorským článkům, jedné vznikající publikaci, která je v době odevzdání této práce prakticky připravena k odeslání do impaktovaného periodika, a čtyřem spoluautorským článkům. Jednotlivé kapitoly na sebe logicky navazují, přičemž reprezentují postupnou cestu od termicky indukovaných transformací různých forem oxidů železa směrem k přípravě nanočástic nulamocného železa, jejich vlastnostem, modifikacím a praktickému využití. Získané poznatky jsou potom využity v závěrečných podkapitolách při přípravě aplikačně zajímavých materiálů.

Prvoautorské články jsou většinovým dílem autora této práce a jsou proto představeny komplexně (kapitoly 3.1.1, 3.2.2 a 3.3.3). Kapitoly ke spoluautorským publikacím (kapitoly 3.1.2, 3.2.1, 3.3.1 a 3.3.2) jsou stručnější a obsahují pouze části, které jsou dílem autora této práce (tj. návrh, optimalizaci a provedení transformačních experimentů, včetně jejich vyhodnocení). Pro komplexní představení transformačních experimentů, případně připravených materiálů, je uvedena v těchto kapitolách také relevantní materiálová charakterizace, na jejímž vzniku se autor také podílel.

1. Teoretická část

1.1. Oxidy železa

Oxidy železa jsou chemické látky, které jsou tvořeny kationty železa (Fe se může vyskytovat v různých valenčních stavech) a anionty kyslíku nebo hydroxylové skupiny.[1,2] Na základě toho je lze rozdělit na nehydratované a hydratované formy. Protože se tato disertační práce zabývá pouze nehydratovanými formami, budou v následujících podkapitolách představeny jen oxidy železa spadající do této skupiny. Nehydratované formy oxidů železa lze dále rozdělit podle toho, v jakém valenčním stavu atomy Fe obsahují:

(i) pouze ionty Fe^{2+}; zahrnuje pouze FeO (wüstit);[1]

(ii) ionty Fe^{2+} i Fe^{3+}; zahrnuje pouze Fe_3O_4 (magnetit);[1]

(iii) pouze ionty Fe^{3+}; zahrnuje 5 krystalických polymorfů: α-Fe_2O_3 (hematit), β-Fe_2O_3, γ-Fe_2O_3 (maghemit), ε-Fe_2O_3 a ζ-Fe_2O_3, a amorfní oxid železitý.[1,3,4]

Některé z uvedených forem se v přírodě vyskytují jako minerály, a proto pro ně existuje také mineralogické označení (výše uvedeno vždy v závorce). Jiné formy nejsou v přírodě známy a například polymorfy β-Fe_2O_3, ε-Fe_2O_3 a ζ-Fe_2O_3 mohou patrně existovat pouze ve formě nanočástic. Ve svých přírodních nebo syntetických formách nacházejí oxidy železa široké uplatnění v mnoha aplikacích.

V další kapitole budou krátce představeny strukturní a magnetické vlastnosti jednotlivých forem oxidů železa, které jsou relevantní pro tuto disertační práci (tj. FeO, Fe_3O_4, α-Fe_2O_3, β-Fe_2O_3, γ-Fe_2O_3), a jejich praktické využití.

1.1.1. Vlastnosti a využití vybraných forem oxidů železa

FeO –Wüstit

Wüstit je jedinou krystalickou formou oxidů železa obsahující v ideálním případě pouze ionty Fe^{2+}. Ve své stechiometrické formě (tj. FeO) nemůže existovat při nízkých tlacích a tlacích přesahujících 10 MPa.[1] V nestechiometrické formě, v níž je část iontů Fe^{2+} zoxidována na Fe^{3+} (což je doprovázeno vznikem adekvátního počtu vakancí), je wüstit (tj. $Fe_{1-x}O$, kde 1-*x* je v intervalu od 0,83 do 0,95) za běžného tlaku při teplotách nad 567 °C stabilní fáze.[1] Při pomalém ochlazování pod tuto teplotu dochází k jeho disproporcionaci na Fe a Fe_3O_4. Prudké ochlazení může nicméně vést ke vzniku metastabilní fáze i při pokojové teplotě.

Wüstit krystalizuje v defektní plošně centrované kubické struktuře s prostorovou grupou *Fm*3*m*.[5,6] Zatímco ionty Fe^{2+} se nacházejí výhradně v oktaedrických pozicích, ionty Fe^{3+} v nestechiometrické formě wüstitu mohou obsazovat jak oktaedrické, tak i tetraedrické pozice.[7] V závislosti na množství vakancí se mřížkový parametr pohybuje v rozsahu od 0,428 až do 0,431 nm.[1] Při nízkých teplotách dochází vlivem antiferomagnetického uspořádání k redukci symetrie krystalové mříže na monoklinickou (s prostorovou grupou *C*2/*m*).[5]

Při pokojové teplotě vykazuje wüstit paramagnetické chování.[1] Přechod do magneticky uspořádaného stavu nastává v závislosti na stechiometrii při teplotě pod přibližně –78 až –62 °C (195 – 211 K), pod níž vykazuje wüstit antiferomagnetické chování.[1,5]

Využití wüstitu v praxi je díky jeho magnetickým vlastnostem a jeho limitované stabilitě v běžných podmínkách značně omezené. Lze jej využít například ve formě bimetalických částic v oblasti senzorů.[8]

Fe_3O_4 – Magnetit

Magnetit také patří mezi oxidy železa běžně se vyskytující v přírodě. I díky tomu byly dostatečně studovány jeho vlastnosti a možnosti praktického využití. Stal se dokonce jedním z prvních materiálů, jejichž struktura byla popsána pomocí rentgenové difrakce.[9] Magnetit je jedinou krystalickou formou oxidů železa, která obsahuje ionty Fe se smíšenou valencí (tj. zároveň Fe^{2+} a Fe^{3+}).[10] Krystalizuje v plošně centrované kubické struktuře s prostorovou grupou *Fd*3*m*, v níž se kationty nacházejí v tetraedrických a oktaedrických pozicích.[1] Protože se jedná o strukturu typu inverzního spinelu, v níž jsou tetraedrické pozice obsazovány trojmocnými ionty (tedy Fe^{3+}) a oktaedrické pozice ionty dvoj- i trojmocnými (tedy Fe^{2+} i Fe^{3+}), lze jeho strukturní vzorec v ideálním případě zapsat jako $[Fe^{3+}]\{Fe^{2+},Fe^{3+}\}(O^{2-})_4$, kde [] reprezentují tetraedrické a {} oktaedrické pozice.[11] V případě ideálního magnetitu je tedy poměr Fe^{2+} : Fe^{3+} roven 1 : 2, což znamená, že tetraedrické i oktaedrické pozice jsou plně obsazeny a struktura neobsahuje žádné vakance. Vlivem jevu elektronového přeskoku (tzv. “electron hopping“ efektu), kdy šesté 3d elektrony velmi rychle (s relaxačním časem $\sim 10^{-9}$ s) a náhodně přeskakují mezi oktaedrickými ionty Fe, je rozložení Fe^{2+} a Fe^{3+} v oktaedrických pozicích v čase proměnlivé.[11] Typická hodnota mřížkového parametru je a = 0,8396 nm,[1,12] nicméně může se mírně měnit v závislosti na velikosti částic (jejich krystalinitě), a kationtových substitucích.[13-17]

Magnetit vykazuje při pokojové teplotě ferimagnetické uspořádání, které má původ v přítomnosti tetraedrických a oktaedrických pozic obsazených ionty Fe tvořících v inverzní spinelové struktuře dvě podmříže s antiparalelním uspořádáním magnetických momentů.[11] Hodnota saturační magnetizace se pohybuje v rozmezí $M_s \sim 90 - 100$ Am^2/kg.[18,19] Curieova teplota (T_c) charakterizující přechod do paramagnetického stavu je okolo 580 až 590 °C.[20] Při teplotě $T_v \sim -149$ °C (~ 124 K), která je silně závislá na velikosti částic a kationtových substitucích, dochází k tzv. Verweyovu přechodu, který se mimo jiné projevuje výrazným snížením elektrické vodivosti a anomálním chováním tepelné kapacity v okolí přechodu.[21-23] Ze strukturního pohledu je přechod spojen s redukcí krystalové symetrie z kubické na monoklinickou.[11] Nanočástice mohou pod kritickou velikostí vykazovat superparamagnetické chování.[1]

Ačkoliv je magnetit znám a využíván díky svým magnetickým vlastnostem již dlouhou dobu, s rozvojem nanotechnologií a možností připravit jej ve formě nanočástic došlo k významnému rozšíření jeho aplikací. Široké průmyslové uplatnění nachází například v oblastech magnetické separace,[24] senzorů,[25,26] ferrofluidů[27-29] a environmentálních aplikací, kde jej lze využít k efektivnímu odbourání polutantů.[30-33] Nanočástice s velkou plochou povrchu lze také využít v oblasti katalýzy.[34-37] Povrchově modifikované nanočástice magnetitu lze nalézt v mnoha oblastech biomedicíny,[33,38-40] zejména při řízené dopravě léčiv a řízené hypertermii nebo jako kontrastní látky při zobrazování magnetickou rezonancí (MRI).

α-Fe_2O_3 – Hematit

Hematit patří mezi oxidy železa vyskytující se v hojném množství v přírodě. Z termodynamického pohledu je nejstabilnější formou oxidu železitého a proto tvoří finální produkt termicky indukovaných transformací všech forem oxidů železa v oxidačních podmínkách.[41,42] Krystalizuje v romboedricky centrované hexagonální struktuře s prostorovou grupou $R\bar{3}c$ a mřížkovými parametry $a = 0{,}5036$ nm a $c = 1{,}3749$ nm.[41] Oktaedrické pozice, v nichž se nacházejí pravidelně uspořádané kationty Fe^{3+}, jsou zaplněny ze 2/3, zbývající 1/3 pozic je vakantních.[1]

Při pokojové teplotě se hematit chová jako slabě feromagnetický materiál.[1] Toto chování je ohraničeno dvěma teplotami: (i) teplotou přechodu do paramagnetického stavu (tzv. Néelovou teplotou) ~ 683 °C;[1] a (ii) teplotou Morinova přechodu $T_m \sim -13$ °C (260 K).[43,44] Hematit se pod touto teplotou chová jako antiferomagnetický materiál. Teplota Morinova přechodu je závislá na mnoha faktorech, z nichž mezi

nejdůležitější patří velikost částic a jejich morfologie, popřípadě kationtové substituce.[41,44,45] Nanočástice pod kritickou velikostí (při pokojové teplotě ~ 8 nm) vykazují superparamagnetické chování.[1]

Praktické využití hematitu je limitováno jeho magnetickými vlastnostmi, nicméně i tak jej lze obvykle ve formě nanočástic využít v mnoha průmyslových aplikacích. Široké uplatnění nachází například jako pigment při výrobě barev.[1] Nanočástice hematitu s velkou plochou povrchu lze efektivně využít jako katalyzátory,[46,47] senzory,[48-50] případně v environmentálních aplikacích.[51,52] V posledních letech se velmi rychle rozvíjí jeho použití zejména v oblastech solárního štěpení vody[53-57] a lithium-iontových baterií.[48,49,58-60]

β-Fe_2O_3

β-Fe_2O_3 patří mezi vzácné polymorfy oxidu železitého, který je znám pouze ve formě nanočástic.[41] Vzhledem k tomu, že první zmínka pochází z padesátých let 20. století, jedná se o relativně nový polymorf.[61] Krystalizuje v tělesově centrované kubické struktuře s prostorovou grupou $Ia\bar{3}$ a mřížkovým parametrem $a \sim 0{,}940$ nm.[62,63] Ionty Fe^{3+} se ve struktuře nacházejí v poměru 1 : 3 ve dvou krystalograficky neekvivalentních oktaedrických pozicích s různou mírou symetrie okolí (tj. $C3i$ a C_2), které bývají označovány jako b- a d-pozice.[41,64]

β-Fe_2O_3 je jediným polymorfem Fe_2O_3, který při pokojové teplotě vykazuje paramagnetické chování. Přechod do magneticky uspořádaného stavu je charakterizován Néelovou teplotou (T_n), jejíž hodnota se pohybuje v rozmezí –173 až –154 °C (100 – 119 K) a pod níž se β-Fe_2O_3 chová antiferomagneticky.[64,65]

Vzhledem ke svým magnetickým vlastnostem při pokojové teplotě jsou možnosti praktického využití tohoto vzácného polymorfu Fe_2O_3 omezené. Nicméně i tak lze β-Fe_2O_3 využít v oblastech fotokatalýzy,[66-68] senzorů a detektorů chemických látek (např. amoniaku, chloroformu),[66] optoelektroniky[69] a výroby lithium iontových baterií.[70]

γ-Fe_2O_3 –Maghemit

Maghemit je dalším polymorfem Fe_2O_3, který se hojně vyskytuje v přírodě. Společně s magnetitem tvoří izostrukturní materiály (tzn. že krystalizuje také v plošně centrované kubické struktuře s prostorovou grupou $Fd3m$ a mřížkovým parametrem $a = 0{,}835$ nm).[1,63] Nicméně na rozdíl od něj obsahuje ve své struktuře pouze ionty Fe^{3+}.

Zatímco tetraedrické pozice jsou jimi plně obsazeny, 1/6 oktaedrických pozic zůstává pro zachování nábojové neutrality vakantních (distribuce vakancí a iontů Fe^{3+} je obvykle náhodná, ale může dojít k uspořádávání). Strukturní vzorec lze potom zapsat ve tvaru $[Fe^{3+}]\{(Fe^{3+})_{5/6},\square_{1/6}\}(O^{2-})_4$, kde [] reprezentují tetraedrické a {} oktaedrické pozice a symbol □ vakance.[63] V případě, že dochází k uspořádávání vakancí v oktaedrických pozicích, dochází také ke změnám v symetrii krystalové mříže. V závislosti na míře jejich uspořádání pak mohou nastat následující případy:[41]

(i) vakance bez uspořádání – kubická struktura s prostorovou grupou *Fd*3*m*;

(ii) vakance částečně uspořádané – kubická struktura s prostorovými grupami $P4_332$ nebo $P4_132$;

(iii) vakance zcela uspořádané – tetragonální (super)struktura s prostorovou grupou $P4_32_12$, kde $c \sim 3a$.

Ferimagentické uspořádání maghemitu má stejně jako v případě magnetitu původ v přítomnosti tetraedrických a oktaedrických pozic tvořících podmříže s antiparalelním uspořádáním magnetických momentů. Curiovu teplotu reprezentující přechod do paramagnetického stavu nelze vzhledem k termicky indukovaným strukturním transformacím experimentálně změřit, nicméně její hodnota byla odhadnuta na 510 až 710 °C.[71,72] Hodnota saturační magnetizace se pro makroskopický materiál pohybuje mezi 60 až 80 Am^2/kg[18] a v případě nanočásticových systémů dochází k jejímu snížení vlivem povrchových jevů a jevů spojených s konečným rozměrem částic.[1] U nanočásticových systémů se významně projevuje superparamagnetismus.

Vzhledem k blízkým strukturním a magnetickým vlastnostem maghemitu a magnetitu nacházejí obě fáze velmi podobné uplatnění. Obdobně jako magnetit lze tedy maghemit využít zejména v oblastech magnetické separace, senzorů, katalýzy, a biomedicíny.

1.1.2. Transformační procesy oxidů železa

Transformační procesy v oxidech železa jsou obecně závislé na mnoha faktorech, které mohou ovlivnit nejen kinetiku, ale také mechanismus transformací. Mezi nejdůležitější z nich patří:

(i) velikost a morfologie částic;[41,73-76]

(ii) kationtové substituce;[41,77-82]

(iii) prostředí, v němž k transformaci dochází.[41,83-85]

Vzhledem k tomu, že značnou část této práce tvoří termicky indukované transformační procesy v pevné fázi, bude se další část této kapitoly věnovat právě jim. Na jejich průběh mohou mít kromě výše zmíněných parametrů výrazný vliv také konkrétní experimentální podmínky (tj. množství materiálu, způsob ohřevu a jeho rychlost nebo okolní atmosféra). Termicky indukované procesy v pevné fázi lze zároveň efektivně využít pro přípravu (nano)materiálů. Vhodným příkladem v rámci této disertační práce je příprava nanočástic nulamocného železa termickou redukcí oxidů nebo oxyhydroxidů železa. Dále bude proto uveden stručný přehled transformačních mechanismů pro tuto práci relevantních oxidů železa (tj. magnetitu, β-Fe_2O_3 a maghemitu) v různých okolních atmosférách.

Transformační mechanismy v oxidačních podmínkách

Termicky indukované transformace oxidů železa obsahujících ionty Fe^{2+} (tj. wüstitu a magnetitu) vedou v oxidačních podmínkách ke vzniku Fe_2O_3. Termodynamicky nejstabilnějším polymorfem Fe_2O_3 je hematit a je proto obvykle finálním produktem jak těchto oxidačních procesů, tak i termicky indukovaných strukturních transformací jednotlivých polymorfů Fe_2O_3.[41,86]

Transformační mechanismus magnetitu zahrnuje obvykle dva kroky; prvním je oxidace na maghemit a druhým následná strukturní transformace na hematit (tj. $Fe_3O_4 \rightarrow \gamma\text{-}Fe_2O_3 \rightarrow \alpha\text{-}Fe_2O_3$).[81,87,88] Jak již bylo zmíněno, transformační mechanismy jsou závislé na mnoha faktorech. Různý mechanismus oxidace magnetitu byl pozorován například v závislosti na velikosti částic.[89] Zatímco částice menší než 300 nm byly transformovány dvoukrokově dle výše uvedeného schématu, větší částice byly transformovány přímo na hematit (tj. $Fe_3O_4 \rightarrow \alpha\text{-}Fe_2O_3$).

V případě transformací β-Fe_2O_3 v oxidačních podmínkách se již jedná pouze o strukturní přechod, který není spojen se změnou valenčního stavu. Ve většině případů uvedených v literatuře spočívá mechanismus v přímé transformaci na hematit (tj. $\beta\text{-}Fe_2O_3 \rightarrow \alpha\text{-}Fe_2O_3$).[62,90,91] Nicméně bylo zjištěno, že nanočástice β-Fe_2O_3 uspořádané do sférické morfologie jsou místo na hematit transformovány na maghemit (tj. $\beta\text{-}Fe_2O_3 \rightarrow \gamma\text{-}Fe_2O_3$).[69]

U maghemitu, který patří mezi nejvíce studované a využívané oxidy železa, mohou transformační mechanismy směrem k hematitu vést různými cestami.[41] Nejjednodušší z nich platí pro nanočástice maghemitu bez přítomnosti matrice, kdy transformace probíhá přímo (tj. $\gamma\text{-}Fe_2O_3 \rightarrow \alpha\text{-}Fe_2O_3$).[92-94] Složitější je situace v případě inkorporace

maghemitu do matrice tvořené SiO_2. Ta nejen že výrazně zvyšuje teplotu stability maghemitu,[95,96] ale mění zároveň i mechanismus transformace tím, že zabraňuje sintraci částic maghemitu, čímž umožňuje vznik ε-Fe_2O_3 namísto hematitu (tj. γ-$Fe_2O_3 \rightarrow$ ε-Fe_2O_3).[97] Jako nejsložitější se jeví transformační mechanismus v případě termicky indukovaného rozkladu síranu železnatého, kdy byly dokonce pozorovány postupně čtyři polymorfy Fe_2O_3 (tj. γ-$Fe_2O_3 \rightarrow \varepsilon$-$Fe_2O_3 \rightarrow \beta$-$Fe_2O_3 \rightarrow \alpha$-$Fe_2O_3$).[90]

Transformační mechanismy v redukčních podmínkách

Zatímco termická stabilita v oxidačních podmínkách byla poměrně dobře popsána pro většinu forem oxidů železa, jejich stabilitě v redukčních podmínkách již tolik pozornosti věnováno nebylo. Například pro β-Fe_2O_3 dostupné informace neexistují. Nejčastěji využívanými prostředími pro redukční transformační procesy jsou atmosféry vodíku nebo oxidu uhelnatého, popřípadě jejich různé směsi.[98-101] Na průběh transformace (tj. na její kinetiku i teplotní intervaly, v nichž k transformacím dochází) má také významný vliv tlak redukční atmosféry, přičemž platí, že s narůstajícím tlakem klesá transformační teplota. Dalším parametrem, který může ovlivnit průběh transformace, je v případě využití směsi plynů koncentrace redukčního plynu.[98]

Mechanismus redukce oxidů železa ve vodíku (nebo směsi vodíku s inertním plynem) byl studován zejména u hematitu. Jeho transformační proces představuje postupnou redukci na magnetit a elementární železo (tj. α-$Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow \alpha$-Fe; viz Obr. 1.1.2.1).[98,100-102] Pozorován byl také tříkrokový mechanismus postupné redukce zahrnující jako meziprodukt i wüstit (tj. α-$Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow \alpha$-Fe), jehož přítomnost byla vysvětlena teplotou přesahující 570 °C (nad níž je wüstit stabilní).[98,102] Podobné schéma transformačního procesu, v němž byl wüstit nahrazen částečně zredukovanou formou magnetitu $Fe_{3+w}O_4$, bylo zaznamenáno při redukci hematitu při teplotách pod 400 °C (tj. α-$Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow Fe_{3+w}O_4 \rightarrow \alpha$-Fe).[100] Je důležité zmínit, že při redukčních procesech nebyly zaznamenány strukturní transformace mezi jednotlivými polymorfy Fe_2O_3. Ačkoliv některé dřívější studie předpokládaly, že redukce hematitu probíhá přes maghemit jako meziprodukt mezi hematitem a magnetitem,[103] na přímou redukci hematitu na magnetit poukazují experimenty využívající technik teplotně programovatelné redukce (TPR) a termogravimetrické analýzy (TGA).[101,104] Popsat detailně mechanismus redukce maghemitu je značně obtížné vzhledem k jeho izostrukturnímu charakteru s magnetitem. Lze ovšem

očekávat, že v návaznosti na výše uvedené mechanismy redukce hematitu bude probíhat dvou- nebo tříkrokově v závislosti na podmínkách (tj. buď γ-$Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow \alpha$-Fe, nebo γ-$Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow \alpha$-Fe). Nicméně pro redukci probíhající při nízké teplotě (pod 400 °C) byl popsán mechanismus dokonce jako čtyřkrokový, i přes absenci wüstitu (tj. γ-$Fe_2O_3 \rightarrow Fe_{3-z}O_4 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow Fe_{3+w}O_4 \rightarrow \alpha$-Fe).[100] V případě magnetitu a wüstitu byly popsány redukční mechanismy v závislosti na teplotě, zatímco při teplotách nad 570 °C probíhá redukce magnetitu na α-Fe buď přímo nebo skrz wüstit, při nižších teplotách probíhá pouze přímo.[98] U wüstitu je nutné vzít v úvahu také disproporcionaci na magnetit a α-Fe. Redukce potom může probíhat buď přímo, nebo právě s disproporcionací skrz magnetit.[98]

Hematite:

$Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow Fe$ (below 570 °C)

$Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow Fe$ (below and above570 °C)

Magnetite:

$Fe_3O_4 \rightarrow Fe$ (below 570 °C)

$Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow Fe$ (below and above 570 °C)

Wüstite:

$FeO \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow Fe$ (below 570 °C)

$FeO \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow Fe$ (below and above 570 °C)

$FeO \rightarrow Fe$ (below and above 570 °C)

Obr. 1.1.2.1. Schéma transformačních mechanismů při termicky indukované redukci různých forem oxidů železa ve vodíkové atmosféře. Převzato z.[98]

Zatímco ve vodíku vedou transformace při použití dostatečně vysoké teploty ke vzniku elementárního (kovového) železa jako finálního produktu, v prostředí oxidu uhelnatého jsou finálními produkty obvykle karbidy železa spolu s uhlíkem.[98,99,105] Byly nicméně zaznamenány případy, kdy finální produkt stále obsahoval kromě zmíněných karbidů železa a uhlíku také elementární železo.[106] Mechanismus transformace spočívá v úvodní redukci Fe_2O_3 na α-Fe následované nauhličením materiálu projevujícím se vznikem karbidů železa, popřípadě čistého uhlíku. Redukce Fe_2O_3 na α-Fe může probíhat více způsoby v závislosti na použité teplotě.[106] Zatímco při vyšších teplotách (nad 600 °C) dochází k redukci Fe_2O_3 na wüstit a následně α-Fe (tj. $Fe_2O_3 \rightarrow FeO \rightarrow \alpha$-Fe), při nižších teplotách dochází k redukci Fe_2O_3 nejdříve na magnetit (tj. $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow \alpha$-Fe).[106] Následné nauhličení potom opět probíhá v závislosti na teplotě a množství dostupného uhlíku.[98] Vznikající karbidy železa byly identifikovány zejména jako Fe_3C, případně Fe_5C_2 (mechanismus lze v tomto případě schematicky zaznamenat jako α-Fe $\rightarrow Fe_3C + (Fe_5C_2 + C)$.[105]

Transformační mechanismy v dalších prostředích

Ještě méně pozornosti bylo věnováno transformacím oxidů železa v jiných než výše uvedených prostředích. Lze sem zařadit například atmosféry dusíku, oxidu uhličitého anebo prostředí vakua. Informace dostupné z literatury se týkají zejména stability modifikovaných oxidů železa (např. povrchovou modifikací, imobilizací v různých matricích, atd.) v inertních podmínkách.[107,108] Obecně lze říci, že jejich stabilita se modifikací zvyšuje. Existují nicméně i studie zaměřené na stabilitu oxidů ve vakuu. Například mechanismus transformace Fe_3O_4 ve vakuu byl popsán jako dvoukrokový a zahrnuje nejprve transformaci na maghemit a následně na hematit (tj. $Fe_3O_4 \rightarrow \gamma\text{-}Fe_2O_3 \rightarrow \alpha\text{-}Fe_2O_3$).[109] Transformace ve vakuu byla studována také pro nanočástice oxidu železa se slupkou tvořenou SiO_2,[110] nicméně pozorovaný redukční mechanismus končící až u α-Fe je přisuzován reakci nanočástic s uhlíkovou folií reakční cely. Celkově jsou ale dostupné informace velmi omezené a nelze proto uvést kompletní přehled jako v předchozích případech.

1.1.3. Stechiometrie v systému magnetit/maghemit

Stechiometrie

Stechiometrie (x) je v systémech magnetit-maghemit definována jako poměr iontů železa $x = Fe^{2+}/Fe^{3+}$, tzn. že pro ideální stechiometrický magnetit platí, že $x = 0{,}5$, zatímco pro maghemit je $x = 0$ (magnetit, jehož stechiometrie je v rozsahu od 0 do 0,5, je označován jako nestechiometrický).[111] Ačkoliv magnetit v ideálním případě obsahuje ionty Fe^{2+} a Fe^{3+} v poměru 1 : 2, v reálných systémech dochází často k odchylkám od této hodnoty a množství iontů Fe^{2+} je menší než v ideálním případě. To může být způsobeno následujícími faktory:

(i) částečnou oxidací iontů Fe^{2+} na Fe^{3+} za současného vzniku adekvátního počtu vakancí;[74,112,113]

(ii) substitucemi iontů Fe^{2+} ionty jiných prvků (např. Zn, Mn, Al) se srovnatelným iontovým poloměrem.[1,13,15,114,115]

Stechiometrie je také nepřímo ovlivněna velikostí částic, a to vlivem spontánní oxidace iontů Fe^{2+} na Fe^{3+} v povrchových vrstvách částic, která se projevuje zejména u velmi malých nanočástic o rozměrech pod 15 nm.[113,116,117]

Vliv stechiometrie na fyzikálně-chemické vlastnosti

Stechiometrie magnetitu má významný vliv na jeho fyzikální a chemické vlastnosti. Dokáže například ovlivnit morfologii a velikost nanočástic nestechiometrických magnetitů připravených koprecipitací v zásaditém prostředí (stechiometrie iontů Fe^{2+} a Fe^{3+} v roztoku zůstává zachována i ve vzniklých nestechiometrických magnetitech).[118] Dalším příkladem je ovlivnění elektrických vlastností. Výrazné snížení teploty Verweyova přechodu nebo jeho úplné vymizení bylo pozorováno již při mírné nestechiometrii magnetitu.[119-121] Ze strukturního a magnetického pohledu ovlivňuje stechiometrie velikost mřížkového parametru a saturační magnetizaci, jejichž hodnoty se pohybují mezi hodnotami pro magnetit a maghemit.[18] Při praktickém použití nestechiometrických magnetitů byl pozorován vliv stechiometrie na mechanismus a kinetiku odbourání anorganických i organických polutantů.[112,122,123] Ve všech příkladech výše je ale nezbytné zohlednit možnost současného ovlivnění uvedených vlastností nanočásticovým charakterem materiálů, popřípadě kationtovými substitucemi.

Možnosti stanovení stechiometrie

Stechiometrii systému magnetit-maghemit lze zkoumat z různých úhlů pohledu více experimentálními technikami. Mezi nejvyužívanější z nich patří ^{57}Fe Mössbauerova spektroskopie,[85,111,112,118,124,125] rentgenová (RTG) prášková difrakce (XRD)[85,111,124,125] a selektivní rozpouštění.[111,112,118,123] Určitou informaci o stechiometrii mohou přinést také další metody, mezi něž patří například infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR),[126] RTG magnetický cirkulární dichroismus[127] nebo RTG absorpční a emisní spektroskopie.[128] Pro kvalitní a přesné zhodnocení stechiometrie je nicméně nezbytné netvořit závěry na základě výsledků pouze jedné experimentální techniky, ale vždy využít jejich kombinaci. Dále budou i s ohledem na prezentované výsledky v této práci uvedeny možnosti stanovení stechiometrie pomocí XRD, magnetických měření a Mössbauerovy spektroskopie.

Izostrukturní charakter magnetitu a maghemitu způsobuje, že jejich difrakční záznamy jsou prakticky totožné. Jediným rozdílem jsou difrakce, které vznikají v případě alespoň částečného uspořádávání vakancí v maghemitu.[126] Na hodnotu stechiometrie nicméně ukazuje mřížkový parametr, přičemž mezi jeho velikostí a stechiometrií existuje přibližně lineární závislost.[111] Zde je ale třeba značná

obezřetnost, protože obdobně byla pozorována lineární závislost velikosti mřížkového parametru na množství substituujících iontů.[15,114] Navíc je velikost mřížkového parametru ovlivněna také krystalinitou materiálu a v případě výrazně nanokrystalických částic může být stanovení stechiometrie velmi obtížné.

Magnetická měření mohou přinést informaci o stechiometrii prostřednictvím změny magnetických vlastností (tj. saturační magnetizace a přítomnosti/absence Verweyova přechodu). Saturační magnetizace se bude v nestechiometrických magnetitech pohybovat mezi hodnotami ideálního magnetitu a maghemitu, tzn. že s narůstající nestechiometrií se bude snižovat.[18] Teplota Verweyova přechodu je mimo velikosti částic a přítomnosti kationtových substitucí závislá právě na stechiometrii. Již malá odchylka od ideálního stavu způsobuje výrazné snížení teploty přechodu a významnější nestechiometrie má za následek její posun pod hodnotu –268,95 °C (4,2 K).[119,120]

Vedle jiných experimentálních technik, které jsou schopné zhodnotit stechiometrii, dokáže Mössbauerova spektroskopie na jádrech ^{57}Fe také kvantifikovat obsazení atomů Fe v tetraedrických a oktaedrických pozicích a navíc určit jejich valenční stav. Vzhledem k již zmíněnému jevu elektronového přeskoku, jehož charakteristický čas je srovnatelný s charakteristickým časem měření Mössbauerovy spektroskopie, je spektrum magnetitu měřené při teplotách nad Verweyovým přechodem tvořeno dvěma sextety:[124,129] (i) sextetem reprezentujícím Fe^{3+} ionty v tetraedrických pozicích; a (ii) sextetem s efektivní valencí 2,5+ pocházejícím od iontů Fe^{2+} a Fe^{3+} v oktaedrických pozicích. U nestechiometrických magnetitů je situace ale komplikovanější a v literatuře lze nalézt několik modelů fitování Mössbauerovských spekter:[111]

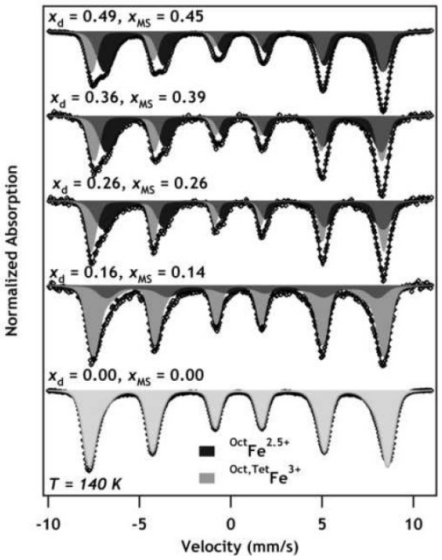
(i) model reprezentující směs magnetitu a maghemitu,[124] v němž jsou spektrální komponenty magnetitu a maghemitu fitovány nezávisle;

(ii) model předpokládající delokalizaci valenčních elektronů, které jsou sdíleny okolními atomy Fe; oktaedrický sextet potom reprezentuje atomy železa se smíšenou valencí Fe^{z+}, kde $2{,}5 \leq z \leq 3$;

(iii) model párové lokalizace elektronů,[111,112,125] v němž ionty Fe^{2+}a Fe^{3+} v oktaedrických pozicích tvoří páry (ve spektru jsou potom reprezentovány sextetem s efektivní valencí $Fe^{2,5+}$); zbývající ionty Fe^{3+} v oktaedrických pozicích se nepodílejí na jevu elektronového přeskoku a v Mössbauerovském spektru se bez přítomnosti vnějšího magnetického pole projevují dalším sextetem s hyperjemnými parametry velmi blízkými sextetu reprezentujícímu $^{tet}Fe^{3+}$ (tzn. že $^{tet}Fe^{3+}$ a zbývající $^{okt}Fe^{3+}$ jsou fitovány jako jedna komponenta;

viz Obr. 1.1.3.1); v tomto modelu lze potom kvantifikovat stechiometrii x_m (stechiometrie stanovená pomocí Mössbauerovy spektroskopie) jako:[111,112]

$$x_m = \frac{1/2\ {}^{\text{okt}}\text{Fe}^{2,5+}}{1/2\ {}^{\text{okt}}\text{Fe}^{2,5+} + {}^{\text{tet}}\text{Fe}^{3+}}$$



Obr. 1.1.3.1. Mössbauerovská spektra magnetitů s různou mírou stechiometrie měřená při teplotě –133,15 °C (140 K) fitovaná s použitím modelu párové lokalizace elektronů. Převzato z.[111]

1.2. (nano)Částice nulamocného železa

Částice nulamocného (elementárního, kovového) železa (ZVI, z anglického termínu zero-valent iron) jsou, jak už napovídá jejich název, tvořeny hlavně atomy železa v nulamocném stavu. V dalších částech této kapitoly budou s ohledem na obsah této práce představeny různé metody přípravy zejména nanočástic nulamocného železa (nZVI), možnosti jejich charakterizace, jejich vlastnosti, modifikace a praktické využití zejména v environmentálních aplikacích.

1.2.1. Metody přípravy

Obecně existují tři základní přístupy k přípravě nanomateriálů zahrnující:[130]

(i) tzv. top-down metody;

(ii) tzv. bottom-up metody;

(iii) tzv. přípravu v pevné fázi (z anglického „solid-state“).

Všechny tři uvedené přístupy lze využít také při výrobě nZVI, značná část konkrétních způsobů přípravy má ovšem svá úskalí, a proto není jejich praktické použití příliš časté. V následující části budou jednotlivé přístupy využitelné k přípravě nZVI stručně představeny.

Top-down metody

Zjednodušeně lze říci, že tyto metody jsou založeny na zmenšování rozměrů částic v průběhu procesu přípravy. Jako prekurzory mohou být použity materiály tvořené většími částicemi (např. mikročásticemi) nebo granulemi.[131] Ty jsou potom vhodnými fyzikálně-chemickými procesy zahrnujícími mletí,[132-134] leptání[135,136] nebo sonochemicky indukovaný rozklad[137-139] zmenšovány až do rozměrů v řádech jednotek a desítek nanometrů.[131] Ačkoliv využití například mletí nabízí levný způsob přípravy nZVI, který lze navíc relativně snadno převést do většího objemu (tzv. up-scale), samotný proces přípravy je časově náročný (mletí obvykle trvá desítky hodin nebo i dny).[133,134] Proto nejsou tyto metody v současnosti využívány pro přípravu nZVI ve větších objemech, které jsou nezbytné pro reálné aplikace.

Bottom-up metody

Metody na principu bottom-up jsou založeny na přípravě nanočástic, které vznikají z malých strukturních jednotek (obvykle atomů nebo molekul). Lze sem zařadit

například elektrodepozici,[140,141] kondenzaci v inertním plynu,[142-144] chemickou kondenzaci z plynné fáze,[145,146] nebo mikroemulzní metody.[147,148] Jejich typickým a nejčastěji využívaným zástupcem jsou ale roztokové chemické reakce, při nichž dochází k redukci iontů železa z rozpuštěných železnatých nebo železitých solí za vzniku nanočástic elementárního železa. Jako redukční činidlo se obvykle využívá borohydrid sodný nebo draselný (z toho vzniklo označení Fe^{BH}).[149-151]

Tato metoda přípravy je relativně jednoduchá[131] a umožňuje částečně řídit fyzikálně-chemické vlastnosti připravených částic a zároveň je povrchově modifikovat během nebo ihned po ukončení přípravy.[152-155] Na druhou stranu její praktické využití při přípravě nZVI pro reálné aplikace není vhodné kvůli produkci velkého množství vodíku, vysoké ceně borohydridu a obsahu toxického bóru v připravených nanočásticích.[150,156,157] I přesto však bylo této metody využito při některých pilotních aplikacích nZVI.[158] S cílem eliminovat přítomnost bóru v částicích nZVI byla testována také další redukční činidla, která zahrnují extrakty pocházející z různých rostlin (např. extrakty z čajových lístků, listů eukalyptu, slupek z mandarinek, pomerančů nebo hroznového vína).[159-163] Zatímco v některých studiích[163,164] zůstává tvrzení, že připravený materiál je opravdu Fe^0, nedostatečně podložené vhodnou fyzikálně-chemickou charakterizací, jiné uvádějí, že namísto redukce Fe^{3+} na Fe^0 dochází spíše ke vzniku Fe-polyfenolových komplexů.[165,166]

Metody přípravy v pevné fázi

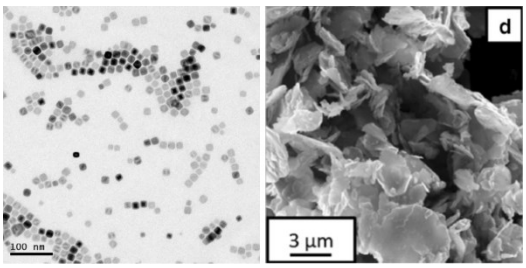
Metody přípravy nZVI v pevné fázi mohou zahrnovat termicky indukovaný rozklad nebo redukci vhodných železo obsahujících prekurzorů. Typickým příkladem prekurzoru pro termicky indukovaný rozklad je pentakarbonyl železa ($Fe(CO)_5$).[167-169] Nevýhodou této přípravy je ovšem toxicita a nestabilita pentakarbonylu a značná produkce oxidu uhelnatého.[169,170] Častěji než rozklad je ale využívána redukce železo obsahujících prekurzorů za zvýšené teploty. Jako redukčního činidla lze využít například oxid uhelnatý,[98,106] nicméně nejčastěji využívaný je vodík (pro takto připravené nZVI se v literatuře často vyskytuje označení Fe^{H2}).[98,149,171-173] Tento způsob přípravy nZVI je využíván i v komerční sféře.[174] Jako první dostupné se na trhu objevilo nZVI s komerčním názvem RNIP (z originálu reactive nanoscale iron particles) dodávané firmou Toda Kogyo Corp. (v současnosti již není produkt na trhu k dispozici).[149,157,175] To bylo následně nahrazeno různými produkty nZVI vyráběnými firmou NANO IRON.[176-178] Jako prekurzory mohou být použity různé formy oxidů

nebo oxyhydroxidů železa, například hematit,[149,172] amorfní oxid železitý,[105] ferihydrit[171,179] nebo goethit.[149,180-182]

1.2.2. Charakterizace nZVI

Pro praktické použití nZVI (obzvláště v environmentálních aplikacích) je důležité znát nejen jejich velikost, morfologii a fázové složení, ale také další fyzikálně-chemické charakteristiky zahrnující například obsah Fe^0, specifickou plochu povrchu (SSA), chemické složení povrchu částic nebo sedimentační vlastnosti. Při praktických aplikacích je potom nezbytné posuzovat vhodnost zvoleného nZVI vždy jednotlivě v závislosti na konkrétních požadavcích. Využití kombinace experimentálních technik pro získání komplexních informací je proto zcela nezbytné. Dále budou v krátkosti přestaveny nejvýznamnější charakteristiky částic nZVI a způsoby jejich stanovení.

Mezi nejzákladnější z nich patří velikost částic, jejich morfologie a SSA. Zaznamenat je lze skenovacími a transmisními elektronovými mikroskopy a měřením SSA pomocí BET izotermy. Aby bylo vůbec možné označit částici za nanočástici, její rozměry by měly být v rozsahu 1 až 100 nm.[183] nZVI připravené výše uvedenými metodami tuto podmínku obvykle splňují, přičemž jejich typická velikost se pohybuje mezi 10 a 100 nm (v omezeném množství se mohou samozřejmě vyskytovat i částice větší).[184] Zároveň lze říci, že částice této velikosti mají SSA většinou v rozsahu 10 až 50 m^2/g.[184] Nicméně plocha povrchu stejně jako velikost a tvar částic jsou významně ovlivněny metodou přípravy.[185] Zatímco částice připravené borohydridovou cestou jsou sférického tvaru,[186,187] nZVI připravené termickou redukcí oxidů nebo oxyhydroxidů železa pomocí vodíku si obvykle zachovávají morfologické vlastnosti prekurzoru (pokud není použita příliš vysoká teplota) a jeho volbou lze ovlivnit velikost a tvar připravených částic.[174] Byly zaznamenány také metody přípravy nZVI vedoucí k nanočásticím s unikátními morfologiemi, tvořené například krychlemi[188] nebo vločkami (Obr. 1.2.2.1).[134]



Obr. 1.2.2.1. Částice nZVI s (vlevo) krychlovou a (vpravo) vločkovitou morfologií. Převzato z.[134,188]

Z pohledu redukční kapacity má značný význam znalost fázového složení částic a celkového obsahu Fe^0 v nZVI. I v tomto případě platí, že jak fázové složení, tak i obsah Fe^0 jsou závislé na metodě přípravy.[184,185] Ke stanovení uvedených vlastností lze využít více experimentálních technik, z nichž nejvyužívanější jsou XRD, Mössbauerova spektroskopie a selektivní rozpouštění.[174] Vždy, když to situace umožní, je ale vhodné využít jejich kombinaci, protože každá z metod poskytuje informace o fázovém složení a/nebo obsahu Fe^0 vůči celkovému Fe z jiného pohledu. Pomocí XRD lze identifikovat krystalické fáze a také je velmi přesně kvantifikovat.[189] Není ale vhodná pro některé typy nZVI, které byly označeny za amorfní Fe^0 (připravené např. pomocí redukce borohydridem nebo extrakty z různých rostlin).[160,162,175,190] Jako obtížná se jeví také analýza u různě modifikovaných částic (např. stabilizovaných tenkou organickou nebo anorganickou slupkou, která nemusí být dostatečně krystalická pro detekci pomocí XRD).[191-193] Naproti tomu Mössbauerova spektroskopie na jádrech ^{57}Fe je metoda, která je selektivně citlivá pouze na atomy železa.[194] Dokáže tedy identifikovat železo obsahující fáze v krystalické i amorfní formě a kvantifikovat jejich relativní zastoupení.[152,195,196] Na druhou stranu ale nepřináší žádnou informaci o fázích neobsahujících železo. Metoda selektivního rozpouštění představuje jednoduchý a rychlý způsob kvantifikace Fe^0 vůči celkovému Fe.[157,174,197] Na rozdíl od Mössbauerovy spektroskopie a XRD lze provést měření i ve značně omezených podmínkách a není k tomu třeba speciálního přístrojového vybavení. Lze ji také efektivně využít na sledování změn obsahu Fe^0 při stárnutí nZVI.[175] Existují samozřejmě i další techniky citlivé na fázové složení a obsah Fe^0, mezi něž patří například RTG fotoelektronová spektroskopie (XPS) a RTG absorpční spektroskopie (XAS). Jejich využití ke kvantifikaci Fe^0 ovšem není vhodné vzhledem k faktu, že poskytují pouze lokální informaci (např. citlivost XPS je omezena hloubkou přibližně 10 nm) a/nebo k jejich realizaci je třeba synchrotron.[174,187,198,199]

Dalším důležitým parametrem, který ovlivňuje jak reaktivitu, tak i agregační a sedimentační vlastnosti, je chemické složení povrchu částic. Obecně mohou být částice buď nemodifikované, nebo různými způsoby modifikované, nejčastěji povrchově (detailně viz kapitola 1.2.4). Relativně jednoduchou metodou pro stanovení prvkového složení povrchových vrstev je energiově dispersní spektroskopie (EDS), která při využití mapování umožňuje zobrazit rozložení prvků v částicích.[200,201] Sofistikovanější přístup nabízí XPS, jejíž využití je v tomto případě naopak velice vhodné, právě díky selektivní povrchové citlivosti a schopnosti určit nejen prvkové

složení a oxidační stavy atomů, ale také jejich lokální chemické okolí.[198] Nevýhodou ovšem je, že analýza probíhá v ultravysokém vakuu a tudíž je nezbytné měřit suchý vzorek. Při využití iontového odprašování lze tuto metodu použít také ke stanovení tloušťky povrchové slupky.[198] Další metodou, která může poskytnout detailní informace o oxidačních stavech Fe a jejich okolích je XAS.[187,202,203] Oproti XPS je její výhodou možnost provedení analýzy materiálu v prakticky libovolném prostředí (zahrnuje také možnost analyzovat suspenze),[198] nevýhodou je ale už zmíněný zdroj záření v podobě synchrotronu.

Poslední z charakteristik nZVI, která bude v rámci této kapitoly představena, jsou sedimentační vlastnosti. Rychlost sedimentace částic nZVI, respektive jejich koloidní stabilita, jsou významnými parametry, které při reálných aplikacích ovlivňují migrační vlastnosti částic nZVI v horninovém prostředí.[184] Tyto parametry jsou významně závislé na povrchovém chemismu částic, jejich koncentraci, distribuci jejich velikosti a jejich tendenci k agregaci.[204,205] Pro zhodnocení distribuce velikosti částic a agregačních vlastností je nejčastěji využívaná metoda dynamického rozptylu světla (DLS), ovšem lze využít také například akustické spektroskopie.[154,198,204-206] DLS je však metodou, která není příliš vhodná pro polydisperzní systémy.[207] To je způsobeno její citlivostí vůči velkým částicím, které rozptylují mnohem více světla než malé částice, mohou rychle sedimentovat a tím ovlivnit výsledky probíhající analýzy.[198] Tato metoda navíc nerozlišuje mezi aglomeráty a jednotlivými částicemi. Naproti tomu metoda akustické spektroskopie je v porovnání s DLS spolehlivější a přesnější.[206]

1.2.3. Vlastnosti nZVI

Zatímco v předchozí kapitole byly představeny základní vlastnosti nZVI z pohledu fyzikálně-chemické charakterizace a experimentálních metod, které jsou pro ni využívány, tato kapitola přináší přehled vlastností týkajících se chování nZVI.

První takovou zde uvedenou vlastností je stabilita částic nZVI na vzduchu a ve vodném prostředí. Je všeobecně známo, že vystavení kovového železa oxidačním podmínkám (tj. i okolní atmosféře) způsobuje i při pokojové teplotě jeho rychlou povrchovou oxidaci.[208,209] Rychlost takové oxidace záleží zejména na teplotě a ploše, na níž k ní dochází. Proto s klesajícím rozměrem částic (a tím narůstající plochou povrchu) dochází ke zrychlování oxidace a nanočástice ZVI tudíž oxidují rychleji než mikročástice.[210,211] Oxidace je v případě nanočástic dokonce tak prudká, že při kontaktu s atmosférickým kyslíkem dochází vlivem exotermického charakteru reakce

k rozžhavení materiálu (Obr. 1.2.3.1).[174,212-214] To výrazně zvyšuje technické i finanční nároky na skladování materiálu. Existuje ale několik způsobů, které umožňují oxidaci částic nZVI omezit nebo ji zcela eliminovat. Patří mezi ně: (i) skladování a transport v inertních podmínkách;[174,215] (ii) skladování a transport ve vodném prostředí, tj. v suspenzi (to ovšem výrazně zvětšuje objem skladovaného a transportovaného materiálu; v suspenzi zároveň dochází k postupné degradaci nZVI, což omezuje délku skladování na jednotky dnů);[157,175] a (iii) stabilizace částic nZVI vytvořením vhodné anorganické a/nebo organické slupky na povrchu částic (viz kap. 1.2.4).[174] Zde je vhodné zdůraznit, že tento problém se týká zejména nZVI připraveného redukcí v pevné fázi. Borohydridové nZVI je na vzduchu obvykle stabilní díky spontánnímu vytvoření obvykle 2 až 4 nm oxidické slupky během vysoušení.[216] Při vystavení nZVI částic kontaktu s vodou není reakce tak prudká jako na vzduchu, nicméně také dochází k jejich postupnému stárnutí, které se projevuje vytvořením slupky. Její charakter se potom odvíjí od přítomnosti kyslíku ve vodě. Zatímco v anaerobních podmínkách je slupka tvořena $FeOOH/Fe(OH)_2$,[176] v aerobním prostředí dochází ke vzniku γ-$FeOOH/Fe_xO_y$ slupky.[217]

Obr. 1.2.3.1. Prudká oxidace nZVI částic při kontaktu s atmosférickým kyslíkem.

Další vlastností nZVI částic je jejich tendence k agregaci.[205,218,219] Agregace částic má původ v přitažlivých magnetických a van der Waalsových interakcích.[205,220] Negativně ovlivňuje schopnost částic migrovat skrz horninové prostředí a způsobuje významné snížení plochy povrchu částic,[149,219,221] čímž omezuje efektivní prostor, na němž může docházet k redukci kontaminantu.[222,223] Je ovlivněna mnoha faktory, z nichž mezi nejvýznamnější patří koncentrace částic (přičemž s rostoucí koncentrací se zvětšuje tendence k agregaci),[198,222,224] vlastnosti povrhu částic (zahrnující povrchové

modifikace),[219,225] distribuce velikosti částic (u větších částic se více projevují magnetické interakce),[220] pH prostředí[198] nebo ζ-potenciál.[199,226]

Při praktickém využití nZVI v reálných aplikacích je jednou z klíčových vlastností schopnost částic migrovat skrz horninové prostředí. Migrační vlastnosti jsou potom ovlivněny jak parametry nZVI částic (agregace, koncentrace, velikost a modifikace povrchu částic), tak i prostředí.[218] Mezi významné parametry prostředí lze zařadit například množství a obsah rozpuštěných iontů, pH, množství rozpuštěného kyslíku, přítomnost přírodních organických látek nebo hydraulickou vodivost prostředí.[199,218,227] Ačkoliv agregace a adhese částic nZVI k částicím prostředí jsou primárními faktory ovlivňujícími pohyblivost nZVI v horninovém prostředí,[224,228] množství aplikovaného materiálu a porozita horninového prostředí mohou jejich transport pozitivně ovlivnit.[229] To může vést ke schopnosti částic migrovat až do vzdálenosti 5 m.[158,230-232]

Nezbytnou vlastností, kterou musí nZVI pro své praktické využití disponovat, je reaktivita. Ta je stejně jako všechny ostatní uvedené vlastnosti ovlivněna jak charakteristikami částic (např. SSA, obsahem Fe^0, chemickou čistotou, popřípadě cílenou dopací částic, povrchovými vlastnostmi, velikostí a morfologií, agregačními vlastnostmi, koncentrací),[233-236] tak i parametry prostředí, v němž k reakci dochází (např. pH, množství rozpuštěného kyslíku nebo dalších iontů).[235-238] Asi není úplným překvapením, že se zvětšující se plochou povrchu bude reaktivita narůstat,[236] a naopak, s klesajícím obsahem Fe^0 se bude vlivem snížené redukční kapacity zhoršovat.[157] Stejně tak parametry prostředí dokáží ovlivnit chemismus povrchu částic a tím způsobit výrazné změny v jejich reaktivitě.[238] Kromě těchto uvedených vlastností může hrát významnou roli také přítomnost mikroorganismů.[239] Byl prokázán synergický efekt nZVI částic například s bakteriemi rodu *Dehalococcoides* spp. při degradaci polychlorovaných uhlovodíků[240] nebo s bakteriemi *Alcaligenes eutrophus* při redukci nitrátů.[241]

Vzhledem k aplikacím nZVI částic do životního prostředí je jejich důležitou vlastností také toxicita vůči živým organismům. Zatímco značná pozornost byla věnována vlivu nZVI na sladkovodní a mořské organismy, jen málo studií bylo provedeno na půdních organismech.[242] Obecně platí, že se zvyšující se koncentrací nZVI roste také jejich toxicita.[218] Je ale nezbytné brát v úvahu i tendenci částic agregovat a sedimentovat, která se při vyšších koncentracích naopak projevuje snížením toxicity.[218] Zároveň platí, že koncentrace, při nichž se nZVI stávají toxické, se výrazně liší v závislosti na druhu organismu.[243] Významný vliv mají také přírodní organické

látky[244] nebo povrchová modifikace nZVI,[243] přičemž platí, že nemodifikované částice jsou nejtoxičtější.[243] Snížení toxicity bylo prokázáno u částic s organickou slupkou,[245,246] nejlepších výsledků ovšem bylo dosaženo při použití slupky anorganické, konkrétně oxidické.[220,243] Navíc byl zaznamenán vliv i samotné tloušťky oxidické slupky na toxicitu částic nZVI.[247]

Poslední zde představenou charakteristikou bude environmentální aspekt využití nZVI. nZVI je považováno za environmentálně přátelský materiál, který po reálné aplikaci do životního prostředí ať už samovolně stárnutím nebo vlivem kontaktu s polutantem postupně oxiduje a rozpouští se. Produkty těchto změn jsou v závislosti na podmínkách oxidy a/nebo oxyhydroxidy železa, které jsou netoxické a navíc se běžně vyskytují v přírodě.[131,248,249]

1.2.4. Modifikace nZVI

Jak bylo uvedeno v předchozí kapitole, nZVI mají také řadu vlastností, které limitují jejich praktické využití v reálných aplikacích. Většinu z nich lze ovšem efektivně ovlivnit různými způsoby modifikace, mezi něž patří modifikace povrchu částic vytvořením anorganické nebo organické slupky, dopování nZVI dalším (vzácným) kovem nebo zabudování částic na nebo do vhodné matrice. Vzhledem k prudkému rozvoji technologií na bázi nZVI během posledních dvou desítek let a množství studií, které se jimi zabývají, asi není úplným překvapením, že již vzniklo několik přehledových studií, které se zabývají právě různými způsoby modifikace nZVI.[130,170,199,250-252]

1.2.4.1. Povrchové modifikace

Anorganická slupka

První modifikace, které budou v rámci této kapitoly představeny, jsou modifikace anorganickou slupkou. Ta se používá zejména jako stabilizační, protože její vytvoření umožňuje částice skladovat nebo je transportovat za přístupu atmosférického kyslíku. Nevýhodou takto stabilizovaných částic je ovšem obvykle jejich snížená reaktivita, protože slupka tvoří bariéru mezi jádry částic tvořenými nulamocným železem a polutantem, čímž výrazně omezuje možnost transferu elektronů. Některé typy anorganických slupek ovšem tuto vlastnost nemají a mohou naopak reaktivitu částic zvyšovat. Postupně budou představeny následující typy anorganických slupek:

(i) oxidická slupka;
(ii) slupka tvořená hydroxidy kovů alkalických zemin;
(iii) sulfidická slupka.

Nejvyužívanějším způsobem anorganické stabilizace nZVI částic je vytvoření oxidické slupky. Dle Cabrera-Mottovy teorie oxidace kovů totiž na povrchu částic dochází i při pokojové teplotě k rychlému vytvoření tenké kompaktní slupky, která za daných podmínek částice stabilizuje, aniž by došlo k nárůstu teploty zapříčiňujícímu další růst slupky.[209] Vzhledem k exotermickému charakteru oxidačního procesu je v případě nanočásticových systémů proto pro její vznik klíčovým faktorem dostatečné omezení dostupného kyslíku. Pasivace oxidickou slupkou může být buď cílená, nebo spontánní. Typickým příkladem spontánního vytvoření slupky je prosté vysušení nZVI připraveného borohydridovou cestou. Částice mají následně tzv. "core-shell" strukturu, v níž je jádro tvořené nulamocným železem a slupka oxidy nebo oxyhydroxidy železa.[149,215,253] Toto spontánní vytvoření slupky je umožněno postupným vysycháním, které zabraňuje rychlé oxidaci celých částic.[215,216,254] Zatímco tloušťka slupky vytvořené cílenou pasivací se pohybuje obvykle v rozmezí 2 – 5 nm,[144,171] spontánně vytvořená slupka může dosahovat tloušťky až 25 nm.[215,216] Spontánně vytvořená slupka se navíc neformuje jen kolem jednotlivých částic, ale může vytvářet kompaktní obal celých jejich agregátů.[215] Cílené vytvoření oxidické slupky bylo představeno zejména na částicích nZVI připravených pomocí redukce borohydridem,[157,197,214] nicméně lze využít nZVI připravené také dalšími způsoby, například kondenzací z plynné fáze,[117,144,255] vakuovým rozprašováním[144] nebo termicky indukovanými procesy.[171,256] Ačkoliv je poslední uvedený způsob využíván při přípravě nZVI pro reálné aplikace, jeho použití k vytvoření slupky bylo doposud věnováno relativně málo pozornosti. Již bylo zmíněno, že pro úspěšnou pasivaci částic oxidickou slupkou je nezbytné dostatečné omezení přístupu kyslíku k částicím nZVI, toho lze při cíleném provedení pasivace dosáhnout například postupným připouštěním vzduchu,[157,171,214] použitím směsi plynů s definovaným obsahem kyslíku[255] nebo čistého kyslíku za sníženého tlaku.[117] Bylo také zaznamenáno využití inertních nebo pseudoinertních plynů (Ar, N_2 nebo CO_2).[197] V tomto případě je však pasivace zřejmě způsobena kontaminací použitých plynů kyslíkem. Charakter a fázové složení cíleně vytvořené slupky potom závisí jak na metodě přípravy nZVI, tak i na způsobu pasivace.[130] Může být tvořena buď amorfním

oxidem železitým nebo krystalickými formami oxidů, tj. wüstitem,[257] (ne)stechiometrickým magnetitem a/nebo maghemitem.[117,144,256]

Další možností, která ovšem není z praktických důvodů zmíněna ve výše uvedeném přehledu, je vytvoření slupky tvořené uhlíkem a/nebo karbidy železa.[155] Tento typ slupky by měl částicím zajišťovat stabilitu na vzduchu v kombinaci se sorpčními vlastnostmi uhlíku. Její vytvoření se ovšem ukázalo jako velmi obtížné, protože dříve, než dochází k deponaci uhlíku na povrch částic, probíhá v celém jejich objemu transformace elementárního železa na karbidy železa.[98,105]

Ačkoliv je oxidická slupka nejvyužívanější metodou pasivace částic, další typ modifikace, tj. slupka tvořená hydroxidy kovů alkalických zemin ($Mg(OH)_2$ nebo $Ca(OH)_2$),[258-260] přináší i jiné výhody. Jednou z nich je značné omezení magnetických interakcí mezi částicemi, což vede k výraznému potlačení jejich agregace a sedimentace a zlepšení migračních vlastností.[258] Slupka zároveň omezuje oxidaci Fe^0 ve vodném prostředí i na vzduchu.[258,259] Další výhodou hydroxidové slupky může být její postupné samovolné rozpuštění ve vodě, což umožňuje opětovné využití redukčního potenciálu Fe^0.[258-260] Navíc lze množstvím hydroxidu tvořícího slupku kontrolovat reaktivitu částic díky jeho postupnému rozpouštění.[258] Poslední zde uvedenou výhodou je výrazná změna pH prostředí do zásaditých hodnot.[260] Obecně platí, že schopnost nZVI redukovat polutanty s narůstajícím pH klesá,[175] nicméně se může začít projevovat také synergie redukčních vlastností a koprecipitace polutantů do jejich netoxických sloučenin.[261]

Poslední zde představenou anorganickou modifikací povrchu je sulfidická slupka. Její využití je relativně novou záležitostí, protože ačkoliv první zmínka o sulfidaci železa v literatuře pochází z roku 2006,[262] více pozornosti jí bylo věnováno teprve v posledních letech. Toto téma se ale rychle stalo velice populární, protože v současnosti lze nalézt již několik desítek vědeckých prací zabývajících se sulfidací nZVI. Sulfidická slupka představuje výhodu hned ve dvou směrech: (i) je zodpovědná za selektivní reaktivitu nZVI, protože omezuje jejich korozi ve vodném prostředí, čímž zároveň zachovává více Fe^0 pro reakci s polutanty;[251] a (ii) zvyšuje rychlost degradačních procesů, například dechloraci polychlorovaných uhlovodíků, degradaci chromanů, barviv a hexabromocyklododekanu.[251,263-266] Existuje více způsobů, jak je možné sulfidaci provést.[251] Mezi nejčastější z nich patří využití dithioničitanu[267,268] nebo sulfidu.[269,270] Lze ale použít také sulfát,[271] thiosulfát,[272] oxid siřičitý,[273] thioacetamid[274] nebo elementární síru.[275]

Organická slupka

Další možností modifikace povrchu nZVI je vytvoření organické slupky. Ta může mít v závislosti na jejím složení jak stabilizační, tak i aktivační charakter.[276] Při pokrytí povrchu částic organickým surfaktantem dochází k nárůstu odpudivých sil mezi částicemi způsobených elektrostatickým a osmotickým odpuzováním, což vede ke značnému potlačení jejich agregace a sedimentace, zvyšuje jejich efektivitu a kinetiku při odbourání polutantů a umožňuje částicím lépe migrovat.[277,278] Organická slupka může také sloužit jako zdroj uhlíku pro mikroorganismy při kombinované bio-nZVI remediaci.[277,279,280] Využití různých typů přírodních i syntetických surfaktantů a makromolekul se stalo předmětem mnoha studií zaměřených na zlepšení vlastností nZVI.[199,277] Testovány byly modifikace provedené například pomocí karboxymethylcelulózy,[151,204,281-284] polyakrylové kyseliny,[281,284-286] polyakryl-amidu,[281,287] polyaspartátu,[204,220] polystyrensulfonátu,[204,281] polyvinylpyrolidonu,[288] tribloku kopolymerů,[289-291] polymethylmetakrylátu,[151] Tween 80,[173,292] Tween 20,[223] škrobu,[192,293,294] chitosanu,[295,296] guarové a xantanové gumy,[219,297-302] aspartamu[303] nebo huminové kyseliny.[304,305]

Vliv slupky na stabilitu a reaktivitu nZVI

Vytvoření anorganické nebo organické slupky na povrchu částic nZVI slouží ke zlepšení jejich vlastností. Organická slupka obvykle snižuje tendenci částic agregovat, čímž zlepšuje jejich mobilitu v reálném prostředí, a v závislosti na vlastnostech použitého modifikátoru může způsobovat jak zvýšení, tak i snížení reaktivity.[276,277] Využívá se ovšem prakticky výhradně pro nZVI nacházející se v suspenzi. Naproti tomu modifikaci anorganickou slupkou lze provést v závislosti na typu slupky jak v suchém, tak i mokrém stavu. Sulfidická slupka například zajišťuje nZVI selektivní reaktivitu tím, že značně omezuje korozi ve vodném prostředí.[251] Navíc také zajišťuje rychlejší odbourání polutantů.[251] Slupky tvořené hydroxidy kovů alkalických zemin slouží ke zlepšení mobility a jejich rozpuštěním ve vodě dochází ke změně fyzikálně-chemických parametrů prostředí (to může vést ke snížení reaktivity vlivem změny pH, ale také k synergickému efektu redukce a precipitace iontů polutantu).[261]

Ačkoli je oxidická slupka nejpoužívanějším způsobem modifikace, její pasivační charakter se projevuje také negativním vlivem na reaktivitu. To je způsobeno omezením možnosti elektronového transferu mezi jádrem částic nZVI a polutantem, což má za

následek dílčí deaktivaci částic.[157,186,256,306-308] To je z pohledu reálných aplikací nZVI nežádoucí projev stabilizace, který lze ale opětovným narušením nebo eliminací slupky několika způsoby odstranit a obnovit tak původní reaktivitu částic. První možností je využití ultrazvuku pro lepší dispergaci částic a narušení slupky vlivem jejího popraskání.[309,310] Tato metoda je ale pro použití při reálných aplikacích nepraktická kvůli náročnosti technického provedení. Další možností, která je naopak vhodná pro použití v reálných aplikacích, je chemická aktivace částic spočívající v narušení/rozpuštění slupky ve vodném prostředí. Její studium započalo díky pozorování přechodného zvýšení reaktivity pasivovaných částic nZVI po jednom až dvou dnech po aplikaci.[189,311] V současnosti již bylo prokázáno, že k aktivaci částic způsobené rozrušením slupky, což se projevuje opětovným zvýšením reaktivity, dochází v silně koncentrované suspenzi.[212]

1.2.4.2. Bimetalické částice

Vedle výše zmíněných povrchových modifikací lze nZVI částice modifikovat také dopací dalšími, obvykle vzácnými kovy (např. Ag, Pd, Pt, Ni, Cu).[201,312-315] Již jejich malé množství totiž dokáže zabránit pasivaci částic a zároveň katalyzovat elektronový transfer, čímž dochází k výraznému zlepšení jejich reaktivity, například vůči polychlorovaným uhlovodíkům.[157,185,314,316] Na druhou stranu, železo a přidaný vzácný kov se mohou chovat jako galvanický článek, což způsobuje rychlejší stárnutí materiálu oproti běžným nZVI.[317] Ačkoliv se dopace vzácnými kovy (Pd, Pt) pohybují obvykle v řádech setin nebo desetin hm.%,[318-320] byly zaznamenány i experimenty s výrazně vyššími koncentracemi (až 1,5 hm.%).[201] Využití takto připravených materiálů je ale v praxi značně omezené kvůli jejich vysoké pořizovací ceně. I přesto ale byly bimetalické částice použity při reálné aplikaci na lokalitě.[158] Bimetalické částice tvořené železem a méně vzácnými kovy (Ni, Cu) bývají připraveny s vyššími koncentracemi dopantů dosahujícími jednotek nebo dokonce desítek hm.%.[316,321,322] Nicméně ačkoliv se tyto materiály ukázaly jako efektivní pro odbourání různých polutantů, jejich využití pro praktické aplikace je nevhodné také vzhledem k jejich možnému negativnímu vlivu na životní prostředí.[157,323] Bimetalické částice Fe-Ag mají navíc kromě redukčních vlastností také antimikrobiální účinky.[312]

1.2.4.3. Kompozitní materiály

Další možností modifikace nZVI jsou kompozitní materiály. Vzhledem k jejich charakteru jsou ovšem spíše než na čištění podzemních vod vhodné na vody povrchové a odpadní. Jejich výhoda spočívá nejen v zamezení tendence částic k agregaci,[233] ale také v kombinaci redukčních vlastností nZVI a specifických vlastností matrice. Nejčastěji se v tomto případě jedná o sorpční vlastnosti zajištěné porézností matrice nebo obecně velkou plochou povrchu, které umožňují rychlou imobilizaci polutantu a jeho následnou redukci železem. Typickými zástupci těchto kompozitních materiálů jsou nZVI s uhlíkem. Jako matrice mohou sloužit třeba aktivní uhlí[324-327] nebo biochar.[328-333] Dalšími zástupci jsou například kompozitní materiály na bázi nZVI částic imobilizovaných na porézní křemíkové matrici,[334-336] na matrici tvořené zeolity,[337] jílovými minerály,[252] například kaolinitem,[338,339] montmorillonitem,[340] nebo z nich tvořenými horninami, například bentonitem.[341,342] Další možností, jak může matrice ovlivnit degradaci polutantů, je kromě sorpčních vlastností také změna fyzikálně-chemických parametrů prostředí (pH, oxidačně-redukční potenciál (ORP)). To může vést k synergickému efektu nejen sorpčních a redukčních vlastností matrice a nZVI, ale také navíc k chemické precipitaci polutantů do jejich netoxických forem.[261] Jako matrice lze v tomto případě využít oxidů kovů alkalických zemin (které při kontaktu s vodou reagují za vzniku jejich hydroxidů), například CaO,[343] nebo přímo hydroxidů kovů alkalických zemin, například $Mg(OH)_2$,[261] nebo podvojných hydroxidů.[344]

1.2.5. Využití (n)ZVI

Počátky technologií zaměřených na reduktivní odbourání polutantů pomocí částic elementárního železa jsou datovány na začátek 90. let.[345] V té době se nejednalo o železo ve formě nanočástic, s jejichž využíváním se začalo až o několik let později, ale o mikročástice, špony nebo granulované železo. Potenciál ZVI se brzy stal předmětem více studií, což vyústilo v jejich praktické využití k in situ degradaci kontaminantů v permeabilních reaktivních bariérách (PRB),[271,346,347] kterých začalo brzy rychle přibývat.[131]

Mezi první laboratorní studie, v nichž byly použity nanočástice ZVI, potom patřily experimenty zaměřené na dechloraci trichloretylenu a polychlorovaných bifenylů.[155] Množství studií zaměřených na využití nZVI pro degradaci kontaminantů velmi rychle narůstalo a v současnosti je seznam látek, k jejichž odbourání/degradaci lze využít

nZVI, velmi obsáhlý a zahrnuje například těžké kovy, dusičnany, chemické bojové látky, polychlorované uhlovodíky, pesticidy, organická barviva, některé druhy antibiotik, kontrastní látky a viry.[131,172,233,256,348-352] Zároveň byly publikovány rozsáhlé studie zabývající se mechanismy odbourání většiny kontaminantů, např.[131,256,349]

nZVI mohou být stejně jako mikročástice nebo špony použity jako statická náplň PRB. Jejich výhodou je ale jejich malý rozměr, díky němuž mohou být také aplikovány pod tlakem nebo pouze vlivem gravitace jako suspenze přímo k ohniskům kontaminace, kde následně migrují spolu s tekoucí vodou.[131] Mezi první takové aplikace patřilo použití bimetalických částic Fe-Pd.[158] Při dalších aplikacích různě modifikovaných částic bylo použito nZVI modifikované například karboxymethylcelulózou[283] nebo surfaktantem Tween 80.[173] V současnosti je využití nZVI (včetně různých modifikací) již zavedenou technologií, která byla aplikována na mnoha lokalitách k odbourání celého spektra kontaminantů.[353,354]

2. Experimentální část

Tato kapitola se věnuje experimentálním technikám, chemikáliím a plynům, které byly použity ve studiích obsažených v disertační práci. Zejména je zde představena vysokoteplotní XRD (VT-XRD), která umožňuje in situ monitorovat termicky indukované transformační procesy v pevné fázi, a proto tvoří významnou část této práce. Jsou zde uvedeny také experimentální podmínky VT-XRD společné pro všechny prezentované experimenty. Odchylky od těchto podmínek jsou potom uvedeny přímo v experimentální části odpovídající kapitoly výsledků. Dále je zde uveden přehled experimentálních technik, které byly využity při studiu vstupních nebo připravených materiálů. Na závěr kapitoly jsou potom shrnuty veškeré chemikálie a plyny, které byly použity v prezentovaných studiích a jsou relevantní vzhledem k obsahu této práce.

2.1. Využití XRD pro studium termicky indukovaných transformací

XRD je experimentální metodou s tradicí dlouhou více než 100 let. V průběhu této doby se možnosti jejího praktického využití rozšiřovaly a v současnosti ji lze použít nejen k rutinním charakterizacím a kontrole strukturních vlastností a fázového složení, ale také k řadě speciálních aplikací. Jednou z nich je také VT-XRD. VT-XRD nabízí možnost sledování termicky indukovaných transformačních procesů v reálném čase (tzv. in situ) při různých podmínkách (složení okolní atmosféry, její tlak, způsob předání tepla, množství transformovaného materiálu, atd.). Nespornou výhodnou této metody je navíc relativně rychlé načítání dat (v porovnání s jinými experimentálními metodami), umožňující sledovat průběh i relativně rychlých transformací.

Experimentální uspořádání

Veškeré experimenty VT-XRD prezentované v této práci byly provedeny s využitím difraktometru X`Pert Pro operujícím v Bragg-Brentanově parafokusující geometrii (viz kapitola 2.2), k němuž byla připojena reakční komora XRK900 (Anton Paar) umožňující měření XRD v rozsahu teplot 25 až 900 °C v atmosférách různých plynů až do tlaku 10 bar. Držák na práškové vzorky je umístěn uprostřed reakční komory tak, aby byl zajištěn rovnoměrný ohřev sáláním (Obr. 2.1.1); tzn. že nedochází k přímému kontaktu materiálu s topným tělesem, které je umístěno na vnitřní straně pláště nebo přímo v plášti reakční komory. Takový způsob ohřevu je pro materiál šetrnější

s ohledem na homogenitu podmínek v celém jeho objemu než přímý ohřev na platinové pásce (při ohřevu na platinové pásce dochází ke vzniku výrazného teplotního gradientu uvnitř materiálu). Navíc se také ukazuje, že v případě termicky indukované přípravy materiálu lze při použití tohoto způsobu ohřevu snadněji optimalizovat podmínky při přenosu technologie z laboratorního (tj. malého) do většího měřítka.

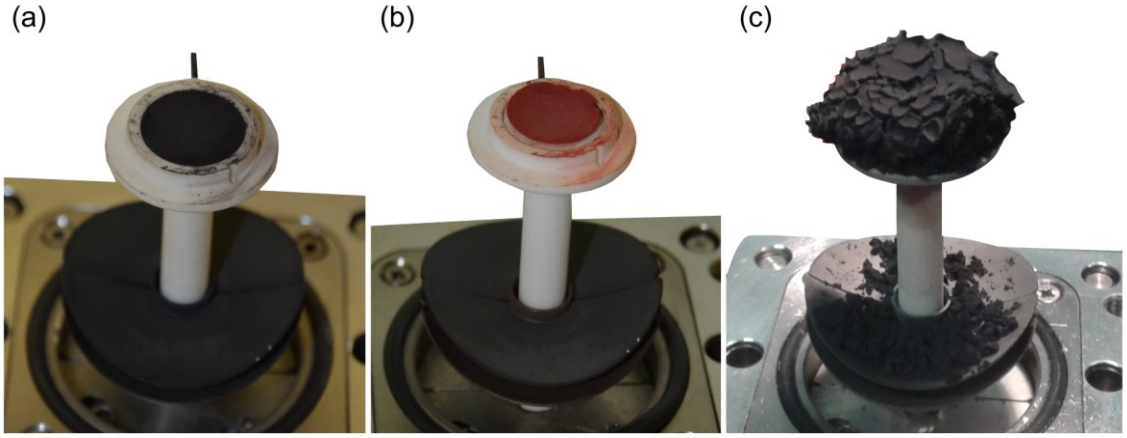
Obr. 2.1.1. Ilustrativní ukázka ohřevu vzorku sáláním při VT-XRD.

Úskalí VT-XRD

Ačkoliv využití VT-XRD poskytuje při in situ monitorovaných transformačních experimentech nepochybně řadu výhod, je třeba mít na paměti také obtíže, které mohou při měření nastat. Patří mezi ně níže uvedené body:

- načítání difrakčního záznamu probíhá postupně od nižších úhlů 2θ k vyšším; při déle trvajícím načítání by proto mohlo dojít k transformaci materiálu, což by samozřejmě znehodnotilo celé měření; proto je snaha načíst záznamy co nejrychleji (při použité konfiguraci bylo 10 min naprosto dostatečných); každý z nich byl navíc rozdělen do tří opakujících se krátkých měření, která jsou následně kontrolována, zda nedochází k transformaci materiálu v průběhu jejich načítání;
- krystalinita materiálu; při termicky indukovaných procesech lze z principu XRD sledovat transformace pouze v krystalických materiálech, fázové změny v rentgeno-amorfních materiálech nelze zaznamenat, jak dokládá kapitola 3.3.1 této práce, lze ovšem pozorovat krystalizaci takového materiálu;
- tepelná roztažnost držáku vzorků způsobující změnu výšky povrchu vzorku; při zahřívání vzorku je zároveň také zahříván držák vzorků, následkem čehož dochází k jeho dilataci; tu lze ovšem kompenzovat automatizovaným vertikálním posunem reakční komory v závislosti na teplotě a reakčním plynu;
- změny objemu vzorku vlivem probíhajících reakcí (Obr. 2.1.2); změny objemu vzorku v průběhu experimentu mohou probíhat oběma směry v závislosti na

typu experimentu; pokud se jedná o termicky indukovaný rozklad nebo třeba konkrétněji, redukci oxidů železa na α-Fe, obvykle dochází k transformaci materiálu spojené s uvolněním části hmoty, což se obvykle projevuje zmenšením objemu (viz Obr. 2.1.2b); k tomu může navíc dojít také použitím vysoké teploty způsobující sintraci částic; opačným případem je narůstání objemu materiálu (Obr. 2.1.2c), jehož typickým příkladem jsou experimenty, při nichž dochází k nauhličení materiálu; jak zmenšení, tak i zvětšení objemu se projevuje posunem difrakčního záznamu podél úhlové osy vlivem změny výšky povrchu vzorku; v extrémním případě může při zvětšení objemu vzorku dojít dokonce k úplnému zaclonění svazku záření.



Obr. 2.1.2. Ilustrativní ukázka změn objemu materiálu při VT-XRD experimentech, držák se vzorkem (a) před experimentem, (b) po zmenšení objemu, (c) po zvětšení objemu.

Podmínky společné pro všechny experimenty

Pokud není uvedeno v příslušné kapitole jinak, níže uvedené experimentální podmínky byly použity pro všechny VT-XRD experimenty prezentované v této práci:

- experimenty probíhaly při kontinuálním proplachu reakční komory použitým plynem s průtokem 30 ml/min;
- experimenty probíhaly za atmosférického tlaku použitého plynu;
- reakční komora se vzorkem byla vždy na počátku a na konci každého experimentu (tj. před začátkem a po ukončení proplachu reakčním plynem) kontinuálně promývána nejméně 5 min dusíkem, aby byla zajištěna dostatečná čistota reakční atmosféry ihned od počátku experimentu a aby byl reakční plyn

bezpečně odveden z reakční komory před jejím otevřením po ukončení experimentu;

- ohřev vzorků byl proveden s nárůstem teploty 40 °C/min;
- načítání difrakčních záznamů při zvýšených teplotách trvalo přibližně 10 min;

2.2. Přehled použitých charakterizačních metod

Rentgenová prášková difrakce (XRD) byla měřena na přístrojích X`Pert Pro a Empyrean (oba Malvern Panalytical) vybavených zdroji CoK_α záření, programovatelnými clonami a pozičně citlivými detektory. Ke zpracování záznamů byl použit program High Score Plus ve spojení s PDF-4+ a ICSD databázemi.

BET specifická plocha povrchu (SSA) a teplotně programovatelná oxidace (TPO) byly měřeny na přístroji Autosorb iQ (Quantachrome). Pro stanovení plochy povrchu byla použita BET3 metoda, distribuce pórů byla spočítána z desorpční izotermy s využitím BJH metody. Vzorky byly před měřením vakuovány po dobu nejméně 12 hod. Pro monitorování TPO byl k přístroji připojen ovladač Autosorb TCD.

Mössbauerova spektroskopie na jádrech ^{57}Fe byla měřena v módu konstantního zrychlení na přístrojích MS96 nebo MS2006 vybavených ^{57}Co(Rh) zdrojem a scintilačním detektorem s $YAlO_3$:Ce krystalem. Ke zpracování naměřených spekter byl použit program Mosswin. Hodnota izomerního posunu byla kalibrována vzhledem k hodnotám α-Fe fólie při pokojové teplotě.

Magnetická měření zahrnující hysterezní smyčky a magnetizační křivky (ZFC-FC křivky) byla měřena s využitím supravodivého kvantově interferenčního zařízení (SQUID, MPMS XL-7, Quantum Design) a systému na měření fyzikálních vlastností (PPMS, Quantum Design). Vzhledem k tomu, že magnetická měření mohou být prováděna při velmi nízkých teplotách, je zvykem využívat jednotku Kelvin. Proto jsou v této práci v relevantních grafech teploty uváděny v jednotkách Kelvin.

Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) a energiově disperzní spektroskopie (EDS) byly využity k zobrazení morfologie materiálů a prvkového složení/mapování. K pořízení snímků a/nebo mapování byl využit přístroj Hitachi SU 6600.

Transmisní elektronová mikroskopie (TEM) byla měřena na přístroji JEOL JEM-2100 vybaveném LaB_6 katodou s využitím urychlovacího napětí 160 až 200 kV. Pro odečítání velikostí částic a povrchových slupek z TEM snímků byl využit program ImageJ. Navíc pro potřeby detailního zobrazení a prvkového mapování byl ve vybraných případech využit přístroj FEI Titan G2 60-300 umožňující zobrazení pomocí elektronové mikroskopie s vysokým rozlišením (HR-TEM).

Termogravimetrická analýza (TGA) byla využita k monitorování růstu oxidické slupky na nZVI a také k odhadnutí teploty stability nZVI a sledování nárůstů hmotnosti při jejich oxidaci. Měření byla provedena na přístroji STA 449C Jupiter (Netzsch).

Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS) byla měřena na přístroji PHI 5000 VersaProbe II (Physical Electronics) vybaveném zdrojem AlK_α záření. Spektra byla vyhodnocena v programu MultiPak (Ulvac – PHI). Vazebné energie byly vztaženy k čáře uhlíku C1s (284,80 eV).

Rentgenová fluorescenční spektroskopie (XRF) byla měřena s využitím vlnově disperzního spektrometru S4 Pioneer (Bruker AXS) vybaveného proporcionálním a scintilačním detektorem.

Atomová absorpční spektroskopie (AAS) s elektro-termální atomizací byla využita ke stanovení původních a zbytkových koncentrací Cu a Cr při testování nZVI materiálů. Měření byla provedena na spektrometru ContrAA 600 (Analytik Jena AG) vybaveném kontinuálním zdrojem Xe záření a Echelle dvojitým monochromátorem.

Optická emisní spektrometrie s indukčně vázanou plasmou (ICP-OES) byla využita ke stanovení původní a zbytkové koncentrace kovů v kontaminované důlní vodě. Měření byla provedena na přístroji iCAP 6000 Series (Thermo Fisher Scientific) v akreditované laboratoři firmy GEOtest.

pH a oxidačně redukční potenciál (ORP) byly měřeny v aerobních podmínkách s využitím pH metru InoLab® Multi 9420 (WTW) vybaveném pH a ORP elektrodami (SenTix® 940 gelová elektroda a SenTix®ORP-T 900 Pt elektroda).

2.3. Přehled použitých chemikálií a plynů

Použité chemikálie

Níže je uveden přehled veškerých chemikálií, které byly využity v relevantních částech studií uvedených v této disertační práci.

$(C_3H_5NO)_n$	Sigma Aldrich
$C_6H_5O_7Na_3 \cdot 2H_2O$	Sigma Aldrich
CH_4N_2O	Sigma Aldrich
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	Sigma Aldrich
Fe_2O_3(NanoTek® Iron Oxide)	Nanophase Technologies Corporation
$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$	Sigma Aldrich
$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	Sigma Aldrich
HCl	Penta
K_2CrO_4	Sigma Aldrich
NaCl	Sigma Aldrich
NANOFER 25	NANO IRON
NANOFER STAR	NANO IRON

Použité plyny a směsi plynů

Ve studiích, na nichž je založena tato práce, byly použity následující plyny:

- vodík (H_2), čistota 5.0, výrobce: Messer Technogas
- syntetický vzduch (bez uhlovodíků), čistota 5.0, výrobce: Air Products
- dusík (N_2), čistota 5.9, výrobce: Linde Gas
- oxid uhličitý (CO_2), čistota 3.0, výrobce: Messer Technogas
- oxid uhelnatý (CO), čistota 1.8, výrobce: Messer Technogas
- směs O_2 v N_2 v molárním poměru 2:98, výrobce: Air Products

3. Výsledková část

Výsledky, které jsou v této části disertační práce uvedeny, jsou založeny na publikačních výstupech [i], [vi], [xiv], [xv], [xvii] a [xix] uvedených v seznamu autorových publikací na začátku této práce. Jsou zde prezentovány pouze výsledky, na kterých se autor podílel rozhodující částí. V podkapitolách komentujících spoluatorské publikace (kapitoly 3.1.2, 3.2.1, 3.3.1 a 3.3.2) jsou proto prezentovány pouze mechanismy termicky indukovaných transformací a termicky indukovaná příprava materiálů včetně jejich stručné relevantní charakterizace. Další využití takto připravených materiálů již nebylo myšlenkou autora, a proto zde není uvedeno. Podkapitoly komentující již opublikované nebo připravované prvoautorské publikace autora (kapitoly 3.1.1, 3.2.2 a 3.3.3) jsou pojaty komplexně a je v nich prezentována vždy celá publikace. V těchto studiích má autor většinový podíl, který zahrnuje nejen převážnou část materiálové sekce (tj. přípravu materiálů a jejich komplexní fyzikálně-chemickou charakterizaci) a myšlenku aplikace, ale také tvorbu textové části.

Celá výsledková část je rozdělená na tři na sebe navazující podkapitoly, které jsou dále členěny po jednotlivých studiích. První podkapitola (*3.1. Materiály a procesy předcházející přípravě nZVI*) zahrnuje dvě studie předcházející přípravě nZVI. První prezentuje přípravu a vlastnosti magnetitů s kontrolovanou mírou stechiometrie a druhá termicky indukované transformace β-Fe_2O_3 v oxidačních, inertních a redukčních podmínkách různých atmosfér. Již v obou těchto studiích lze nalézt procesy, které mohou vést až k přípravě nZVI. Druhá podkapitola (*3.2. Příprava nZVI, jejich vlastnosti a modifikace*) se již zabývá vlastní přípravou, vlastnostmi a modifikací nZVI a opět zahrnuje dvě studie. První z nich prezentuje způsob přípravy nanočástic ZVI se sférickou 3D architekturou. Druhá studie, která je z pohledu autora nejvýznamnější, prezentuje mechanismus růstu oxidické slupky na povrchu částic nZVI a dále způsob přípravy, detailní charakterizaci a využití nZVI stabilizovaných pomocí oxidické slupky s kontrolovanou tloušťkou. Třetí podkapitola (*3.3. Využití nanomateriálů na bázi Fe a termických procesů v praxi*) je zaměřena na praktické využití termických procesů, tzn. na jejich cílené využití k přípravě aplikačně zajímavých materiálů. Tato podkapitola zahrnuje tři studie, z nichž první se zabývá přípravou magnetitu s unikátní morfologií pro využití v katalýze, druhá prezentuje přípravu metastabilního karbidu železa Fe_5C_2 (tzv. Häggův karbid) a třetí prezentuje přípravu a vlastnosti kompozitních materiálů na bázi nZVI ve vápenaté matrici a jejich využití v environmentálních aplikacích.

3.1. Materiály a procesy předcházející přípravě nZVI

3.1.1. Příprava a vlastnosti nestechiometrických magnetitů s kontrolovanou mírou stechiometrie

3.1.1.1. Cíle

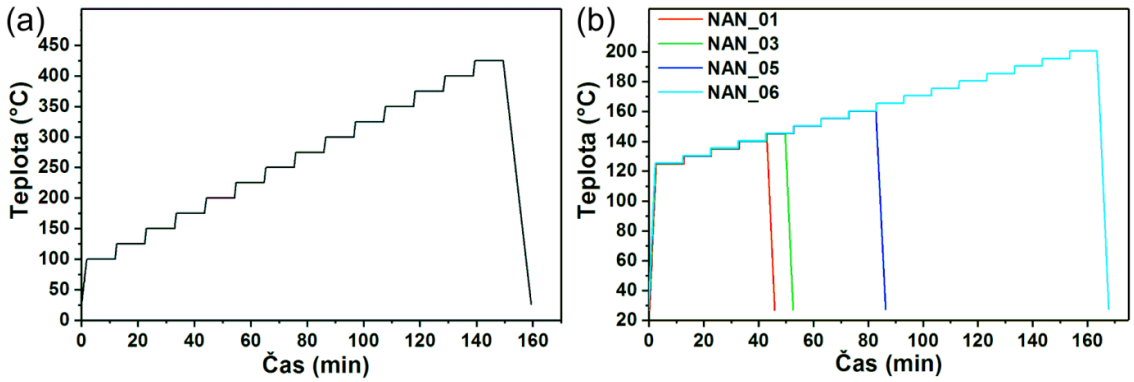
Magnetit a maghemit patří mezi běžné oxidy železa vyskytující se v přírodě. Tvoří izostrukturní materiály, které se liší přítomností (u Fe_3O_4) či absencí (u γ-Fe_2O_3) Fe^{2+} iontů ve struktuře, a v nanočásticové formě, kde hrají významnou roli povrchové jevy a jevy spojené s konečným rozměrem částic, je nemusí být snadné rozlišit. Navíc lze jen těžko stanovit, kde se nachází hranice mezi oběma fázemi, když struktura obsahuje jen určité (neúplné) množství iontů Fe^{2+}. Právě množství Fe^{2+} v poměru k Fe^{3+} vyjadřuje stechiometrii systému, a proto jsou takovéto struktury známy jako nestechiometrické magnetity. Tato kapitola si proto klade za cíl představit způsob přípravy a vlastnosti nestechiometrických magnetitů s kontrolovanou mírou stechiometrie a možnosti jejího stanovení pomocí různých experimentálních technik.

3.1.1.2. Experimentální část

K přípravě nestechiometrických magnetitů byl použit komerční maghemit s označením NanoTek® Iron Oxide (Fe-0800-007-025, Nanophase Technologies Corporation; dále označen jako NAN_PR). Tento materiál vykazuje SSA přibližně 50 m^2/g a je tvořen nanočásticemi s širokou distribucí velikosti v rozsahu od 5 do cca 100 nm, se střední velikostí 22 nm. Pro pochopení mechanismu redukce maghemitu a k odvození podmínek přípravy nestechiometrických magnetitů byla provedena VT-XRD v redukční vodíkové atmosféře se skokovým nárůstem teploty na 100 °C, následným krokovým zvyšováním teploty po 25 °C a měřením difrakčních záznamů v každém kroku (viz Obr. 3.1.1.1a). Vzorky nestechiometrických magnetitů byly připraveny prudkým zahřátím přibližně 30 mg vstupního materiálu na teplotu 125 °C a následným krokovým ohřevem na požadovanou teplotu (viz Obr. 3.1.1.1b a Tab. 3.1.1.1) v redukčních podmínkách vodíkové atmosféry. K charakterizaci připravených materiálů byly použity XRD, Mössbauerova spektroskopie a magnetická měření.

Tab. 3.1.1.1. Podmínky přípravy vzorků nestechiometrických magnetitů.

Vzorek	T_m (°C)	ΔT (°C/min)
NAN_01	145	0,50
NAN_03	145	0,43
NAN_05	160	0,43
NAN_06	200	0,47

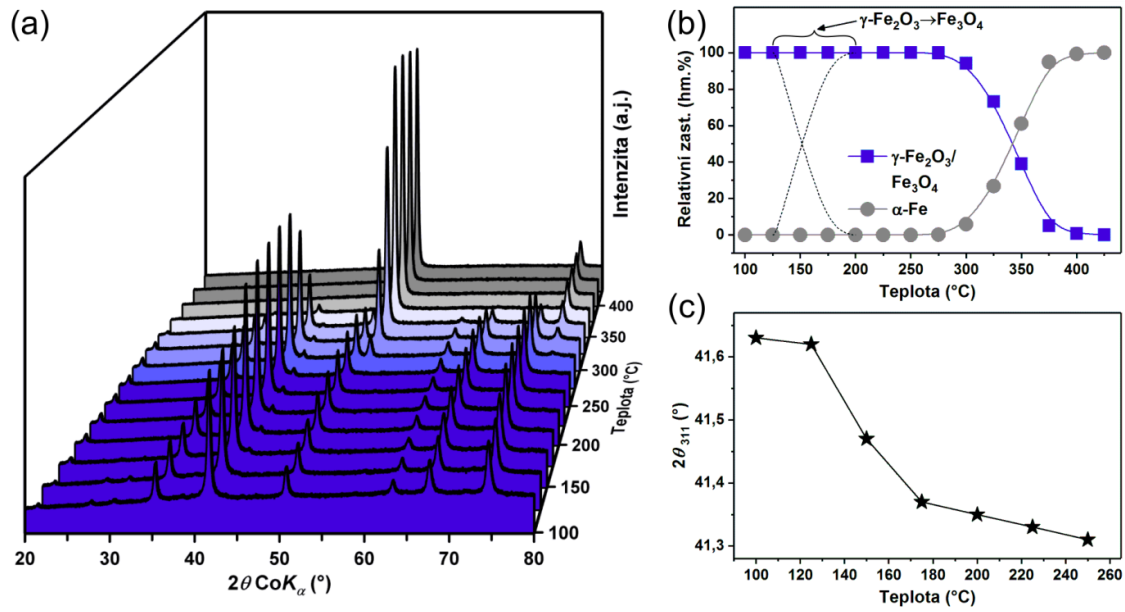


Obr. 3.1.1.1. Profily měření VT-XRD při (a) monitorování transformačního procesu γ-Fe_2O_3 ve vodíkové atmosféře a (b) přípravě vzorků nestechiometrických magnetitů. V oblasti stabilní teploty vždy probíhá měření difrakčního záznamu.

3.1.1.3. Výsledky

Mechanismus redukce maghemitu ve vodíkové atmosféře

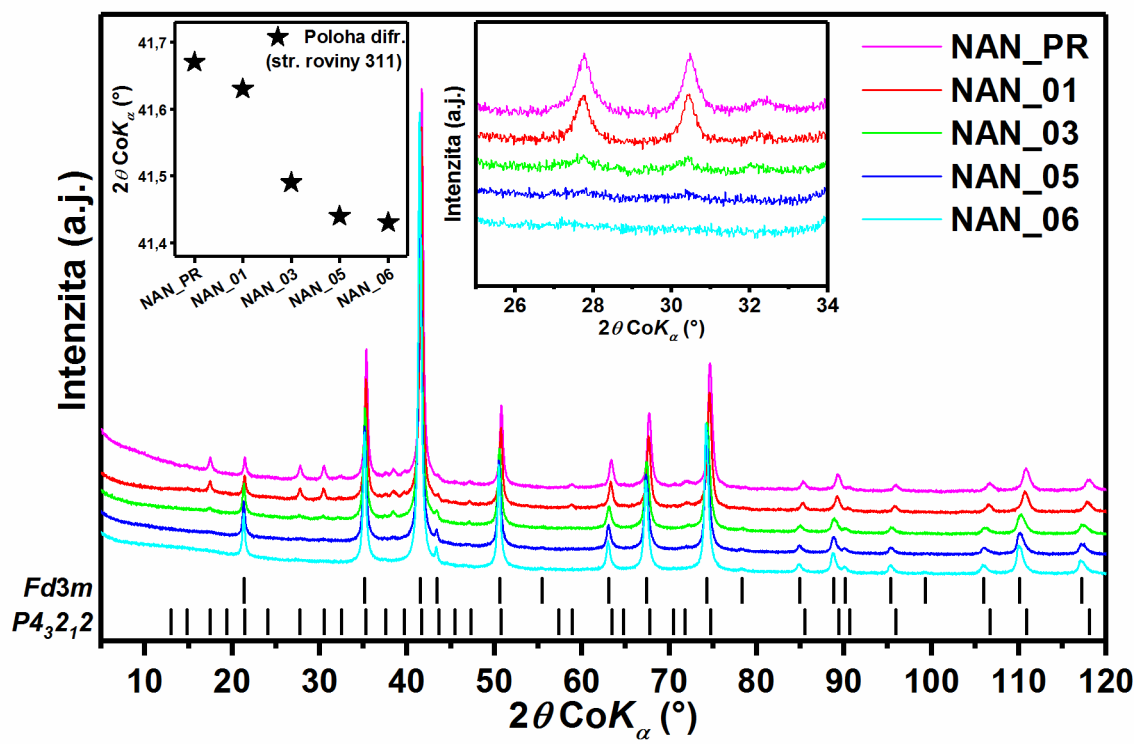
Mechanismus redukce maghemitu ve vodíkové atmosféře monitorovaný pomocí VT-XRD je znázorněn na Obr. 3.1.1.2a,b. Výrazná strukturní změna pozorovaná při vyšších teplotách (v intervalu 275 – 400 °C) reprezentuje redukci maghemitu/magnetitu na elementární železo (α-Fe, bcc struktura). Vzhledem k izostrukturnímu charakteru maghemitu a magnetitu není fázový přechod mezi těmito fázemi z vývoje difrakčních záznamů ani z kvantifikace fázového zastoupení na první pohled patrný. Nicméně je známo, že maghemit a magnetit se mírně liší hodnotou mřížkového parametru,[12,41] která se v difrakčním záznamu projevuje mírně odlišnými pozicemi sobě odpovídajících difrakčních čar. Obr. 3.1.1.2c proto znázorňuje polohu difrakčního maxima příslušejícího difrakcím na strukturních rovinách 311 (nejintenzivnější difrakce maghemitu/magnetitu). Na základě tohoto vývoje byl odhadnut teplotní interval transformace γ-Fe_2O_3 → Fe_3O_4 na 125 – 200 °C, který byl dále upřesněn na 145 až 160 °C (přičemž při 160 °C se transformační proces jeví z pohledu XRD za ukončený) pomocí experimentu VT-XRD s jemnějším krokem (odpovídá profilu vzorku NAN_06 na Obr. 3.1.1.1b).



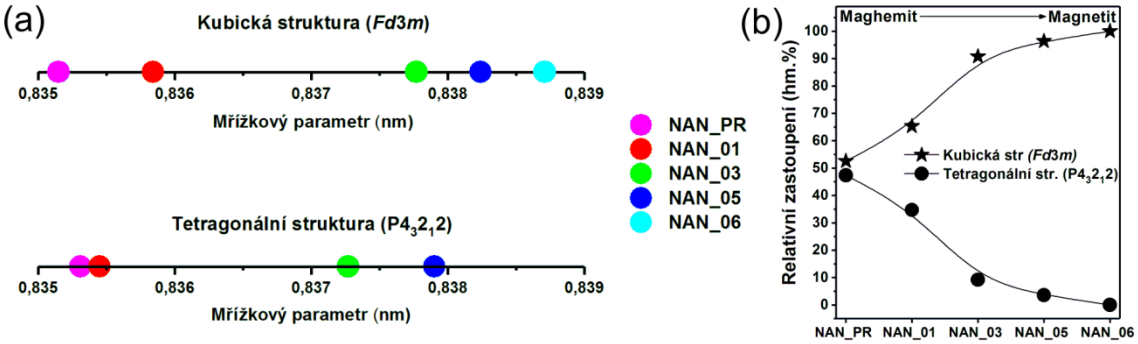
Obr. 3.1.1.2. (a) Vývoj RTG difrakčních záznamů v průběhu transformace γ-Fe_2O_3 ve vodíkové atmosféře, (b) kvantifikace fázového zastoupení s naznačeným přechodem γ-Fe_2O_3 → Fe_3O_4 a (c) poloha difrakce na strukturních rovinách 311 kubické struktury γ-Fe_2O_3/Fe_3O_4, která umožnila odhadnout teplotu přechodu.

Strukturní a magnetická charakterizace nestechiometrických magnetitů

Materiál použitý k přípravě nestechiometrických magnetitů (NAN_PR) i připravené nestechiometrické magnetity vykazují částečné strukturní uspořádávání vakancí. Nejvýraznější je situace u maghemitu NAN_PR, jenž v porovnání s ostatními připravenými vzorky obsahuje vakancí nejvíce. Jejich (částečné) uspořádání se projevuje vznikem tetragonální superstruktury (kde c ~ 3a) s prostorovou grupou $P4_32_12$, která se objevuje v difrakčních záznamech vedle typické kubické struktury s prostorovou grupou *Fd*3*m* (viz Obr. 3.1.1.3). Z přibližně stejného obsahu obou struktur v původním maghemitu zastoupení tetragonální superstruktury ve vzorcích nestechiometrických magnetitů rychle klesá ve směru redukce s ubývajícím množstvím vakancí (viz Obr. 3.1.1.4). Poloha difrakce na strukturních rovinách 311 (vložený graf v Obr. 3.1.1.3) a narůstající velikost mřížkových parametrů u připravených vzorků ve směru redukce (Obr. 3.1.1.4a) ukazují na růst základní buňky způsobený narůstajícím množstvím iontů Fe^{2+} ve struktuře. Tento růst způsobuje větší iontový poloměr Fe^{2+} (0,078 nm) v porovnání s Fe^{3+} (0,065 nm) v oktaedrických pozicích.[355] Střední velikost koherentních domén (MCL) se v průběhu přípravy nestechiometrických magnetitů výrazněji nemění a pohybuje se okolo 30 nm, což je zřejmě způsobeno relativně nízkou teplotou transformace nedostatečnou pro rekrystalizaci nebo sintraci nanočástic.



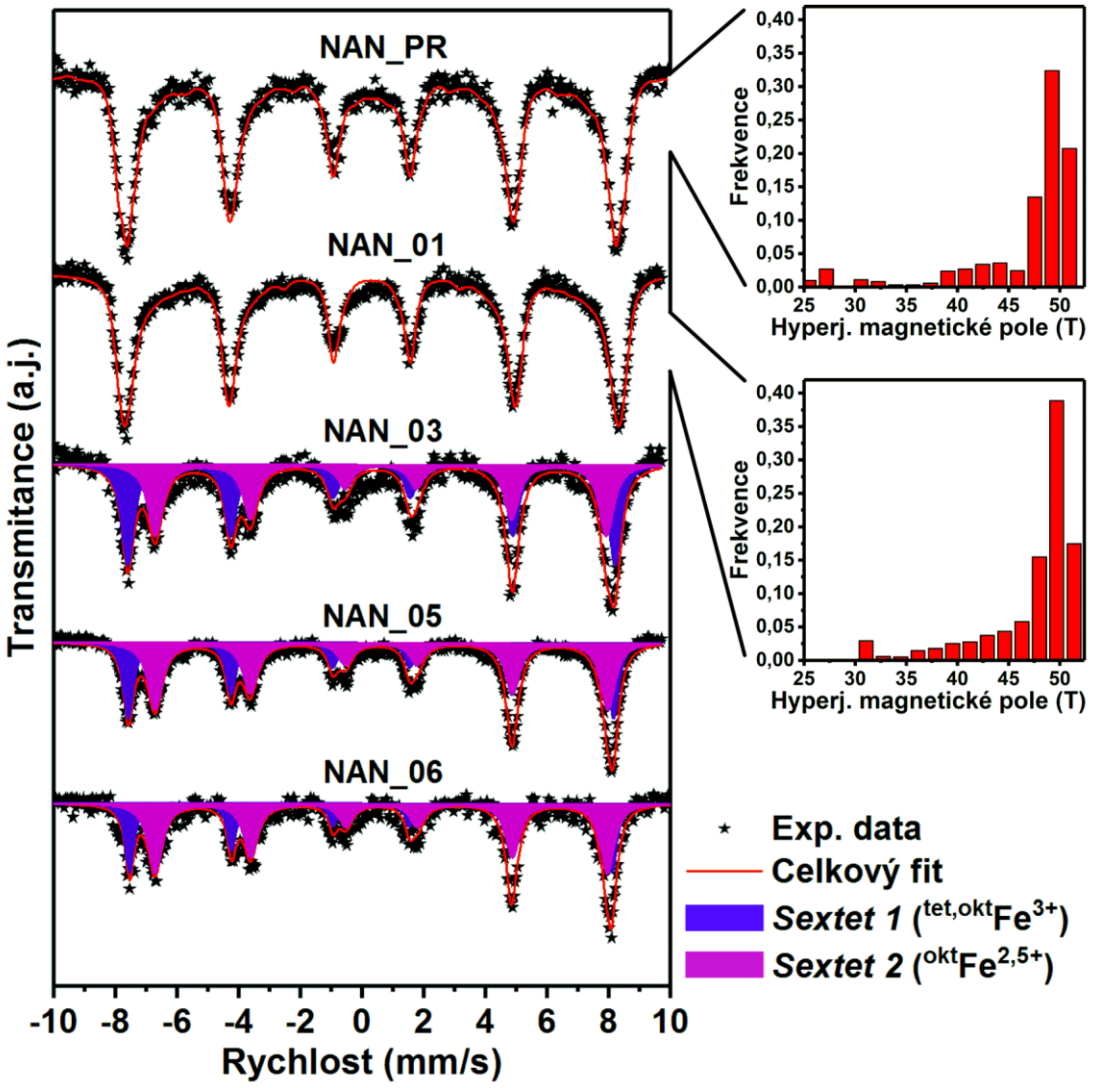
Obr. 3.1.1.3. RTG difrakční záznamy vzorků nestechiometrických magnetitů a jejich prekurzoru.



Obr. 3.1.1.4. (a) Mřížkové parametry a (b) kvantifikace zastoupení kubické a tetragonální struktury maghemitu/magnetitu u prekurzoru a vzorků magnetitů s různou mírou stechiometrie.

Mössbauerovská spektra prekurzoru i připravených vzorků měřená při pokojové teplotě (Obr. 3.1.1.5) jsou tvořena výhradně magneticky rozštěpenými komponentami, což naznačuje magnetické uspořádání (tj. zablokovaný stav) částic při pokojové teplotě. Spektra původního a nejméně redukovaného maghemitu vykazují asymetrii naznačující přítomnost více než jednoho sextetu (správně dva; jeden pro Fe v tetraedrických a druhý v oktaedrických pozicích).[72] Nicméně vzhledem k blízkosti jejich hyperjemných parametrů při daných podmínkách a široké distribuci velikosti částic projevující se nejednotnou hodnotou hyperjemného magnetického pole bylo spektrum fitováno

pomocí jednoho sextetu s využitím distribuce hyperjemného magnetického pole. Izomerní posun fitovaného sextetu se pohybuje prakticky přesně uprostřed hodnot typických pro sextety reprezentující Fe v tetraedrických a oktaedrických pozicích maghemitu.[72] Hyperjemné magnetické pole vykazuje vlivem kolektivních magnetických excitací mírně sníženou hodnotu oproti makroskopickému maghemitu. Více redukované vzorky byly fitovány pomocí dvou sextetů (viz Tab. 3.1.1.2):[111,118] (i) sextet přiřazený atomům železa s efektivní valencí 2,5+ (tj. párované Fe^{2+} a Fe^{3+} v oktaedrických pozicích); (ii) sextet přiřazený tetraedrickým a nepárovým oktaedrickým iontům Fe^{3+}. Ve směru postupující redukce narůstá relativní plocha sextetu reprezentujícího $^{okt}Fe^{2,5+}$ na úkor $^{tet,okt}Fe^{3+}$ sextetu (Obr. 3.1.1.5).

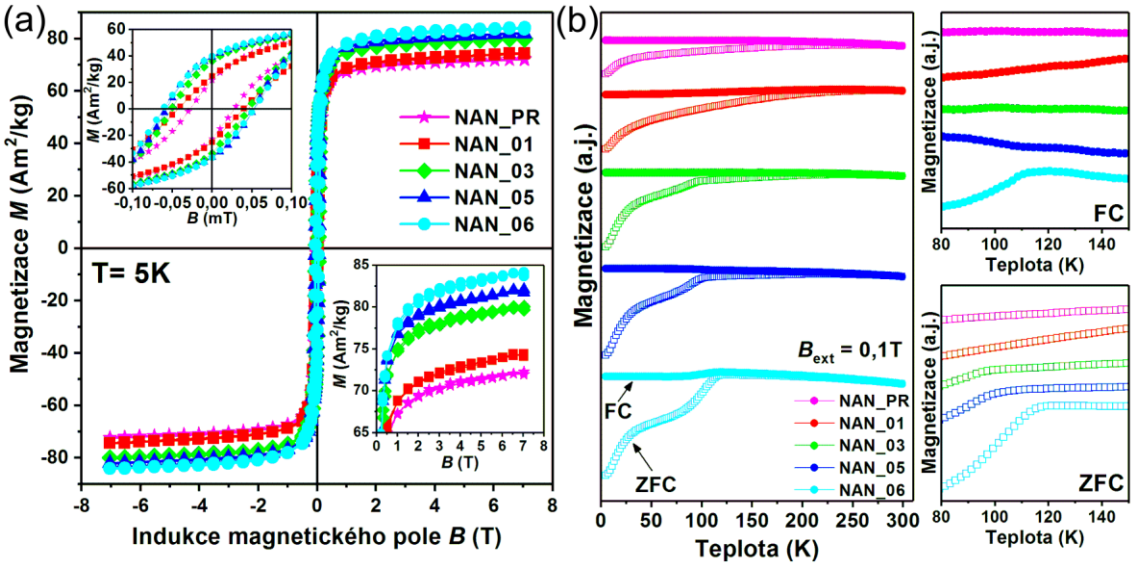


Obr. 3.1.1.5. Mössbauerovská spektra vzorků nestechiometrických magnetitů a jejich prekurzoru měřená při pokojové teplotě. Vpravo jsou uvedeny distribuce hyperjemného magnetického pole pro vzorky NAN_PR a NAN_01.

Tab. 3.1.1.2. Hyperjemné parametry Mössbauerovských spekter při pokojové teplotě; x_m je stechiometrie vypočítaná z relativních ploch (RA) spektrálních komponent; *využití distribuce hyperjemného magnetického pole.

Vzorek	Komp.	δ ±0,01 (mm/s)	ΔE_Q ±0,01 (mm/s)	B_{hf} ±0,3 (T)	Γ ±0,01 (mm/s)	RA ±1 (%)	Přiřazení	x_m ±0,01
NAN_PR	Sextet	0,32	-0,01	44,5*	0,41	100	$^{tet,\ okt}Fe^{3+}$	0
NAN_01	Sextet	0,32	0,00	47,0*	0,38	100	$^{tet,\ okt}Fe^{3+}$	---
NAN_03	Sextet 1	0,31	-0,02	49,1	0,48	53	$^{tet,\ okt}Fe^{3+}$	0,31
	Sextet 2	0,62	-0,01	45,5	0,58	47	$^{okt}Fe^{2.5+}$	
NAN_05	Sextet 1	0,30	-0,02	48,9	0,40	43	$^{tet,\ okt}Fe^{3+}$	0,40
	Sextet 2	0,63	-0,01	45,7	0,58	57	$^{okt}Fe^{2.5+}$	
NAN_06	Sextet 1	0,30	-0,02	48,7	0,35	38	$^{tet,\ okt}Fe^{3+}$	0,45
	Sextet 2	0,63	-0,02	45,6	0,55	62	$^{okt}Fe^{2.5+}$	

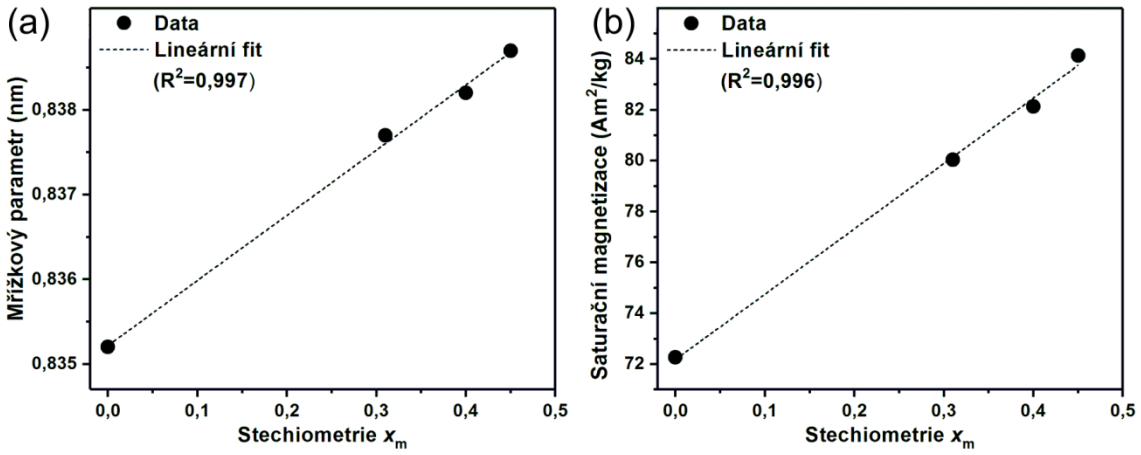
Globální magnetické vlastnosti připravených materiálů a původního maghemitu byly charakterizovány pomocí hysterezních smyček a ZFC-FC křivek (Obr. 3.1.1.6). S postupující redukcí maghemitu je patrný trend zvyšování hodnoty saturační magnetizace. Vzhledem k nanočásticovému charakteru materiálů, projevujícímu se snížením hodnoty saturační magnetizace oproti makroskopickým protějškům, korelují naměřené hodnoty velmi dobře s již publikovanými hodnotami pro maghemit ($M_s \sim 60 – 80$ Am^2/kg) a magnetit ($M_s \sim 92 – 100$ Am^2/kg).[11,18] Navíc asymetrie hysterezních smyček, kterou lze vysvětlit přítomností tenké slupky defektního maghemitu a/nebo magnetitu s mírně odlišným magnetickým uspořádáním oproti jádru částice, naznačuje, že redukce postupuje směrem k jádrům částic. ZFC křivky naznačují, že se materiály nachází z pohledu magnetických měření (časové okno ~10 s) v celém teplotním intervalu v magneticky zablokovaném stavu. Verweyův přechod, který může být ovlivněn jak velikostí částic, tak i stechiometrií připravených materiálů,[23] byl pozorován pouze u více redukovaných vzorků (počínaje NAN_03) v intervalu od –183 do –153 °C (tj. od 90 do 120 K).



Obr. 3.1.1.6. (a) Hysterezní smyčky vzorků nestechiometrických magnetitů a jejich prekurzoru měřené při teplotě –268 °C (5 K), (b) ZFC-FC křivky vzorků nestechiometrických magnetitů a jejich prekurzoru při aplikaci vnějšího magnetického pole (B_{ext}) 0,1 T.

Korelace metod při stanovení stechiometrie

Výsledky získané pomocí všech tří experimentálních technik jsou ve velmi dobré korelaci. Nicméně vzhledem k tomu, že jak hodnoty mřížkového parametru, tak i saturační magnetizace jsou závislé nejen na stechiometrii, ale také na velikosti částic (se zmenšující se velikostí částic se snižuje mřížkový parametr i hodnota saturační magnetizace), přímé stanovení stechiometrie z těchto metod by bylo obtížné.[356] Grafy závislosti mřížkového parametru a saturační magnetizace na stechiometrii x_m stanovené pomocí Mössbauerovy spektroskopie (Obr. 3.1.1.7; není zahrnut vzorek NAN_01, jehož Mössbauerovské spektrum bylo fitováno pomocí jednoho sextetu) prezentují v obou případech přibližně lineární závislost mezi porovnávanými veličinami. Pro mřížkový parametr je pozorovaná závislost v souladu s dříve zjištěnými skutečnostmi.[85,111] V případě magnetických dat jsou hodnoty výrazně ovlivněny nanočásticovým charakterem materiálů, a proto srovnání s literaturou není relevantní.



Obr. 3.1.1.7. Korelace (a) mřížkového parametru z XRD a (b) saturační magnetizace z magnetických měření se stechiometrií x_m určenou pomocí Mössbauerovy spektroskopie.

3.1.1.4. Závěr

Cílem této kapitoly bylo představit metodu přípravy a strukturně-magnetické vlastnosti série nestechiometrických magnetitů s různou mírou stechiometrie připravených termicky indukovanou redukcí maghemitu. Bylo pozorováno, že v prezentovaném nanočásticovém systému dochází k redukci maghemitu na magnetit v teplotním intervalu od 145 do 160 °C. Při zhodnocení stechiometrie připravených materiálů vykazovaly použité charakterizační metody (tj. XRD, Mössbauerova spektroskopie a magnetizační měření) velice srovnatelné výsledky. Byla pozorována přibližně lineární závislost mřížkového parametru i saturační magnetizace na stechiometrii stanovené pomocí Mössbauerovy spektroskopie.

3.1.2. Termicky indukované transformace β-Fe_2O_3 v různých atmosférách

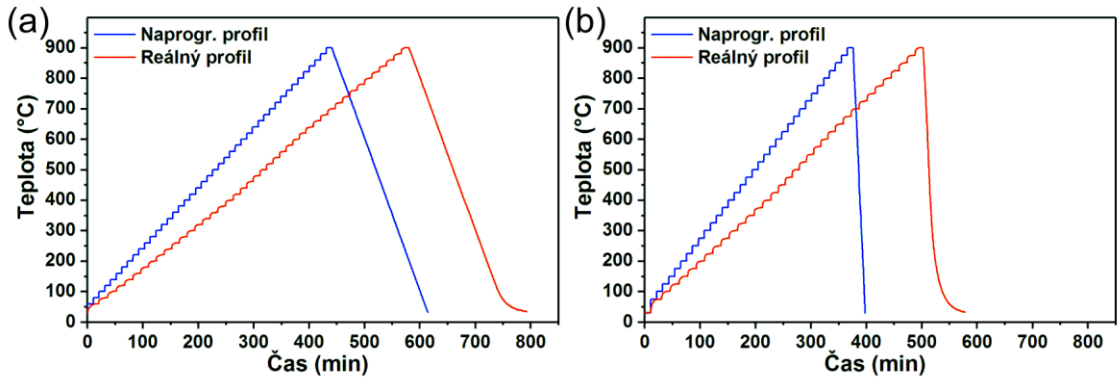
3.1.2.1. Cíle

β-Fe_2O_3 patří mezi vzácné polymorfy oxidu železitého. Stabilita tohoto vzácného polymorfu za zvýšené teploty nebyla dosud komplexně studována a v odborné literatuře se objevují pouze neucelené informace, z nichž plynou výrazné rozdíly v použitých experimentálních podmínkách, které činí srovnání transformačních procesů značně obtížné. Tato kapitola si proto klade za cíl přinést komplexní detailní náhled do problematiky termicky indukovaných transformací β-Fe_2O_3 v oxidačních, redukčních i inertních podmínkách zahrnujících atmosféry syntetického vzduchu, vodíku, dusíku, oxidu uhličitého a oxidu uhelnatého a shrnout transformační procesy a podmínky, při nichž k nim dochází.

3.1.2.2. Experimentální část

Jako vstupní materiál pro experimenty zaměřené na sledování termicky indukovaných transformací β-Fe_2O_3 v různých atmosférách byl použit vzorek β-Fe_2O_3 připravený termicky indukovaným rozkladem $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$ za přítomnosti NaCl,[62,64,357] kdy $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$ (Sigma-Aldrich) byl smíchán s NaCl a žíhán při teplotě 400 °C po dobu 1 hod. Za účelem představení vlastností vzorku β-Fe_2O_3 v této studii byla využita charakterizace materiálu pomocí TEM, XRD a Mössbauerovy spektroskopie z publikace,[64] na níž se autor této disertační práce podílel právě materiálovou charakterizací.

Termicky indukované transformace β-Fe_2O_3 v atmosférách syntetického vzduchu a vodíku byly provedeny podle teplotního profilu uvedeného na Obr. 3.1.2.1a, tj. materiál byl krokově zahříván v intervalu 60 až 900 °C, přičemž každých 20 °C byl izotermicky měřen difrakční záznam (reálný profil měření odpovídá lineárnímu nárůstu 1,47 °C/min). Transformace v atmosférách dusíku, oxidu uhličitého a oxidu uhelnatého byly provedeny podle profilu na Obr. 3.1.2.1b, tj. materiál byl krokově zahříván v intervalu 75 až 900 °C, přičemž každých 25 °C byl izotermicky měřen difrakční záznam (reálný profil měření odpovídá lineárnímu nárůstu 1,70 °C/min). Ve všech experimentech bylo použito přibližně 40 mg vstupního materiálu. Připravené materiály byly charakterizovány pomocí XRD.

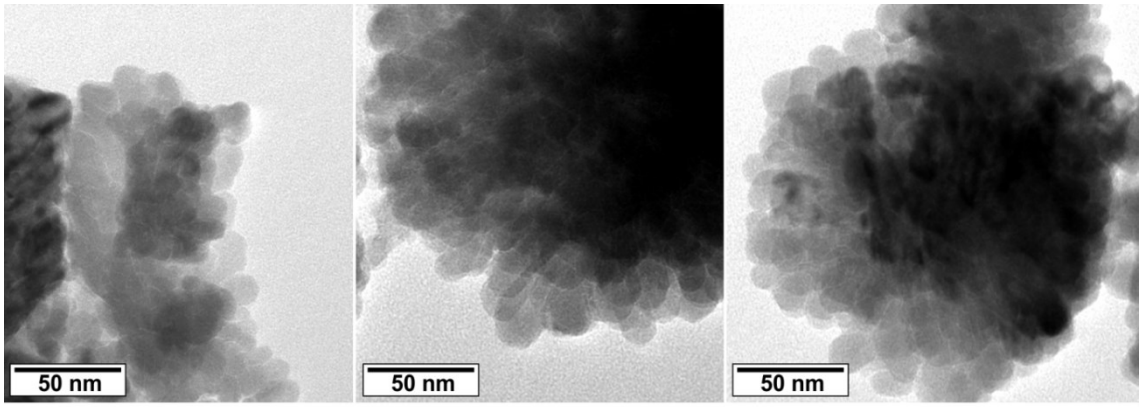


Obr. 3.1.2.1. Profily měření VT-XRD při monitorování transformačního procesu β-Fe_2O_3 v atmosférách (a) H_2 a syntetického vzduchu, (b) N_2, CO_2 a CO. V oblasti stabilní teploty probíhalo vždy měření difrakčního záznamu.

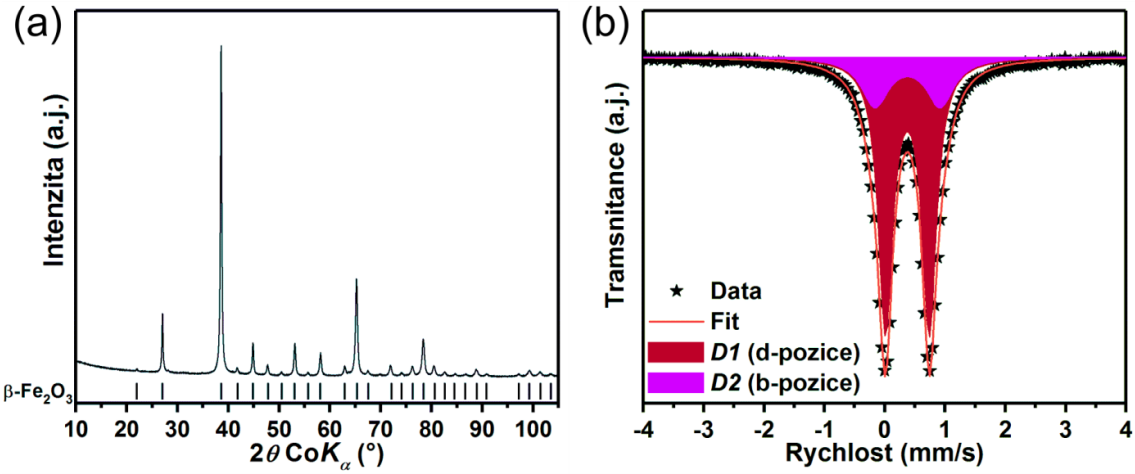
3.1.2.3. Výsledky

Vlastnosti vzorku β-Fe_2O_3 použitého k termickým transformacím

Snímky pořízené pomocí TEM (Obr. 3.1.2.2) a následně vypočítaná distribuce velikosti částic naznačují, že vzorek β-Fe_2O_3 je tvořen dvěma frakcemi částic (jejichž distribuce velikostí splňují log-normální rozdělení) se střední velikostí přibližně 14 a 51 nm. Čistota vzorku β-Fe_2O_3 byla potvrzena také fázovou analýzou provedenou pomocí XRD (Obr. 3.1.2.3a). Veškeré difrakce v difrakčním záznamu byly jednoznačně přiřazeny fázi β-Fe_2O_3 krystalizující v kubické struktuře s prostorovou grupou $Ia\bar{3}$ a mřížkovým parametrem $a = 0{,}942$ nm. Žádné další polymorfy Fe_2O_3 nebyly experimentálně detekovány. Mössbauerovské spektrum měřené při pokojové teplotě (Obr. 3.1.2.3b) je tvořeno dvěma dublety, které přísluší iontům Fe^{3+} v krystalograficky neekvivalentních b- a d-pozicích β-Fe_2O_3.



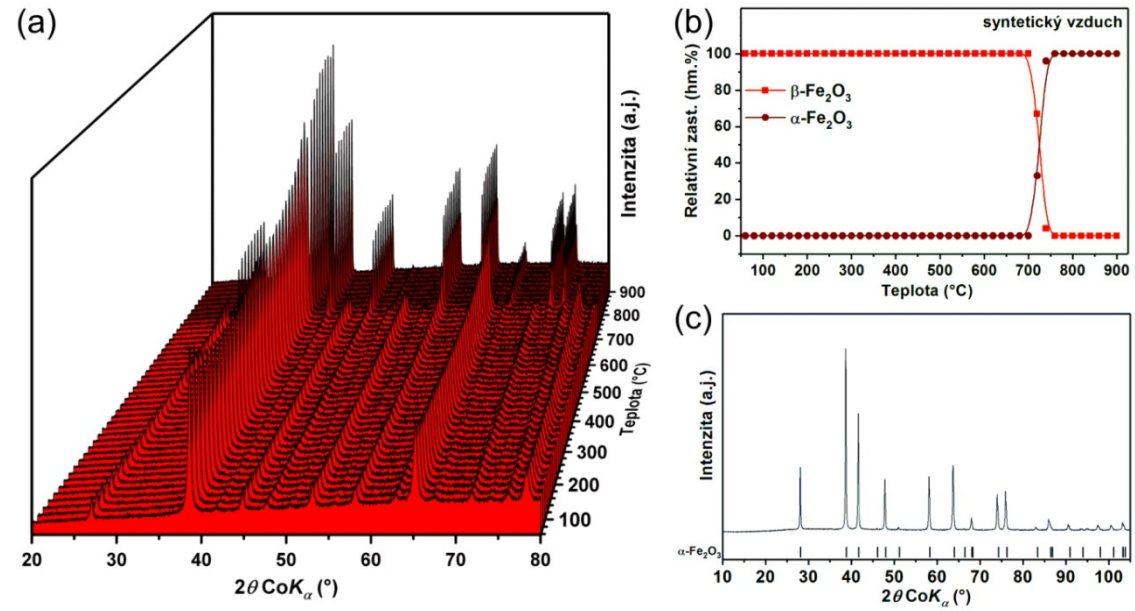
Obr. 3.1.2.2. TEM snímky vzorku β-Fe_2O_3 použitého k transformačním experimentům.



Obr. 3.1.2.3. (a) RTG difrakční záznam a (b) Mössbauerovské spektrum měřené při pokojové teplotě vzorku β-Fe_2O_3 použitého k transformačním experimentům.

Transformace β-Fe_2O_3 v atmosféře syntetického vzduchu

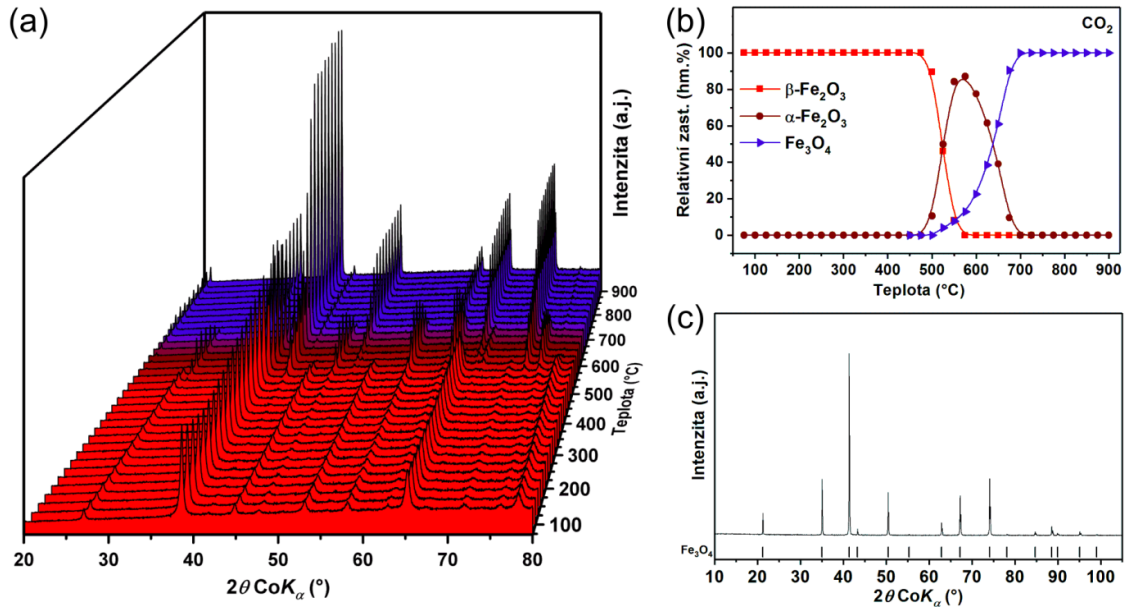
Transformace β-Fe_2O_3 v oxidační atmosféře syntetického vzduchu není doprovázena změnou valenčního stavu Fe^{3+}, ale pouze strukturní transformací. Vývoj difrakčních záznamů a fázového zastoupení (Obr. 3.1.2.4a,b) ukazuje transformaci β-Fe_2O_3 na hematit (α-Fe_2O_3), což je v souladu s dříve publikovanými výsledky.[41] Tato transformace probíhá v relativně úzkém teplotním intervalu 700 až 760 °C. Výsledným produktem je čistý dobře krystalický hematit (Obr. 3.1.2.4c).



Obr. 3.1.2.4. (a) Vývoj RTG difrakčních záznamů a (b) kvantifikace fázového zastoupení v průběhu transformace β-Fe_2O_3 v atmosféře syntetického vzduchu, (c) difrakční záznam výsledného materiálu.

Transformace β-Fe_2O_3 v atmosféře oxidu uhličitého

Transformační mechanismus β-Fe_2O_3 v atmosféře oxidu uhličitého se skládá ze dvou fázových přechodů (Obr. 3.1.2.5a,b). Prvním z nich je stejně jako v případě syntetického vzduchu strukturní transformace na hematit, ke které dochází v teplotním intervalu od 475 do 575 °C. Při 575 °C hematit dosahuje maximálního zastoupení přibližně 85 hm.%. Nicméně zároveň s postupujícím přechodem na hematit dochází od teploty 500 °C k transformaci na maghemit/magnetit, která je ukončena při teplotě 700 °C. Vzhledem k jejich izostrukturnímu charakteru je ovšem velmi obtížné obě tyto fáze od sebe v prezentovaných vysokoteplotních experimentech rozlišit, nicméně difrakční záznam finálního produktu transformace (Obr. 3.1.2.5c) ukazuje dle hodnot mřížkového parametru na mírně nestechiometrický magnetit. Z uvedeného nelze nicméně rozlišit, jestli dochází k částečné redukci již při transformaci z hematitu na maghemit/magnetit nebo až při vyšších teplotách z maghemitu na nestechiometrický magnetit.

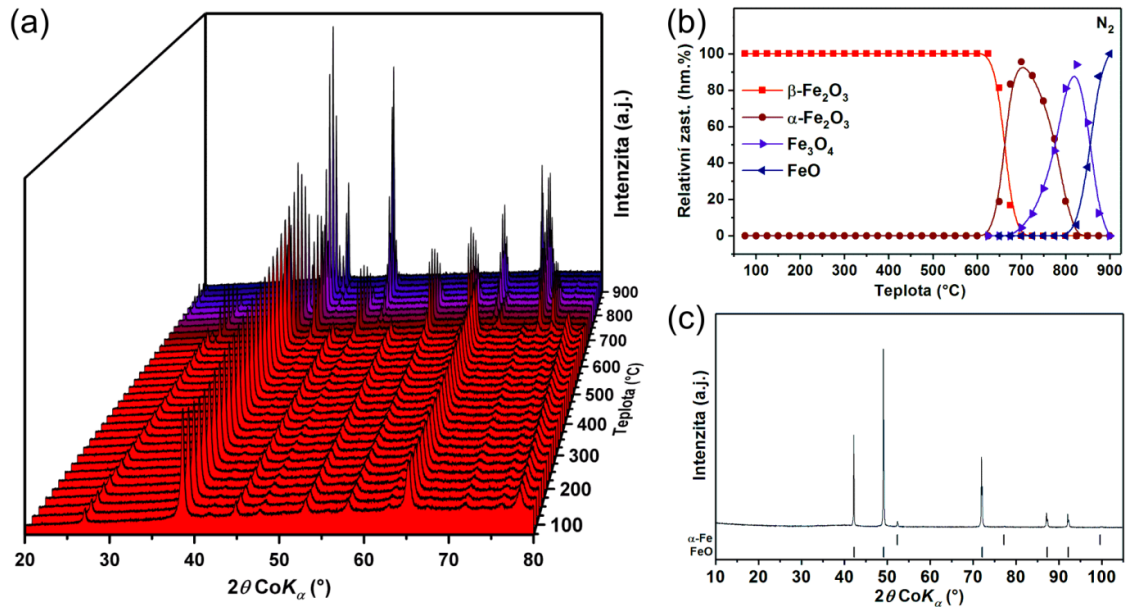


Obr. 3.1.2.5. (a) Vývoj RTG difrakčních záznamů v průběhu transformace β-Fe_2O_3 v atmosféře CO_2, (b) kvantifikace fázového zastoupení, (c) difrakční záznam výsledného materiálu.

Transformace β-Fe_2O_3 v atmosféře dusíku

V dusíkové atmosféře se transformační mechanismus β-Fe_2O_3 jeví poněkud složitěji než v předchozích případech. Ačkoliv je dusík považován za inertní plyn, finálním produktem transformace je wüstit (FeO). V průběhu celého teplotního intervalu dochází

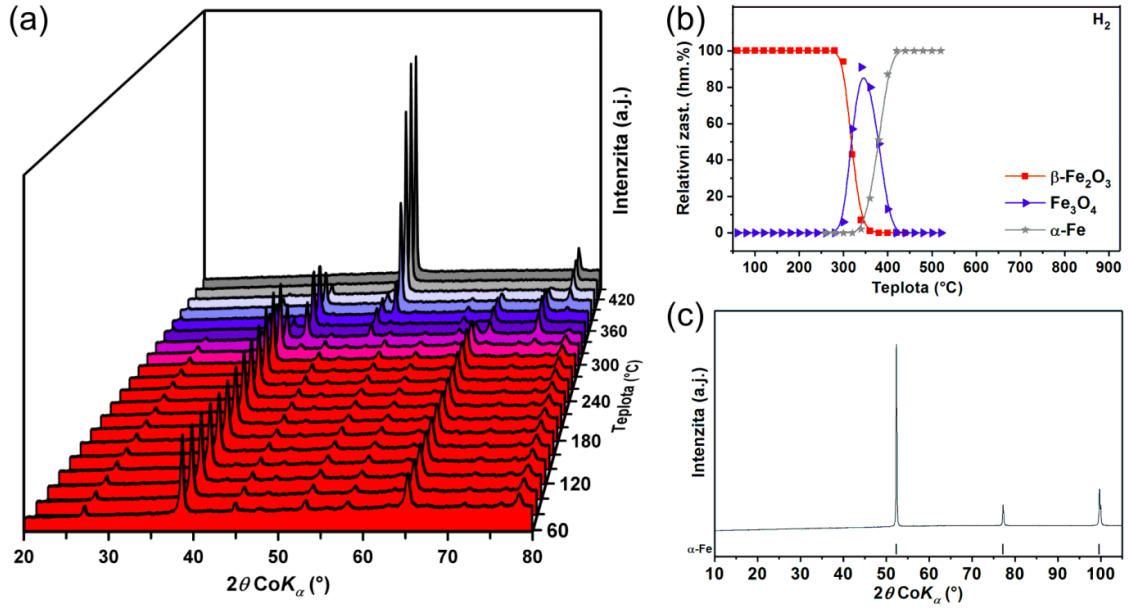
k celkem třem transformacím (viz Obr. 3.1.2.6a,b), z nichž dvě jsou spojeny také se změnou valenčního stavu Fe. První transformací je strukturní přechod β-Fe_2O_3 na hematit v teplotním intervalu 625 až 700 °C. Při dosažení 700 °C tvoří hematit prakticky jedinou krystalickou fázi ve studovaném systému. Druhou je potom transformace hematitu na kubickou spinelovou strukturu typickou pro maghemit/magnetit. Ta již velmi pravděpodobně souvisí se změnou valenčního stavu Fe a začíná při teplotách nad 675 °C. Transformace probíhá v relativně širokém teplotním intervalu a maghemit/magnetit dosahuje svého maximálního zastoupení při 825 °C. Jak bylo zmíněno, rozlišení maghemitu a magnetitu je v těchto experimentech velmi obtížné, nicméně další vývoj fázového zastoupení směrem k wüstitu (a tudíž k narůstajícímu zastoupení Fe^{2+} na úkor Fe^{3+}) naznačuje, že se s velkou pravděpodobností jedná o (nestechiometrický) magnetit. Od teploty 825 °C dochází také k redukci na wüstit, který tvoří při finální teplotě 900 °C jedinou krystalickou fázi. V difrakčním záznamu finálního produktu měřeného při pokojové teplotě (Obr. 3.1.2.6c) bylo kromě majoritního wüstitu zaznamenáno také přibližně 1 – 2 hm.% α-Fe. Tyto výsledky naznačují, že inertní dusíková atmosféra se ve spojení s vysokými teplotami chová jako mírně redukční prostředí. Jedním z možných vysvětlení je, že dodaná termická energie projevující se zesílením vibrací atomů v krystalické mříži dokáže způsobit odtržení kyslíku ze struktury, čímž dojde k redukci materiálu.



Obr. 3.1.2.6. (a) Vývoj RTG difrakčních záznamů v průběhu transformace β-Fe_2O_3 v atmosféře N_2, (b) kvantifikace fázového zastoupení, (c) difrakční záznam výsledného materiálu.

Transformace β-Fe_2O_3 ve vodíkové atmosféře

Transformace β-Fe_2O_3 v redukční vodíkové atmosféře probíhá při výrazně nižších teplotách než ve všech předchozích případech. Mechanismus transformace je tvořen dvěma fázovými přechody (Obr. 3.1.2.7a,b), přičemž oba souvisejí také se změnou valenčního stavu Fe. Prvním je redukce β-Fe_2O_3 na magnetit (v tomto silně redukčním prostředí lze předpokládat, že se opravdu jedná o redukci na magnetit, nikoli o strukturní přechod na maghemit) probíhající při teplotách nad 280 °C. Zastoupení magnetitu dosahuje svého maxima při teplotě 340 °C, přičemž při této teplotě zároveň začíná docházet k úplné redukci na elementární železo (α-Fe). Celý redukční proces je ukončen při teplotě 420 °C, kdy je vzorek tvořen výhradně α-Fe, což potvrzuje i difrakční záznam finálního produktu (Obr. 3.1.2.7c).

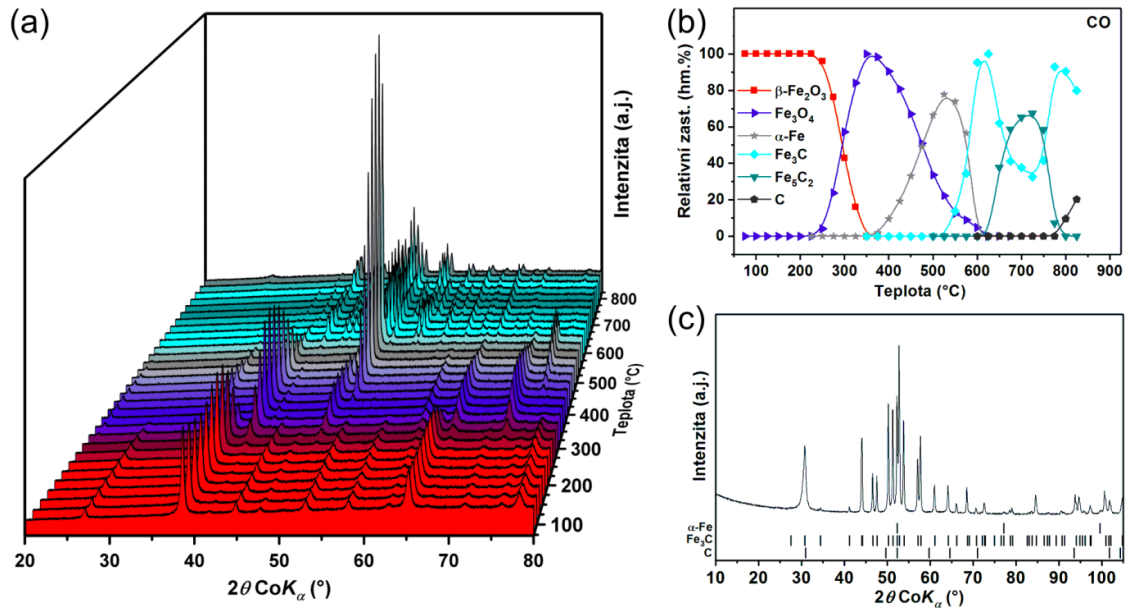


Obr. 3.1.2.7. (a) Vývoj RTG difrakčních záznamů v průběhu transformace β-Fe_2O_3 v atmosféře H_2, (b) kvantifikace fázového zastoupení, (c) difrakční záznam výsledného materiálu.

Transformace β-Fe_2O_3 v atmosféře oxidu uhelnatého

Jako nejkomplexnější se jeví mechanismus transformace β-Fe_2O_3 v atmosféře oxidu uhelnatého. Obdobně jako ve vodíku tvoří první dva kroky celého transformačního mechanismu nejprve redukce β-Fe_2O_3 na magnetit a následně na α-Fe (Obr. 3.1.2.8a,b). K redukci na magnetit dochází v teplotním intervalu 225 až 350 °C. Při 350 °C tvoří magnetit jedinou krystalickou fázi, přičemž při dalším nárůstu teploty dochází k pozvolné redukci na α-Fe, které dosahuje maximálního zastoupení při 525 °C. Při

dalším zvyšování teploty již transformační procesy ovlivňuje zejména nauhličení a následná tvorba karbidů železa. Jako první se objevuje při 550 °C karbid Fe_3C, který již při 625 °C tvoří jedinou krystalickou fázi. S narůstajícím nauhličením dochází také ke vzniku metastabilního karbidu Fe_5C_2 (Häggův karbid) dosahujícího maximálního zastoupení při 700 až 725 °C. Jeho obsah následně opět klesá na úkor Fe_3C. Při dalším zvyšování teploty nad 775 °C dochází k deponaci čistého uhlíku ve strukturní formě grafitu. Vzhledem k nárůstu objemu materiálu vlivem nauhličení byl experiment ukončen při teplotě 825 °C (tzn. že nebylo dosaženo finální teploty 900 °C jako v ostatních případech). Finální produkt je tvořen z pohledu krystalických fází zejména karbidem Fe_3C, uhlíkem, a velmi malým množstvím α-Fe (Obr. 3.1.2.8c).



Obr. 3.1.2.8. (a) Vývoj RTG difrakčních záznamů v průběhu transformace β-Fe_2O_3 v atmosféře CO, (b) kvantifikace fázového zastoupení, (c) difrakční záznam výsledného materiálu.

3.1.2.4. Závěr

Cílem této kapitoly bylo komplexně představit a shrnout termicky indukované transformace β-Fe_2O_3 v různých oxidačních, redukčních i inertních podmínkách zahrnujících atmosféry syntetického vzduchu, oxidu uhličitého, dusíku, vodíku a oxidu uhelnatého. Tab. 3.1.2.1 prezentuje schéma transformačních mechanismů β-Fe_2O_3 v použitých atmosférách, včetně přibližných teplotních intervalů, při nichž k transformacím dochází. Zatímco atmosféra syntetického vzduchu se projevila dle očekávání oxidačními a atmosféra vodíku naopak silně redukčními vlastnostmi,

atmosféry oxidu uhličitého a dusíku se v kombinaci s vysokou teplotou projevily jako mírně redukční prostředí. Zvláštní pozornost pak bylo třeba věnovat atmosféře oxidu uhelnatého, která tvořila při nižších teplotách redukční prostředí a při vyšších teplotách prostředí vhodné k nauhličení materiálu.

Tab 3.1.2.1. Přehled termicky indukovaných transformačních mechanismů vzorku β-Fe_2O_3 v atmosférách syntetického vzduchu, oxidu uhličitého, dusíku, vodíku a oxidu uhelnatého.

Atmosféra	**Mechanismus transformace**
Syntetický vzduch	$\beta\text{-}Fe_2O_3 \xrightarrow{700\text{-}760^\circ C} \alpha\text{-}Fe_2O_3$
CO_2	$\beta\text{-}Fe_2O_3 \xrightarrow{475\text{-}575^\circ C} \alpha\text{-}Fe_2O_3 \xrightarrow{500\text{-}700^\circ C} Fe_3O_4$
N_2	$\beta\text{-}Fe_2O_3 \xrightarrow{625\text{-}700^\circ C} \alpha\text{-}Fe_2O_3 \xrightarrow{675\text{-}825^\circ C} Fe_3O_4 \xrightarrow{825\text{-}900^\circ C} FeO$
H_2	$\beta\text{-}Fe_2O_3 \xrightarrow{280\text{-}340^\circ C} Fe_3O_4 \xrightarrow{340\text{-}420^\circ C} \alpha\text{-}Fe$
CO	$\beta\text{-}Fe_2O_3 \xrightarrow{225\text{-}350^\circ C} Fe_3O_4 \xrightarrow{350\text{-}525^\circ C} \alpha\text{-}Fe \xrightarrow{550\text{-}625^\circ C} Fe_3C \xrightarrow{625\text{-}725^\circ C} Fe_5C_2 \xrightarrow{725\text{-}775^\circ C} Fe_3C \xrightarrow{\text{nad } 775^\circ C} Fe_3C + C$

3.2. Příprava nZVI, jejich vlastnosti a modifikace

3.2.1. Příprava nZVI se sférickou 3D architekturou

3.2.1.1. Cíle

Běžné způsoby přípravy nZVI částic zahrnující termicky indukovanou redukci železo obsahujících prekurzorů a redukci Fe^{2+} a Fe^{3+} iontů ve vodném prostředí pomocí borohydridu vedou obvykle k částicím s přibližně sférickou morfologií (při termicky indukované redukci si částice většinou zachovají morfologické vlastnosti prekurzoru, který je nejčastěji tvořen přibližně sférickými částicemi). Takové částice mají tendenci k agregaci, což může vést ke snížení jejich efektivity při odbourávání polutantů. Z tohoto důvodu jsou také hledány částice nZVI s jinou než sférickou morfologií, u nichž by byla agregace potlačena. Cílem této kapitoly bylo sledování vlivu morfologie na mechanismus redukce nanočástic Fe_3O_4 se sférickou 3D architekturou a optimalizace podmínek přípravy nZVI tak, aby nedošlo k narušení sférické architektury nanočástic. Takový materiál by měl následně velký potenciál pro odbourání polutantů.

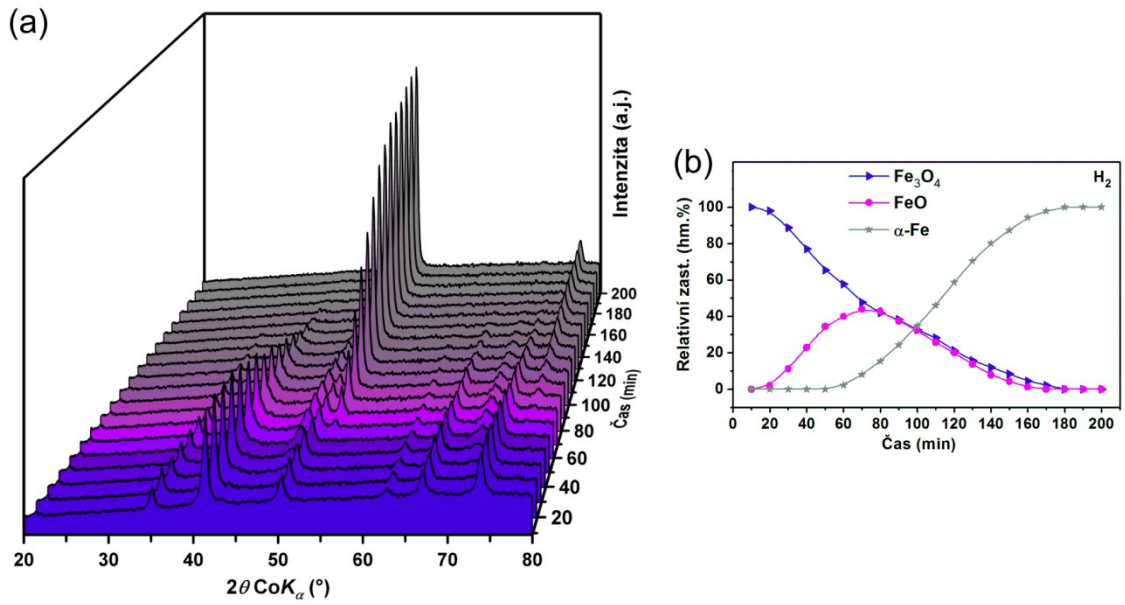
3.2.1.2. Experimentální část

Příprava nZVI částic se sférickou 3D architekturou byla provedena izotermickým žíháním přibližně 40 mg nanočástic Fe_3O_4 uspořádaných v 3D sférické morfologii (připraveny hydrotermální cestou z $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ za přítomnosti citrátu sodného, močoviny a polyakrylamidu) v redukční vodíkové atmosféře při teplotě 300 °C a tlaku vodíku 2 bar po dobu 200 min. Difrakční záznamy byly opakovaně měřeny každých 10 min. Připravený materiál byl pro účely této studie charakterizován pomocí SEM, TEM, XRD a Mössbauerovy spektroskopie.

3.2.1.3. Výsledky

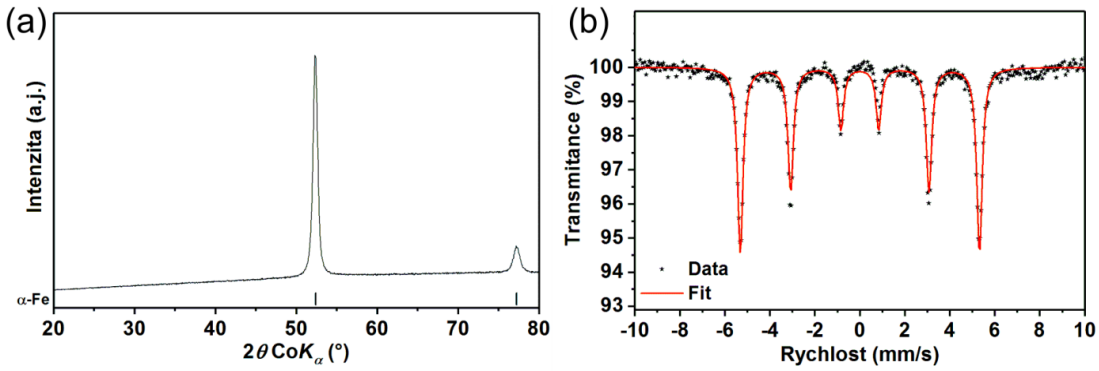
Klastry magnetitu se sférickou morfologií o celkové velikosti přibližně 280 nm jsou tvořeny nanočásticemi s MCL o velikosti 18 nm (hodnota získána výpočtem pomocí Rietveldovy analýzy). Vzhledem ke snaze o zachování morfologie připravovaných nZVI částic byla zvolena co možná nejnižší teplota redukce v kombinaci spolu se zvýšeným tlakem vodíku, který proces redukce urychluje. Izotermická redukce probíhající při teplotě 300 °C (Obr. 3.2.1.1) se skládá ze dvou procesů: (i) z částečné redukce magnetitu na wüstit, která začíná velmi brzy po dosažení teploty 300 °C; a (ii)

z následné redukce na α-Fe, které se v difrakčních záznamech objevuje po 70 minutách izotermického žíhání. Úbytek magnetitu je pozvolný a trvá 180 min. S narůstajícím zastoupením α-Fe postupně klesá množství wüstitu. To naznačuje, že wüstit tvoří rozhraní mezi magnetitem a α-Fe, které se s postupující redukcí zmenšuje. Po 160 minutách, kdy materiál ještě obsahuje malé množství magnetitu, dokonce mizí wüstit z difrakčních záznamů zcela a zbývající magnetit je redukován buď s velmi malým rozhraním wüstitu (které není dostatečně krystalické pro detekci pomocí XRD) nebo přímo na α-Fe.

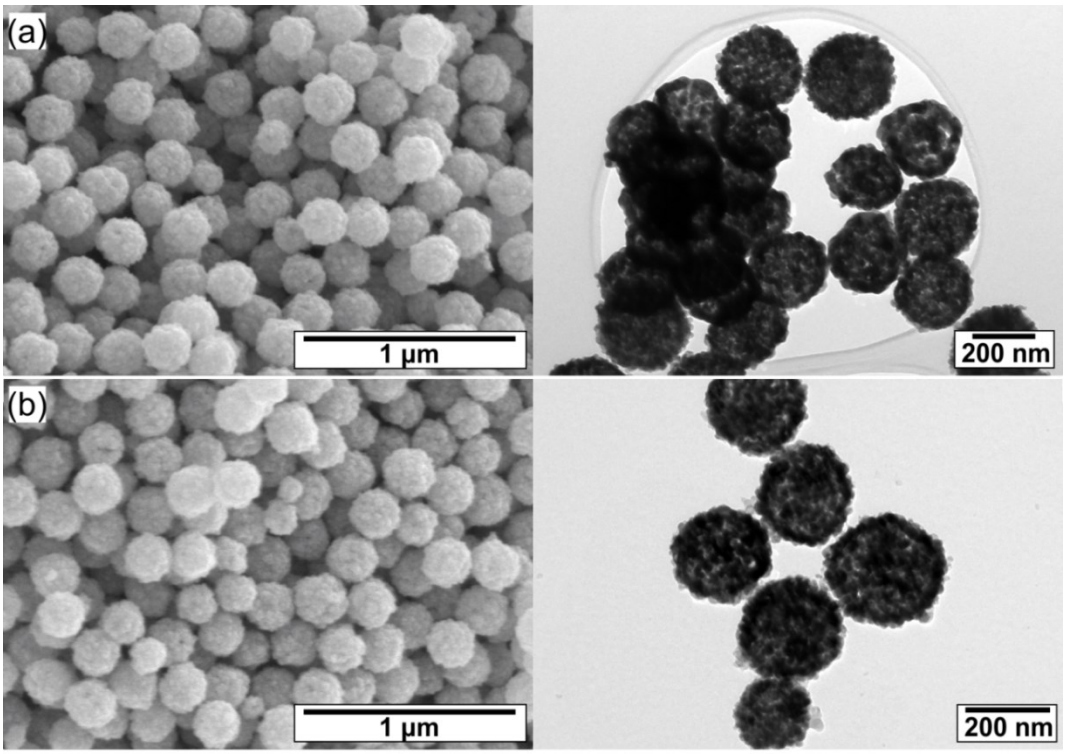


Obr. 3.2.1.1. (a) Vývoj difrakčních záznamů a (b) kvantifikace fázového zastoupení v průběhu transformace Fe_3O_4 se speciální 3D sférickou morfologií nanočástic v atmosféře H_2.

Z pohledu fázového složení (Obr. 3.2.1.2a) je připravený materiál tvořen čistým α-Fe s mírně zvětšenými MCL (25 nm) oproti použitému magnetitu. Čistotu α-Fe z pohledu železo obsahujících fází potvrdilo také Mössbauerovské spektrum (Obr. 3.2.1.2b), v němž sextet reprezentující α-Fe tvořil jedinou komponentu. Připravený materiál si zároveň zachovává morfologické vlastnosti použitého magnetitu, což potvrzují snímky z elektronové mikroskopie (Obr. 3.2.1.3).



Obr. 3.2.1.2. (a) Difrakční záznam a (b) Mössbauerovské spektrum měřené při pokojové teplotě vzorku nZVI se sférickou 3D architekturou.



Obr. 3.2.1.3. Snímky pořízené pomocí SEM (vlevo) a TEM (vpravo) vzorku (a) magnetitu a (b) připravených nZVI částic se sférickou 3D architekturou.

3.2.1.4. Závěr

Cílem této kapitoly bylo popsat přípravu nanočástic ZVI uspořádaných do klastrů se sférickou 3D architekturou. Termicky indukovaná redukce klastrů nanočástic magnetitu se ukázala jako vhodná metoda přípravy, která při volbě relativně nízké teploty redukce v kombinaci se zvýšeným tlakem vodíku vedla k přípravě nZVI se zachovanými morfologickými vlastnostmi. Charakterizace připravených částic nZVI pomocí XRD a Mössbauerovy spektroskopie potvrdila fázovou čistotu materiálu, který je vzhledem k velké ploše povrchu aplikačně zajímavý v oblasti čištění vod.

3.2.2. Částice nZVI stabilizované oxidickou slupkou s kontrolovanou tloušťkou: příprava, vlastnosti a použití

3.2.2.1. Cíle

V současné době patří nZVI v oblasti čištění podzemních vod a půd mezi nejvyužívanější průmyslové materiály s redukčními vlastnostmi. Nemodifikované částice nZVI jsou pyroforické, což zvyšuje nároky na jejich skladování a přepravu. Z tohoto důvodu lze povrch částic stabilizovat (pasivovat) anorganickou slupkou, v tomto případě oxidickou, která zajišťuje materiálu stabilitu na vzduchu. Ačkoliv způsoby modifikace povrchu částic oxidickou slupkou jsou již známy, mechanismus jejího vzniku a možnost řízení její tloušťky nebyly dosud objasněny. Běžné způsoby pasivace ale zároveň negativně ovlivňují reaktivitu materiálu, což vedlo ke studiu možností reaktivace pasivovaných nZVI před jejich použitím, mezi něž patří například sonifikace, a zejména proces označovaný jako aktivace nZVI. Na rozdíl od přechozích kapitol, kde byly mimo jiné představeny cesty termicky indukovaných reakcí vedoucí k přípravě nZVI (α-Fe), se tato kapitola zabývá modifikací povrchu již připravených částic. Jejím cílem je objasnění mechanismu vzniku slupky, možnosti řízení její tloušťky vhodnou volbou podmínek přípravy a jejího vlivu na fyzikálně-chemické charakteristiky připravených částic. Dalším cílem je příprava takového materiálu, který by byl stabilní na vzduchu a zároveň by si zachoval své výhody v oblasti reaktivity (tj. nebyla by nutná jeho reaktivace).

3.2.2.2. Experimentální část

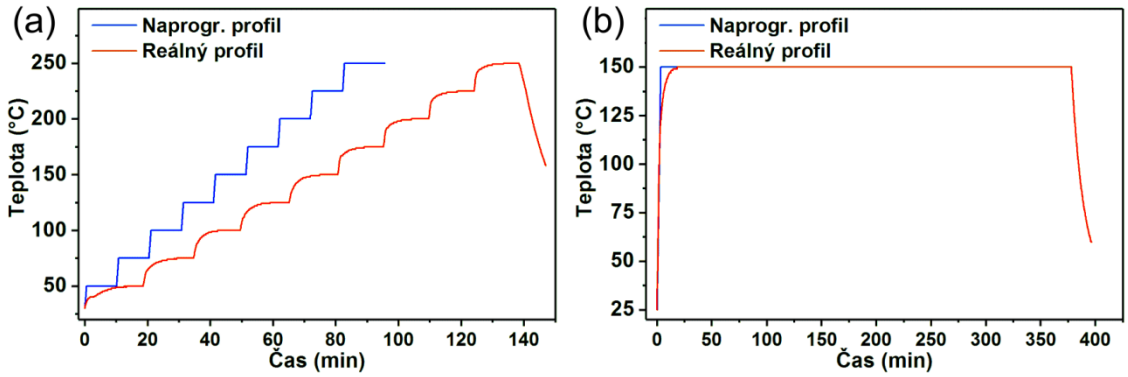
Nemodifikované nZVI, které bylo použito k monitorování růstu oxidické slupky na povrchu nZVI a k přípravě nZVI s kontrolovanou tloušťkou slupky, bylo připraveno termicky indukovanou redukcí oxidu železitého ve vodíkové atmosféře.[172,176] Takto připravené částice jsou analogické komerčně dostupnému nemodifikovanému nZVI NANOFER 25 (NANO IRON, ČR). Připravené nemodifikované nZVI bylo označeno jako nZVI_0. Pro účely porovnání reaktivity materiálů byly v rámci studie využity také komerční nemodifikované nZVI NANOFER 25, šarže 655 (dále označeno jako NF_25) a stabilizované nZVI NANOFER STAR, šarže 197 (dále označeno jako NF_STAR) od firmy NANO IRON (ČR). Pro experimenty zaměřené na kinetiku odbourání Cr(VI) byl navíc použit také NF_STAR aktivovaný podle publikované procedury aktivace nZVI.[212]

Přímý náhled do problematiky růstu oxidické slupky na povrchu nZVI částic byl proveden pomocí tří experimentálních technik: VT-XRD, TGA a TPO. Použité nZVI bylo připraveno vždy přímo v přístroji, který byl dále využit k monitorování růstu slupky tak, aby byla co nejvíce eliminována možnost kontaktu částic nZVI s atmosférickým kyslíkem. Všechny experimenty byly provedeny ve směsi 2 mol% O_2 v N_2. Dva experimenty byly provedeny s využitím VT-XRD podle teplotních profilů na Obr. 3.2.2.1: (a) krokové zahřívání částic nZVI až do teploty 250 °C s načítáním difrakčních záznamů každých 25 °C (tj. 25, 50, 75, …, 250 °C; reálný profil měření odpovídá lineárnímu nárůstu teploty 1,67 °C/min); (b) izotermické žíhání částic nZVI při 150 °C po dobu 360 min s opakovaným načítáním difrakčních záznamů. TGA byla využita k monitorování růstu oxidické slupky také při dvou experimentech: (i) při izotermickém experimentu při pokojové teplotě trvajícím 600 min; a (ii) při izotermickém žíhání při teplotě 150 °C po dobu 360 min s nárůstem teploty na požadovanou hodnotu 10 °C/min. Podobně také TPO byla využita pro dva experimenty, které byly provedené při pokojové teplotě a při 160 °C.

Materiály, které byly použity pro následnou komplexní charakterizaci (zahrnující TEM, HR-TEM, XRD, Mössbauerovu spektroskopii, magnetická měření, BET SSA a porozitu), a testování reaktivity, byly připraveny ve větším měřítku (desítky gramů) na základě dat a informací získaných z přímého monitorování růstu oxidické slupky. Nemodifikované nZVI bylo stabilizováno pomocí oxidické slupky s kontrolovanou tloušťkou, jíž bylo dosaženo vhodným nastavením teploty pasivace. Stabilizace byla provedena v laboratorní peci při teplotách 25, 100, 115 a 150 °C (vzorky pojmenované nZVI_4, nZVI_5, nZVI_7 a nZVI_10) udržovaných po dobu 240 min ve směsi 2 mol% O_2 v N_2.

Experimenty zaměřené na reaktivitu připravených materiálů vůči Cu(II) a Cr(VI) byly provedeny v anaerobních podmínkách. Zásobní roztoky Cu(II) a Cr(VI) byly připraveny z pentahydrátu síranu železnatého ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$, p.a., Sigma-Aldrich) a chromanu draselného (K_2CrO_4, p.a., Sigma-Aldrich) s použitím odkysličené deionizované vody. Vstupní koncentrace Cu(II) a Cr(VI) byly 1 mg/l jako Cu a Cr ve finálním objemu 310 ml. V experimentech zaměřených na zhodnocení efektivity byly roztoky Cu(II) a Cr(VI) smíchány s různými množstvími nZVI v rozsahu 60 až 300 mg (výsledná koncentrace v rozsahu přibližně 200 až 900 mg/l), pH bylo upraveno na 7 pomocí 2 % roztoku HCl. Připravené vzorky byly sonifikovány jednu minutu a následně třepány 24 hod na rotační třepačce. V experimentech zaměřených na kinetiku reakce

byly roztoky Cu a Cr smíchány se 100 mg nZVI vzorků (odpovídá finální koncentraci Fe 322 mg/l). Ihned po smíchání nZVI s roztoky Cu a Cr byly připravené vzorky sonifikovány po dobu jedné minuty a pH bylo upraveno na hodnotu 7 pomocí 2 % roztoku HCl. Vzorky byly nepřetržitě třepány na rotační třepačce a analyzovány po 1, 2, 5, 7, 14 a 21 dnech. Vzorky odebrané k analýze byly zfiltrovány přes 0,45 µm stříkačkové filtry a zbytková koncentrace Cu a Cr byla stanovena pomocí AAS. Analýza byla provedena pomocí absorpčních čar 324,8 a 357,9 nm pro Cu a Cr. Standardy Cu a Cr roztoků byly připraveny s použitím komerčních standardů TraceCERT (Fluka). Rozsah kalibračních křivek byl mezi 5 a 50 mg/l Cu a Cr. Limit detekce (LOD) a limit kvantifikace (LOQ) byly spočítány na 1,66/1,55 µg/l (LOD) a 6,75/6,05 µg/l (LOQ) pro Cu a Cr.



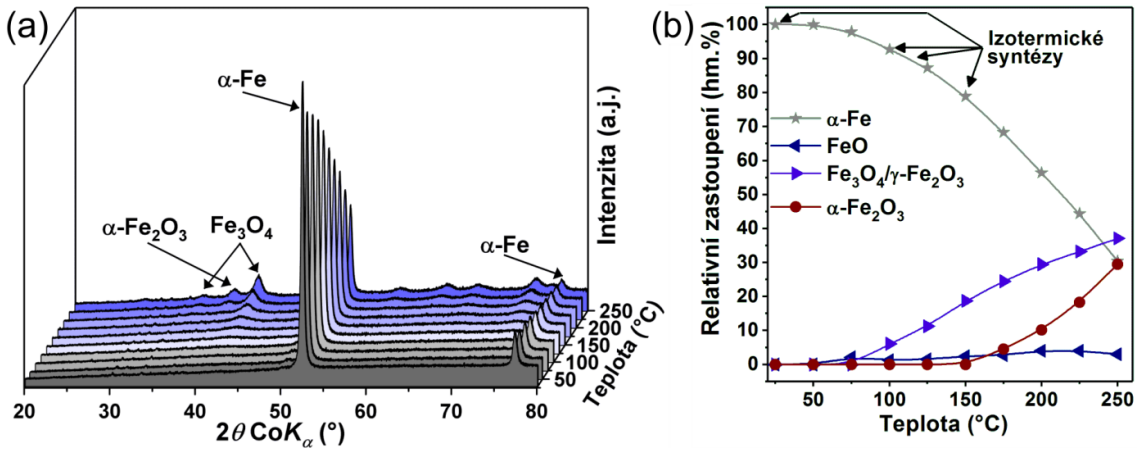
Obr. 3.2.2.1. Profily měření VT-XRD použité při monitorování růstu slupky na částicích nZVI (a) při krokovém zahřívání a (b) při izotermickém žíhání v atmosféře směsi 2 mol.% O_2 v N_2.

3.2.2.3. Výsledky

In situ pozorování povrchové oxidace nZVI

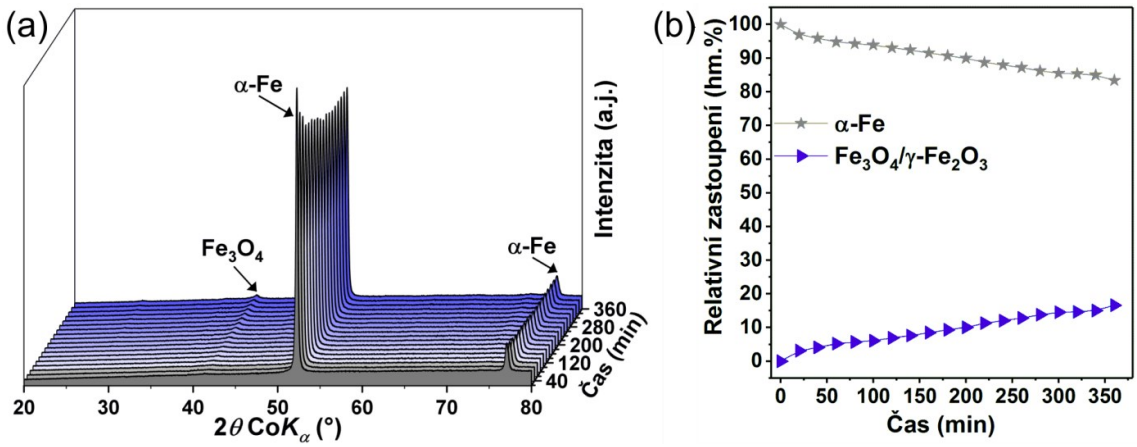
Vystavení nemodifikovaných částic nZVI kontaktu s atmosférickým kyslíkem vede k jejich velmi prudké oxidaci. To je způsobeno prakticky neomezenou dostupností atmosférického kyslíku v kombinaci s nanočásticovým charakterem nZVI, kdy velká plocha povrchu poskytuje reakční prostor pro oxidaci velkého množství atomů Fe současně. Z tohoto důvodu je pro rychlost oxidace nZVI klíčové množství dostupného kyslíku. In situ monitorovaná oxidace povrchu nemodifikovaných nZVI byla proto provedena pomocí tří komplementárních experimentálních technik (tj. VT-XRD, TGA a TPO) v prostředí s výrazně omezeným množství kyslíku.

Náhled na strukturní změny související s oxidací částic nZVI umožnila VT-XRD. Na Obr. 3.2.2.2 je znázorněn vývoj difrakčních záznamů a fázového zastoupení při experimentu s krokovým zahříváním materiálu až do teploty 250 °C. Již při relativně nízkých teplotách (okolo 75 °C) začíná docházet k oxidaci α-Fe na wüstit (FeO). Navíc při teplotách od 100 °C je v difrakčních záznamech pozorována také kubická spinelová struktura patřící magnetitu/maghemitu. Vzhledem k tomu, že zastoupení wüstitu dosahuje 3 – 4 hm.% v průběhu celého zbytku experimentu a množství magnetitu dále narůstá až na finálních 37 hm.% při 250 °C, lze předpokládat, že wüstit tvoří rozhraní mezi jádry nanočástic tvořenými α-Fe a magnetitovou slupkou na jejich povrchu. Kromě zmíněných procesů dochází při teplotách nad 175 °C k další oxidaci na hematit. V průběhu celého experimentu pokleslo relativní zastoupení α-Fe na úkor přítomných oxidů z původních 100 na finálních 30 hm.%.



Obr. 3.2.2.2. (a) Vývoj RTG difrakčních záznamů a (b) kvantifikace fázového zastoupení během růstu oxidické slupky na nanočásticích ZVI při krokovém zahřívání materiálu v atmosféře směsi 2 mol.% O_2 v N_2. V části (b) jsou uvedeny teploty, které byly následně použity při izotermické přípravě stabilních nZVI s různou tloušťkou oxidické slupky.

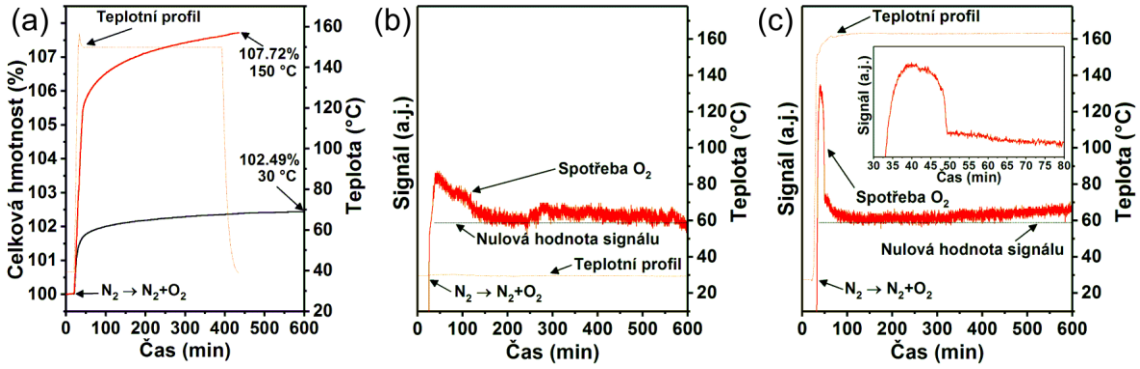
Izotermické žíhání nZVI při 150 °C monitorované pomocí VT-XRD (Obr. 3.2.2.3) poukázalo na oxidaci částic nZVI přímo na magnetit, tj. bez přítomnosti krystalického wüstitu. To naznačuje, že rozhraní mezi jádry nZVI a magnetitovou slupkou není dostatečně krystalické, aby jej bylo možné pozorovat pomocí XRD. Zastoupení magnetitu, který je zároveň jedinou krystalickou formou oxidů železa pozorovanou při tomto experimentu, narůstá lineárně a po 360 min žíhání dosahuje 17 hm.%.



Obr. 3.2.2.3. (a) Vývoj difrakčních záznamů a (b) kvantifikace fázového zastoupení během růstu oxidické slupky na nanočásticích ZVI při izotermickém žíhání materiálu při 150 °C v atmosféře směsi 2 mol.% O_2 v N_2.

Pro hlubší porozumění procesu tvorby oxidické slupky, kterou je obtížné kvantifikovat pomocí XRD, byla zapojena také TGA. Oxidace nZVI (čistého α-Fe) na Fe_3O_4 nebo Fe_2O_3 je teoreticky spojena s nárůstem hmotnosti 38,2, respektive 43,0 %. Tento nárůst zahrnuje začlenění potřebného množství atomů kyslíku do struktury nZVI. Oba provedené experimenty (tj. při pokojové teplotě i při 150 °C, Obr. 3.2.2.4a) ukazují na prudké zvýšení hmotnosti během prvních 15 min od začátku experimentu (tj. promývání reakční komory směsí 2 mol% O_2 v N_2). Ačkoliv při pokojové teplotě činil celkový nárůst hmotnosti 2,5 % (odpovídá 6,5 hm.% magnetitu), více než 1,5 % bylo dosaženo právě během prvních 15 min. Při teplotě 150 °C se celková hmotnost zvětšila o 7,7 %, což odpovídá obsahu magnetitu 20,4 hm.%. V tomto případě byl nárůst hmotnosti rozdělen do dvou intervalů: (i) do již zmíněných prvních 15 min zahrnujících ohřev na požadovanou teplotu, během nějž došlo ke zvýšení hmotnosti o 5,5 %; a (ii) k následnému pozvolnějšímu nárůstu probíhajícímu po celou zbývající dobu experimentu. Podle Cabrera-Mottovy teorie oxidace kovů lze prudký nárůst hmotnosti na počátku experimentu vysvětlit vytvořením velmi tenké vrstvy oxidů železa na povrchu částic.[209] Jeho následné zpomalení je způsobeno sníženou schopností iontů železa difundovat skrz oxidickou slupku z jader na povrch částic.[358] Jako velmi zajímavé se navíc jeví srovnání experimentů TGA a VT-XRD při 150 °C. Množství magnetitu kvantifikované z difrakčních záznamů po 360 min velmi dobře koreluje s vypočítaným množstvím magnetitu obsaženým po 360 min experimentu (je nutno vzít také v úvahu, že část slupky, zejména její úplný povrch na rozhraních, bude vždy rentgeno-amorfní; z XRD 17 hm.%., z TGA 19,8 hm.%).

Třetí použitá technika, TPO, umožnila náhled na mechanismus růstu slupky skrz množství spotřebovaného kyslíku reprezentovaného intenzitou signálu (Obr. 3.2.2.4b,c). Prudký nárůst signálu v obou provedených experimentech (tj. při pokojové teplotě a při 160 °C) potvrzuje vytvoření monovrstvy atomů kyslíku na povrchu nanočástic. Rozdíl je ovšem v kinetice tvorby oxidické slupky, která je řízena teplotně závislou rychlostí difúze atomů železa. Zatímco v experimentu při pokojové teplotě docházelo k pozvolnému poklesu intenzity signálu k nulovým hodnotám po dobu 150 min, v experimentu při 160 °C zůstala intenzita signálu blízko svého maxima přibližně 10 min, poté byl pozorován prudký pokles následovaný pozvolným přiblížením k nulové hodnotě. Tento vývoj opět reflektuje Cabrera-Mottovu teorii oxidace kovů, kdy pokles intenzity signálu reprezentuje nastávající saturaci kyslíku v povrchových vrstvách slupky, zatímco fluktuace signálu mírně nad nulovou hodnotou reprezentuje dosažení rovnováhy mezi nově adsorbovaným kyslíkem a kyslíkem začleněným do struktury oxidů železa.



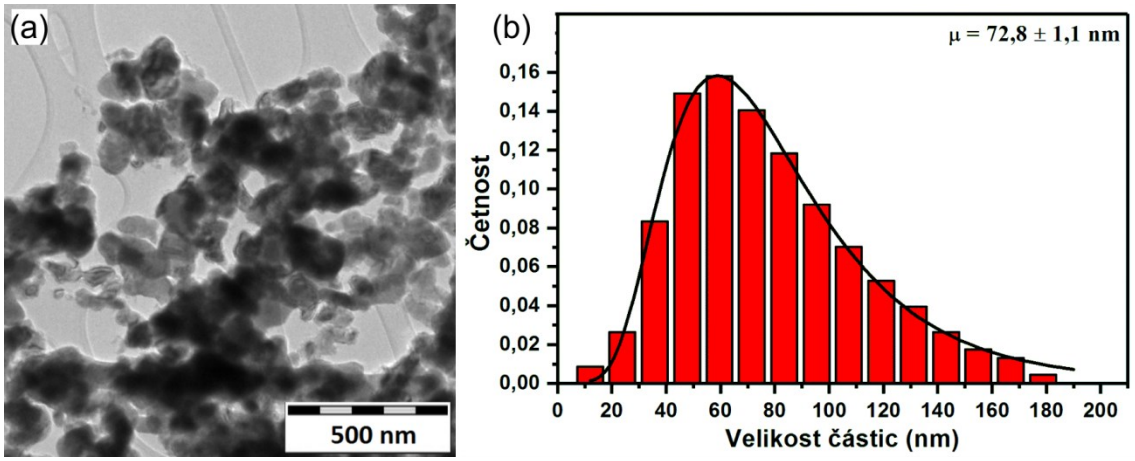
Obr. 3.2.2.4. Růst oxidické slupky na povrchu nZVI částic při izotermickém žíhání v atmosféře směsi 2 mol.% O_2 v N_2 zachycen pomocí (a) TGA při 30 a 150 °C, (b) TPO při 30 °C a (c) TPO při 160 °C.

Vlastnosti připravených na vzduchu stabilních nZVI

Zatímco experimenty zaměřené na in situ monitorování růstu oxidické slupky byly provedeny s použitím pouze malého množství materiálu (v řádu jednotek až desítek mg), nZVI materiály s kontrolovanými tloušťkami slupek na povrchu částic byly připraveny v množstvích desítek gramů. Ačkoliv s sebou tento přechod přináší nutnost optimalizace podmínek přípravy, je to první a nezbytný krok na cestě k potenciálnímu použití materiálů při reálných aplikacích.

Z morfologického pohledu tvoří nZVI připravené termicky indukovanými procesy obvykle klastry agregovaných nanočástic, což potvrzuje reprezentativní snímek z TEM

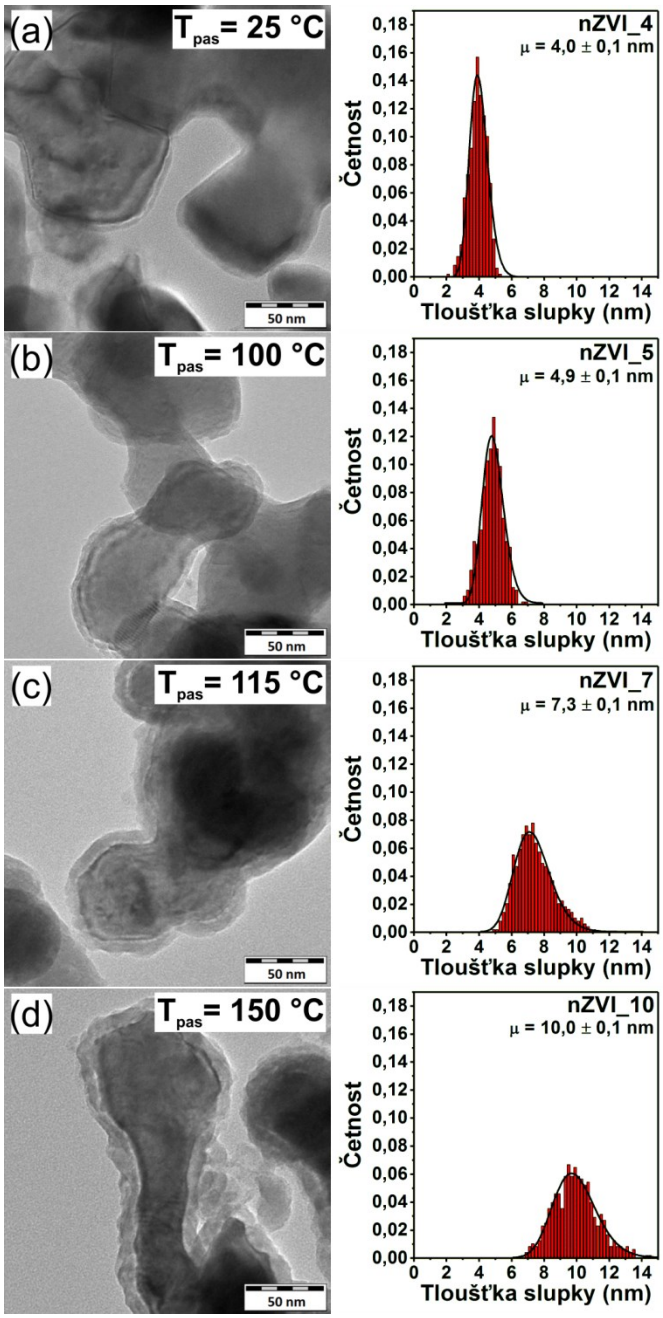
i v tomto případě (Obr. 3.2.2.5a). Jednotlivé částice jsou přibližně sférického tvaru, nicméně mohou být spečené dohromady. Střední velikost částic se pohybuje okolo 73 nm (hodnota zahrnuje jádra i slupku; velikostní distribuce odpovídá log-normálnímu rozdělení; Obr. 3.2.2.5b) a vzhledem k množství hodnot potřebnému k dosažení dostatečné statistické kvality byla stanovena ze vzorků nZVI se 4 a 5 nm slupkou (teplota přípravy nZVI byla v obou případech stejná a zároveň výrazně vyšší než teplota pasivace, proto lze předpokládat, že současné využití obou vzorků k výpočtu distribuce velikosti částic lze použít, aniž by došlo ke zkreslení skutečných hodnot).



Obr. 3.2.2.5. (a) Snímek agregovaných částic nZVI pořízený pomocí TEM, (b) distribuce velikosti částic spočítaná ze vzorků nZVI_4 a nZVI_5.

Schopnosti řídit tloušťku pasivační oxidické slupky na částicích nZVI bylo dosaženo vhodnou volbou podmínek přípravy (zejména teploty a času). Nejdůležitějším parametrem přípravy je ovšem dostatečné omezení množství dostupného kyslíku, které nejen že brání nekontrolované oxidaci částic nZVI, ale také umožňuje vytvoření slupky s relativně úzkou distribucí tloušťky (Obr. 3.2.2.6). Zatímco pro částice s nejtenčí slupkou 4 nm byla distribuce tloušťky slupky velmi úzká (v intervalu 2,0 – 5,4 nm), pro částice s 10 nm slupkou se mírně rozšířila (v intervalu 6,8 – 14,6 nm). Nicméně intervaly, v nichž se tloušťka vytvořené slupky pohybovala, jsou u všech připravených vzorků nZVI výrazně užší v porovnání s dříve publikovanými daty.[197,216] Střední velikosti tloušťky slupek se u připravených vzorků pohybují v rozsahu od 4,0 do 9,9 nm (viz Obr. 3.2.2.6 a Tab. 3.2.2.1). Navíc se kromě tloušťky slupky mění také její charakter. Zatímco u vzorků nZVI s tenkými slupkami (4 a 5 nm) jsou celé částice homogenně pokryty kompaktní slupkou bez viditelných trhlin a defektů, u částic se 7 nm slupkou je již její narušení zřetelné. Trhliny a defekty ve slupce jsou potom

výrazně častější u částic s 10 nm slupkou. Toto pozorování potvrzují i snímky pořízené pomocí HR-TEM doplněné o prvkové mapování (Obr. 3.2.2.7). Tyto snímky naznačují, že charakter narušení slupky u vzorku nZVI částic s 10 nm slupkou je obdobný jako u částic, které podstoupily proces aktivace nZVI.[212] Prvkové mapování potvrzuje, že jádra jsou dominantně tvořena kovovým železem, zatímco slupky železem a kyslíkem ve formě oxidů. Relativně úzké rozhraní mezi jádry a slupkou naznačuje, že přechodová vrstva je velmi tenká, a tím pádem také ne příliš krystalická.

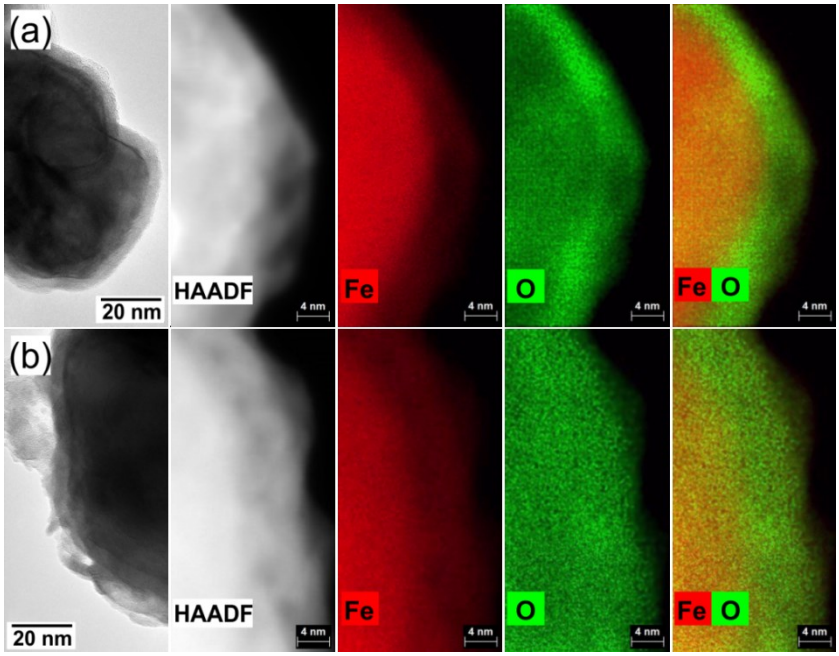


Obr. 3.2.2.6. Reprezentativní snímky připravených částic nZVI s oxidickou slupkou o tloušťce (a) 4, (b) 5, (c) 7 a (d) 10 nm pořízené pomocí TEM, včetně teploty přípravy a distribuce tloušťky oxidické slupky.

Charakter oxidické slupky také výrazně ovlivňuje SSA a porozitu. Ačkoliv se SSA u nZVI připravených borohydridovou cestou pohybuje typicky okolo 40 až 50 m^2/g,[197] u nZVI připravených termicky indukovanými procesy je menší.[195] Připravené nZVI částice s kontrolovanou tloušťkou oxidické slupky vykazují SSA v rozsahu od 18,4 do 24,4 m^2/g, přičemž SSA narůstá s narůstající tloušťkou slupky vlivem její zvětšující se porozity (to je potvrzeno plochou povrchu pórů; viz Tab. 3.2.2.1.).

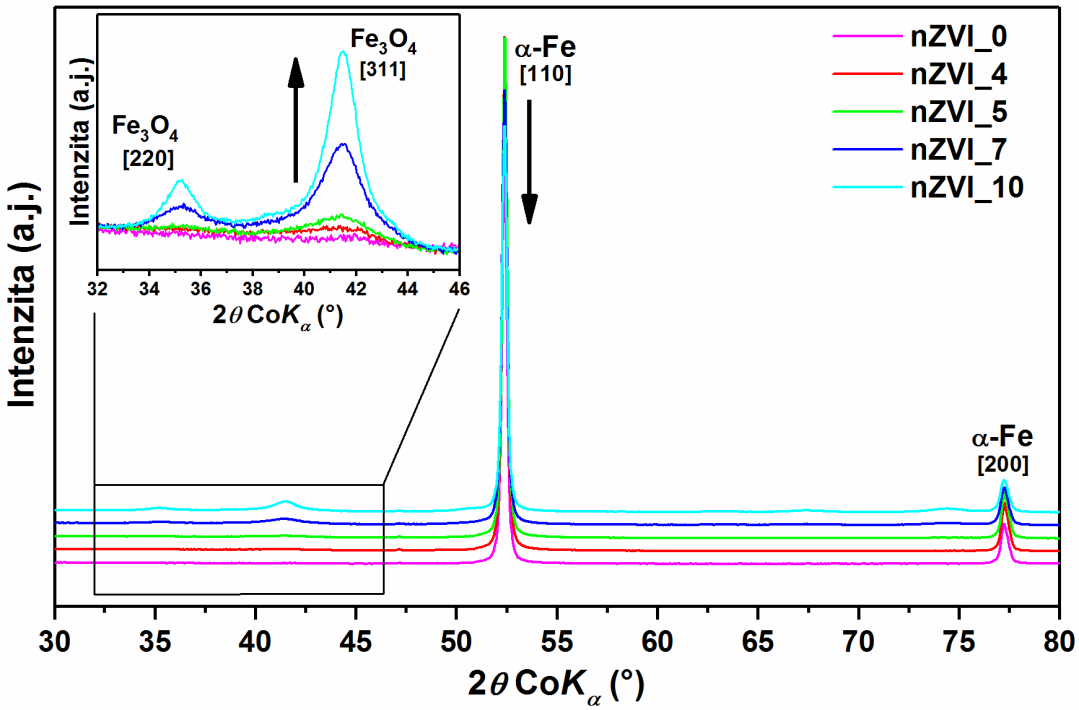
Tab. 3.2.2.1. Vlastnosti vzorků nZVI získané pomocí TEM (tloušťka slupky), BET SSA (SSA, plocha povrchu pórů (SA pórů)), PPMS (saturační magnetizace, M_s), Mössbauerovy spektroskopie (relativní plochy subspekter, RA) a TGA (vypočítaný obsah α-Fe a Fe_3O_4 a teplota stability).

Vzorek	TEM	BET SSA		PPMS	Mössbauerova spektroskopie					TGA		
	Slup. (nm)	SSA (m^2/g)	SA pórů (m^2/g)	M_s (Am^2/kg)	RA_{S1} (%)	RA_{S2} (%)	RA_{S3} (%)	RA_{D1} (%)	RA_{G1} (%)	α-Fe (hm.%)	Fe_3O_4 (hm.%)	Stab. (°C)
nZVI_0	---	---	---	201,9	89	---	---	1	10	---	---	---
nZVI_4	4,0	18,4	11,9	186,9	81	---	---	---	19	80,1	19,9	120
nZVI_5	4,9	18,8	13,7	188,1	79	---	---	3	18	79,9	20,1	120
nZVI_7	7,3	23,3	16,6	168,2	69	2	3	---	26	69,8	30,2	160
nZVI_10	9,9	24,4	18,1	160,2	61	4	6	---	29	61,6	38,4	180



Obr. 3.2.2.7. HR-TEM snímky a prvkové mapování Fe a O (a) 4 nm a (b) 10 nm oxidické slupky na povrchu částic vzorku nZVI_4 a nZVI_10.

Ze strukturního a fázového pohledu jsou materiály tvořeny zejména α-Fe (Obr. 3.2.2.8). Úzké difrakční čáry reprezentující difrakce na strukturních rovinách 110 a 200 naznačují dobrou krystalinitu fáze. S narůstající tloušťkou oxidické slupky klesá MCL z původních 69,6 nm pro nemodifikované částice nZVI až na 55,9 nm pro nZVI částice s 10 nm slupkou (Tab. 3.2.2.2; odchylky MCL od klesajícího trendu jsou v rámci experimentální chyby). V difrakčních záznamech modifikovaných částic nZVI (tzn. nZVI se slupkami) jsou přítomny také široké difrakční čáry příslušející strukturním rovinám 220 a 311 kubické spinelové struktury magnetitu/maghemitu (viz Obr. 3.2.2.8), jejichž intenzita narůstá se zvětšující se tloušťkou oxidické slupky. Navíc, protože nejsou přítomné v difrakčním záznamu nemodifikovaných částic nZVI, je zřejmé, že reprezentují oxidickou slupku na povrchu nanočástic. Velká šířka těchto difrakčních čar naznačuje nízkou krystalinitu magnetitu/maghemitu, která je ovlivněna nejen vlastní tloušťkou slupky, ale také povrchovými jevy. Krystalinita nicméně kopíruje trend narůstající tloušťky slupky pozorovaný pomocí TEM. Z pohledu zastoupení fází dochází k nárůstu množství magnetitu/maghemitu z 2,8 hm.% u nZVI částic se 4 nm slupkou až na 21,3 hm.% u nZVI částic s 10 nm slupkou. Z hlediska rozlišení magnetitu a maghemitu ukazuje v tomto případě mřížkový parametr na prakticky stechiometrický magnetit (Tab. 3.2.2.2).

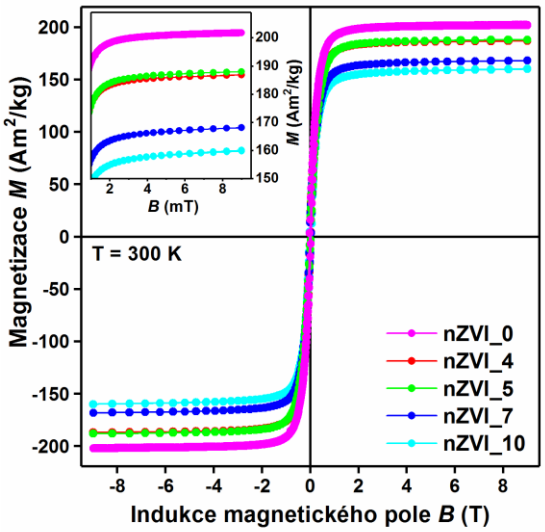


Obr. 3.2.2.8. RTG difrakční záznamy nemodifikovaných částic nZVI a nZVI částic s kontrolovanou tloušťkou oxidické slupky s detailem významných difrakcí magnetitu.

Tab. 3.2.2.2. Strukturní a fázové charakteristiky čerstvě připravených a jeden rok zestárlých nZVI materiálů získané pomocí Rietveldovy analýzy.

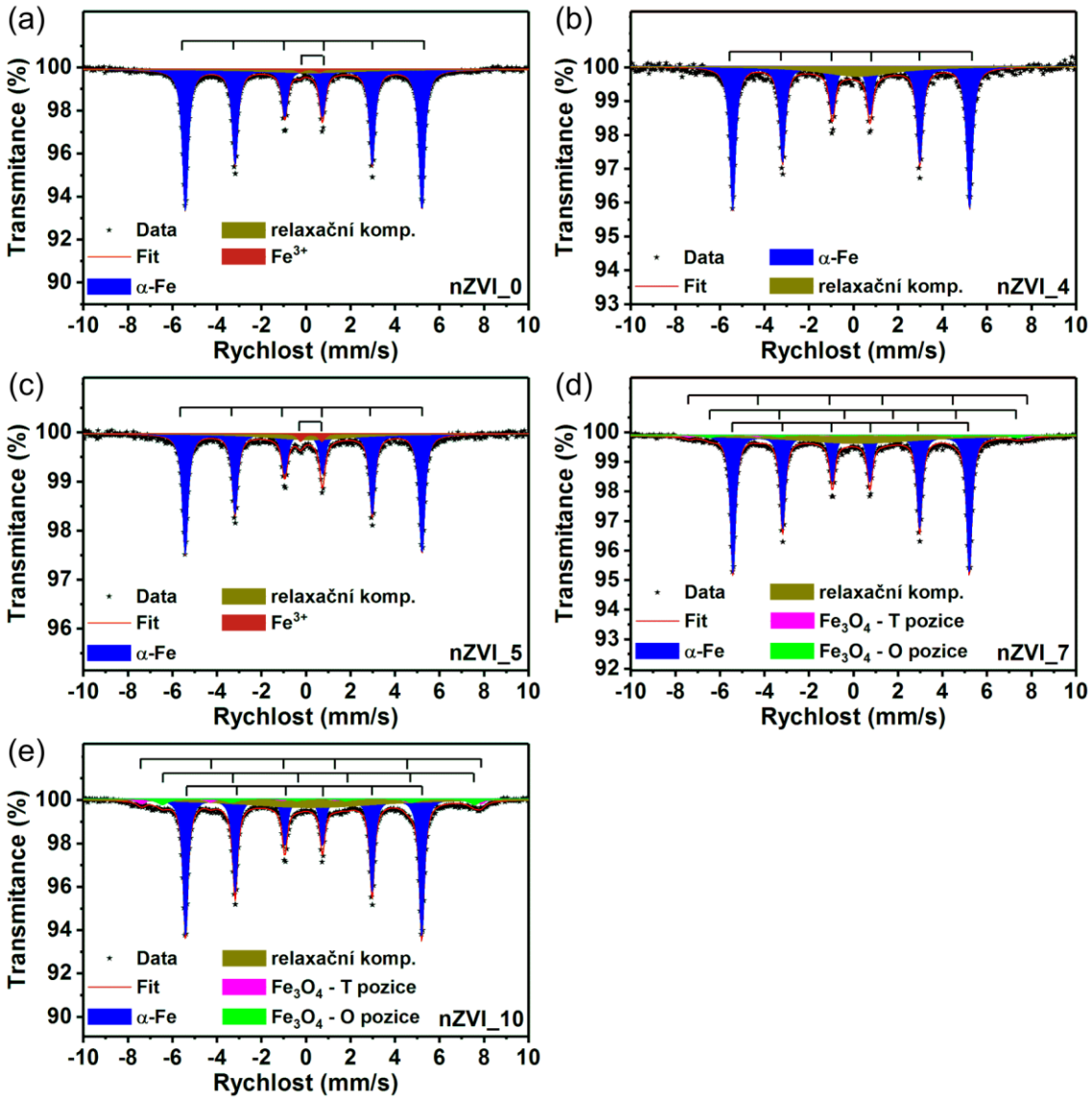
Vzorek	Čerstvé materiály					Materiály zestárlé jeden rok				
	α-Fe		Fe_3O_4			α-Fe		Fe_3O_4		
	Zast. (hm.%)	MCL (nm)	Zast. (hm%)	MCL (nm)	a (nm)	Zast. (hm.%)	MCL (nm)	Zast. (hm.%)	MCL (nm)	a (nm)
nZVI_0	100,0	69,6	---	---	---					
nZVI_4	97,2	64,3	2,8	3,3	0,8413	94,2	67,6	5,8	3,2	0,8410
nZVI_5	96,0	64,8	4,0	3,5	0,8411	94,4	67,6	5,6	3,5	0,8390
nZVI_7	87,2	56,7	12,8	5,7	0,8389	84,8	60,2	15,2	6,0	0,8390
nZVI_10	78,7	55,9	21,3	9,3	0,8390	76,2	56,1	23,8	9,5	0,8389

Další významnou charakteristikou nZVI jsou jejich magnetické vlastnosti. Typické hodnoty saturační magnetizace pro α-Fe a Fe_3O_4 v jejich makroskopických formách jsou $M_s \sim 215 - 220$ Am^2/kg[359] a $M_s \sim 90 - 100$ Am^2/kg.[11,18] Proto lze u připravených materiálů očekávat trend snižující se saturační magnetizace s narůstající tloušťkou slupky. Navíc lze předpokládat, že nanočásticový charakter připravených materiálů bude mít za následek celkové snížení hodnot saturační magnetizace. Oba výše uvedené předpoklady byly experimentálně potvrzeny (Obr. 3.2.2.9 a Tab. 3.2.2.1). Zatímco nejvyšší hodnota saturační magnetizace byla zaznamenána pro nemodifikované nZVI (201,9 Am^2/kg), u vzorků modifikovaných částic docházelo s narůstající tloušťkou slupky k jejímu poklesu. Výjimku tvoří pouze materiály s tenkými slupkami, kde hodnota saturační magnetizace pro nZVI s 5 nm slupkou je mírně vyšší než pro nZVI se 4 nm slupkou, což je zřejmě způsobeno strukturním uspořádáním slupky.



Obr. 3.2.2.9. Hysterezní smyčky nemodifikovaného nZVI a nZVI s kontrolovanou tloušťkou oxidické slupky získané pomocí PPMS při 27 °C (300 K).

V Mössbauerovských spektrech připravených nZVI částic (Obr. 3.2.2.10) byl jako hlavní komponenta identifikován sextet S1 s hyperjemnými parametry odpovídajícími α-Fe (relativní plochy jednotlivých komponent jsou uvedeny v Tab. 3.2.2.1). Jeho relativní plocha klesala s rostoucí tloušťkou oxidické slupky z původních 89 % pro nemodifikované nZVI až na 61 % pro nZVI s 10 nm slupkou. Vedle sextetu S1 byla ve všech spektrech přítomná také relaxační komponenta G1 (singlet), která reprezentuje strukturně neuspořádané atomy železa v oxidické slupce a na rozhraních mezi jádry a slupkami. Ačkoliv izomerní posun naznačuje, že komponenta reprezentuje zejména ionty železa ve stavu Fe^{3+}, ionty Fe^{2+} a atomy Fe^{0} do ní mohou také přispívat. Její relativní plocha narůstá s rostoucí tloušťkou slupky z 10 % pro nemodifikované nZVI až na 29 % pro nZVI s 10 nm slupkou. Kromě těchto komponent se ve vzorcích nZVI se silnějšími slupkami (tj. 7 a 10 nm) objevují také sextety S2 a S3, jež vzhledem ke svým hyperjemným parametrům reprezentují tetraedrické (T) a oktaedrické (O) pozice magnetitu (hyperjemné parametry se sice mírně odlišují od těch uvedených v literatuře, nicméně tento rozdíl je způsoben nedostatečnou krystalinitou a defekty v oxidické slupce způsobujícími neekvivalentní magnetické okolí a poruchy ve sférickém rozložení náboje okolo atomů Fe). Jejich souhrnná relativní plocha dosahuje maximálně 10 % (viz Tab. 3.2.2.1). Ve vzorcích nemodifikovaných částic nZVI a nZVI částic s 5 nm slupkou se navíc v minoritním množství objevuje dublet D1 (do 3 %), který reprezentuje magneticky neuspořádané Fe^{3+}.



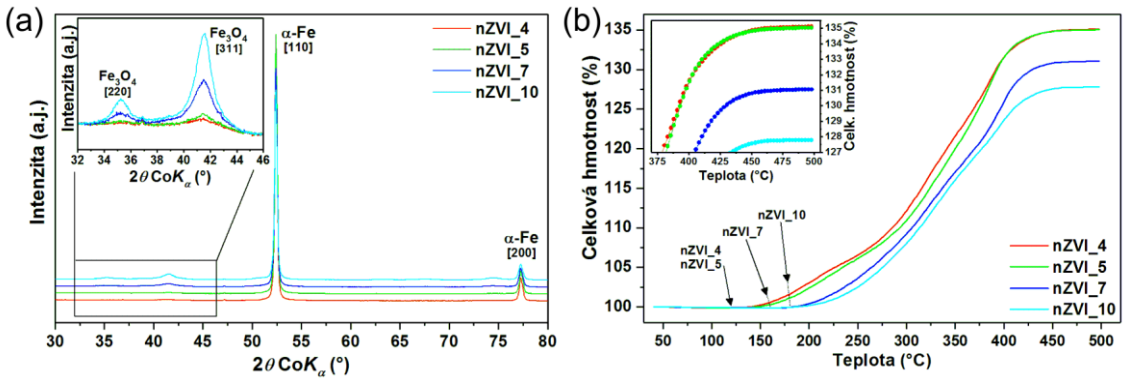
Obr. 3.2.2.10. Mössbauerovská spektra (a) vzorku nZVI bez stabilizace a nZVI vzorků stabilizovaných (b) 4, (c) 5, (d) 7 a (e) 10 nm oxidickou slupkou.

Termická a dlouhodobá stabilita

Dlouhodobá stabilita nZVI materiálů při zachování jejich vlastností je jedním z významných parametrů ovlivňujících jejich praktickou použitelnost. Za tímto účelem byly materiály jeden rok skladovány v běžných podmínkách (tj. za přístupu atmosférického kyslíku) a následně charakterizovány z pohledu strukturních a fázových změn (Obr. 3.2.2.11a). Výsledek je velmi uspokojivý, protože zestárlé materiály vykazují velmi podobné fázové složení jako původní (čerstvé) materiály (viz Tab. 3.2.2.2). V žádném ze zestárlých materiálů nebyl pozorován vznik wüstitu.[202] Relativní zastoupení α-Fe pokleslo na úkor magnetitu nezávisle na tloušťce oxidické slupky maximálně o 3 hm.%. To poukazuje na aplikovatelnost připravených nZVI

částic v období minimálně jednoho roku od jejich výroby bez zvýšených nároků na skladování. V průběhu sledovaného období navíc téměř nedochází ke změnám ve velikosti MCL, což poukazuje na fakt, že jádra nZVI částic si zachovávají velikost a slupka svou tloušťku.

Kromě dlouhodobé stability byla ověřena také termická stabilita připravených nZVI. Při použití již uvedeného teoretického nárůstu hmotnosti při oxidaci α-Fe na Fe_3O_4 (nárůst 38,2 %) a modelovém předpokladu, že částice stabilizovaných nZVI jsou tvořeny jádry z Fe^0 a slupkou z Fe_3O_4, lze pomocí nárůstu hmotnosti spočítat celkový obsah kovového železa. U vzorků stabilizovaných nZVI částic se tento nárůst pohyboval v rozmezí od 35,1 % pro nZVI se 4 nm slupkou do 27,8 % pro nZVI s 10 nm slupkou, což odpovídá obsahu kovového železa 80,1 a 61,6 hm.% (viz Tab. 3.2.2.1 a Obr. 3.2.2.11b). Obecně lze pozorovat, že obsah Fe^0 stanovený pomocí TGA je přibližně o 15 % menší v porovnání s obsahem α-Fe stanoveným pomocí XRD. Tento rozdíl je zřejmě způsoben rentgeno-amorfními formami oxidů železa na povrchu částic, které nelze pomocí XRD detekovat. Z křivky nárůstu hmotnosti lze u charakterizovaných materiálů odhadnout také teplotu stability (tj. teplotu, při níž začíná docházet k nárůstu hmotnosti reprezentující oxidaci α-Fe v jádrech). Tato teplota je okolo 120 °C pro nZVI s tenkými slupkami a zvyšuje se s narůstající tloušťkou slupky až na 180 °C pro nZVI s 10 nm slupkou.



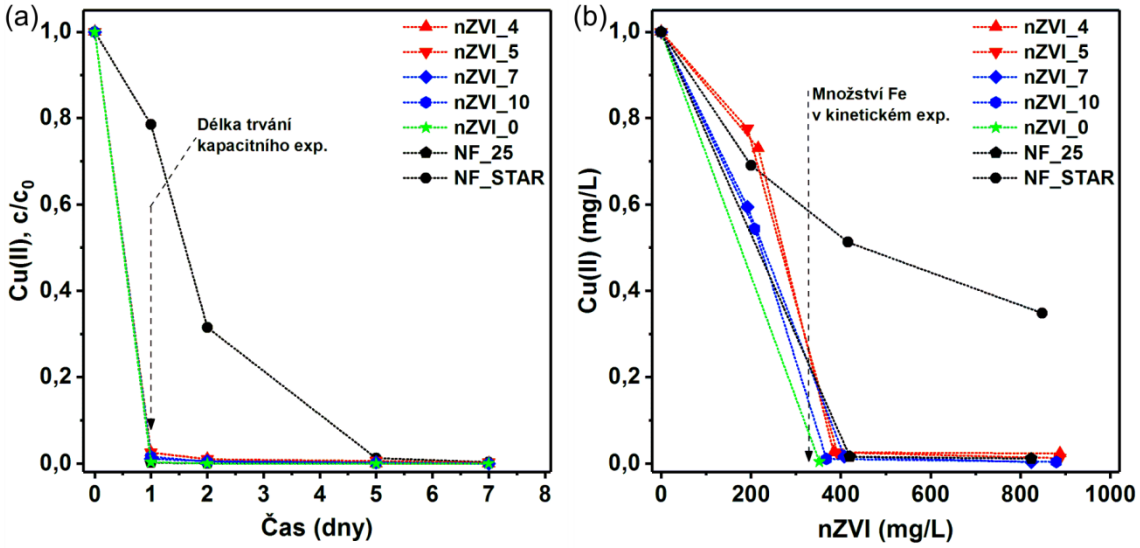
Obr. 3.2.2.11. (a) RTG difrakční záznamy stabilizovaných nZVI měřené po jednom roce od přípravy, (b) TGA křivky stabilizovaných nZVI s různou tloušťkou oxidické slupky, včetně naznačené teploty stability.

Zhodnocení reaktivity

Reaktivita připravených materiálů byla testována s použitím dvou anorganických kontaminantů, jmenovitě Cu(II) a Cr(VI). Tyto kontaminanty bývají často vybrány pro laboratorní experimenty, protože mechanismus a kinetika jejich odbourání pomocí

nZVI byly již široce studovány a jejich výhodou je i jejich dobrá "citlivost" na změnu redoxních podmínek (např.[360]). Připravené nZVI materiály rozšířené pro tyto účely o komerční nemodifikované nZVI NF_25 a stabilizované nZVI NF_STAR (pro Cr(VI) včetně zahrnutí aktivovaného nZVI) byly testovány pro zhodnocení jak kinetiky odbourání uvedených polutantů, tak i jejich efektivity.

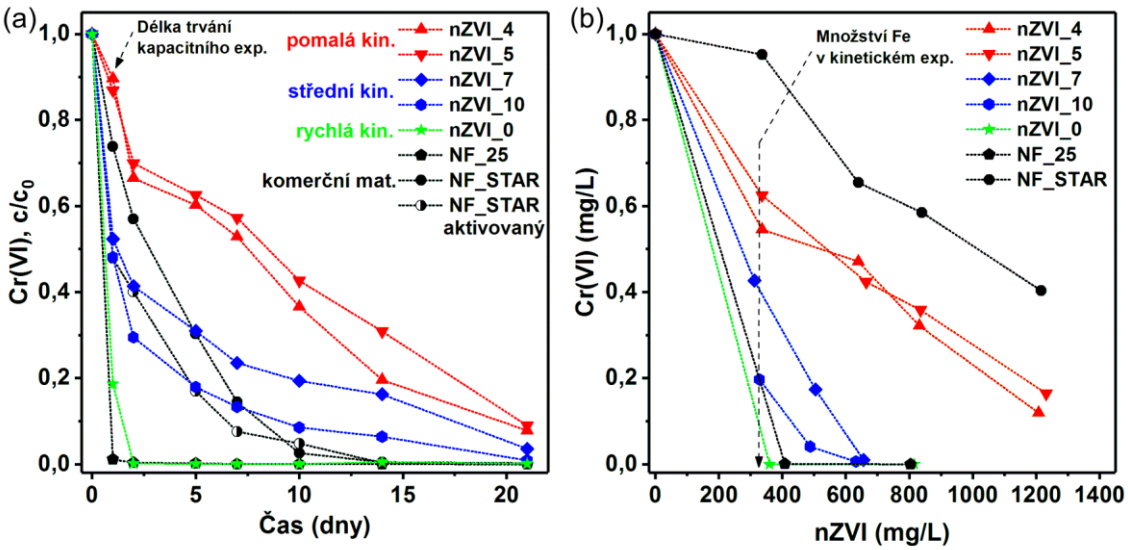
Jednodušší je situace v případě experimentů s Cu(II), které prezentuje Obr. 3.2.2.12. Z pohledu kinetiky nebyly při použití koncentrace Fe 322 mg/l a vstupní koncentraci Cu(II) 1 mg/l v připravených vzorcích patrné výraznější rozdíly – všechny vzorky dokázaly odbourat více než 98 % rozpuštěného Cu(II) během prvních 24 hod. Pouze komerční stabilizované železo potřebovalo výrazně delší čas. Efektivita testovaných materiálů byla také velice podobná – k úplnému odstranění Cu(II) kontaminace bylo třeba koncentrace Fe v rozsahu 350 – 400 mg/l (výjimku tvořilo opět komerční stabilizované nZVI).



Obr. 3.2.2.12. Odstranění Cu(II) pomocí částic nZVI s různou tloušťkou slupky v anaerobním prostředí. (a) Kinetika reakce při použití koncentrace Fe 322 mg/l a (b) efektivita odstranění Cu(II) po 24 hodinách.

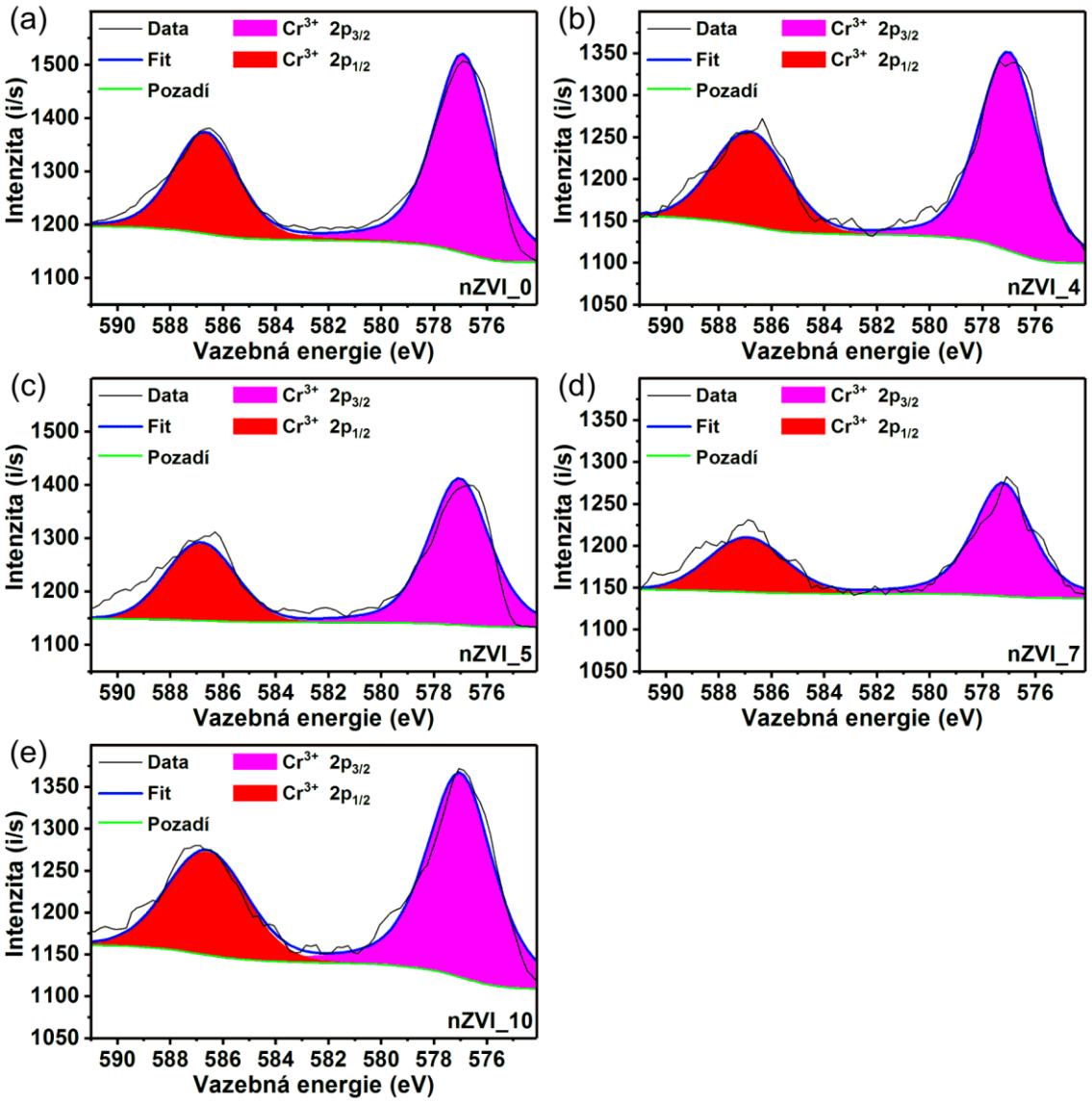
Zajímavější je ovšem situace v případě kontaminace Cr(VI) (Obr. 3.2.2.13). Při experimentu zaměřeném na kinetiku reakce lze materiály rozdělit do 4 skupin: (i) materiály s rychlou kinetikou (nemodifikované nZVI bez stabilizace); (ii) materiály s pomalou kinetikou (částice nZVI s tenkou slupkou 4 a 5 nm); (iii) materiály se střední kinetikou (zahrnuje připravené materiály se 7 a 10 nm slupkami na částicích nZVI); (iv) komerční stabilizované nZVI materiály, které vykazují také střední kinetiku (zahrnuje komerční stabilizované nZVI částice bez a s aktivací). Nejvýznamnějším

pozorováním tohoto experimentu ale je, že připravené nZVI materiály se slupkami 7 a 10 nm mají stále vysokou schopnost reagovat s kontaminantem. To je zřejmě způsobeno přítomností defektů ve slupce. Naopak částice s tenkou slupkou, která je kompaktní a bez defektů, se v tomto porovnání jeví jako mnohem méně reaktivní. Podobný trend ukazují také data z kapacitního experimentu. Jediný rozdíl je v tom, že komerční stabilizované nZVI vykazuje výrazně menší efektivitu v porovnání s ostatními materiály.



Obr. 3.2.2.13. Odstranění Cr(VI) pomocí částic nZVI s různou tloušťkou slupky v anaerobním prostředí. (a) Kinetika reakce při použití koncentrace Fe 322 mg/l a (b) efektivita odstranění Cr(VI) po 24 hodinách.

Pro prokázání redukčního mechanismu odstranění Cr(VI) z kontaminované vody byla provedena charakterizace použitého materiálu po reakci trvající 7 dní. Pomocí XPS bylo potvrzeno, že veškerý chróm obsažený v pevném podílu materiálu získaného po reakci je ve stavu Cr(III), tzn. že byl zredukován z původního Cr(VI) (viz Obr. 3.2.2.14). Toto pozorování potvrzují také Mössbauerovská spektra, v nichž je patrná částečná oxidace nZVI. Hyperjemné parametry jednotlivých komponent ve spektrech zůstaly prakticky beze změny v porovnání s těmi před reakcí. Viditelnou změnou je ale přibližně 10 % úbytek relativní plochy sextetu reprezentujícího α-Fe na úkor relaxační komponenty. Na základě těchto uvedených výsledků tedy bylo možné potvrdit, že došlo k redukci Cr(VI) na Cr(III) u všech testovaných materiálů.



Obr. 3.2.2.14. Spektra nZVI vzorků (a) bez stabilizace a nZVI vzorků stabilizovaných (b) 4, (c) 5, (d) 7 a (e) 10 nm oxidickou slupkou po reakci s Cr(VI) získaná pomocí XPS. Maxima Cr(III) reprezentují různý spin-orbitální stav Cr(III).

3.2.2.4. Závěr

Cílem této kapitoly bylo představit problematiku anorganické stabilizace nZVI pomocí vytvoření oxidické slupky na povrchu částic. Kromě poskytnutí detailního náhledu na proces stabilizace nZVI a na mechanismus růstu oxidické slupky byl v této kapitole prezentován způsob přípravy nZVI částic stabilizovaných pomocí cíleného vytvoření oxidické slupky s řízenou tloušťkou mezi 4 a 10 nm. Detailně byly představeny morfologické, strukturní a magnetické vlastnosti připravených materiálů, včetně ověření stability dlouhodobým vystavením materiálů atmosférickému kyslíku, které potvrdilo, že po dobu jednoho roku prakticky nedochází k degradaci materiálů

vlivem strukturních nebo fázových změn. Materiály byly cíleny pro použití v oblasti redukčních technologií čištění podzemních vod a půd. Jak ukázaly experimenty na zhodnocení reaktivity, tloušťka a charakter slupky na povrchu částic významně ovlivňují schopnost nZVI odstranit kontaminaci. Výsledkem je, že materiály s tlustšími slupkami mezi 7 a 10 nm mohou bez nutnosti další aktivace posloužit jako vhodná alternativa k v současnosti běžně používanému na vzduchu stabilnímu nZVI, které je ovšem nutné před použitím ještě aktivovat po dobu optimálně 48 hodin (viz **příloha D** této práce).

3.3. Využití nanomateriálů na bázi Fe a termických procesů v praxi

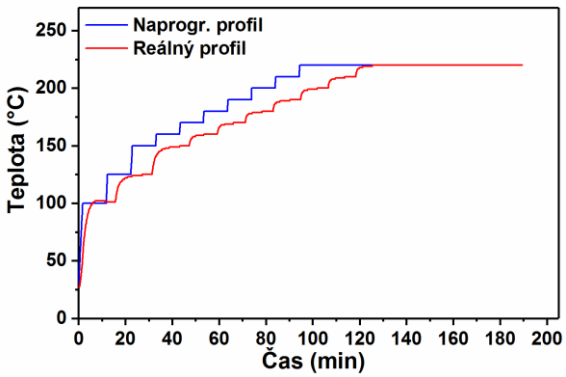
3.3.1. Příprava magnetitu s unikátní morfologií pro katalytické aplikace

3.3.1.1. Cíle

Magnetit patří mezi materiály s velmi širokým spektrem aplikací. Ve své nanočásticové podobě nachází v posledních letech uplatnění zejména v katalytických procesech, kde se obvykle s výhodou využívá materiálů s velkou plochou povrchu. Cílem této kapitoly je představit termicky indukovanou přípravu magnetitu, jež si díky vhodné volbě reakčních podmínek zachovává speciální morfologii amorfního oxidu železitého použitého jako prekurzoru. Takto připravený magnetit vykazuje efektivní výsledky v oblasti katalytické redukce nitroarenů.

3.3.1.2. Experimentální část

Příprava Fe_3O_4 s unikátní morfologií byla provedena žíháním amorfního oxidu železitého v redukční vodíkové atmosféře podle teplotního profilu na Obr. 3.3.1.1, tj. prudkým zahřátím na teplotu 100 °C a následným krokovým ohřevem s izotermickým měřením difrakčních záznamů při teplotách 125, 150, 160 a dále každých 10 °C až do teploty 220 °C. Po dosažení teploty 220 °C byl dále materiál žíhán izotermicky po dobu 60 min. Připravený materiál byl pro účely této studie charakterizován pomocí SEM, XRD a Mössbauerovy spektroskopie.



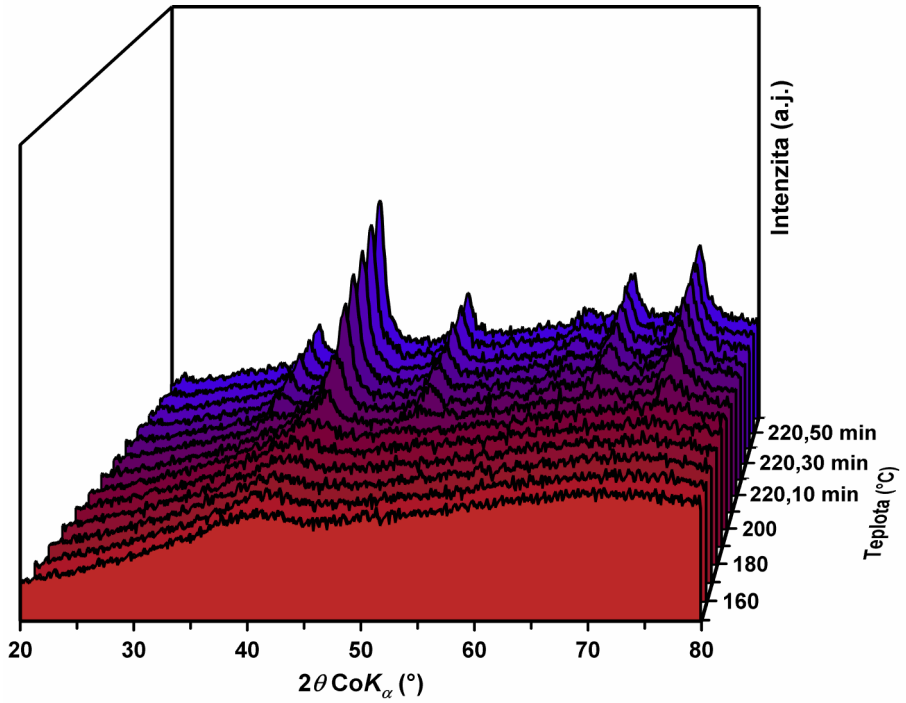
Obr. 3.3.1.1. Profil měření VT-XRD v atmosféře H_2 při přípravě Fe_3O_4 s unikátní morfologií.

3.3.1.3. Výsledky

Obdobně jako v kapitole 3.2.1 (*Příprava nZVI se sférickou 3D architekturou*) i zde bylo nezbytné zachovat při transformačním procesu morfologii použitého prekurzoru.

V tomto případě ovšem nebylo cílem provést úplnou redukci oxidu železitého na α-Fe, ale pouze částečnou na magnetit. Z tohoto důvodu bylo možné využít ještě výrazně nižší teplotu (maximálně 220 °C) i při zachování atmosférického tlaku vodíku.

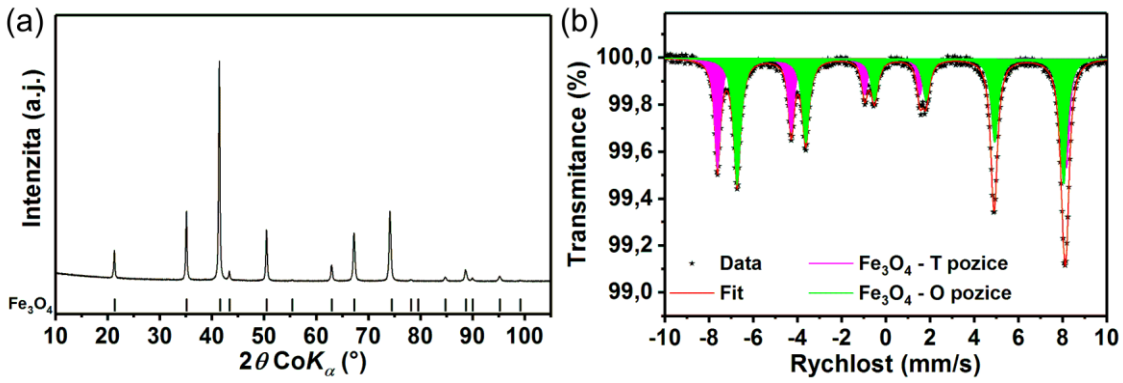
Z vývoje difrakčních záznamů (Obr. 3.3.1.2) je zřejmé, že vstupní materiál použitý pro přípravu magnetitu je rentgeno-amorfní (z Mössbauerovských spekter plyne, že se jedná o amorfní oxid železitý), tzn. neobsahuje žádné krystalické fáze, což se v difrakčních záznamech typicky projevuje přítomností dvou širokých maxim (v tomto konkrétním případě okolo úhlů 40° a 70° 2θ). Od teploty 200 °C začíná docházet ke krystalizaci materiálu, nicméně z difrakčních záznamů nelze rozlišit, zda je krystalizace amorfního oxidu železitého použitého jako prekurzoru doprovázená také jeho redukcí na magnetit. Optimalizací experimentálních podmínek byla teplota izotermického žíhání trvajícího 60 min nastavena na 220 °C. Tato teplota se následně ukázala jako ideální pro zachování morfologických vlastností prekurzoru a zároveň dostatečná pro jeho transformaci spojenou s redukcí na magnetit.



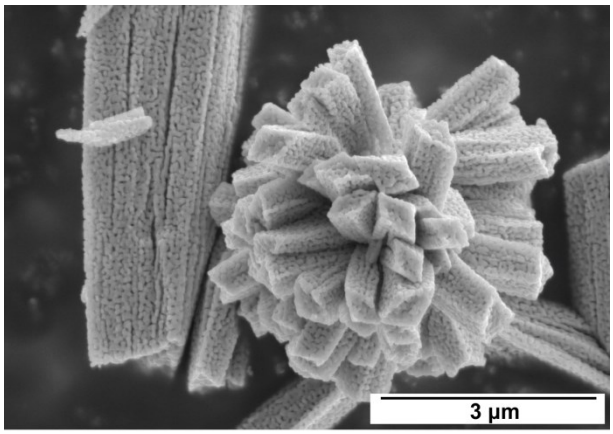
Obr. 3.3.1.2. Vývoj RTG difrakčních záznamů v průběhu přípravy Fe_3O_4 s unikátní morfologií z amorfního Fe_2O_3 v redukční vodíkové atmosféře.

Strukturně-fázová analýza připraveného materiálu (Obr. 3.3.1.3a) potvrdila přítomnost pouze kubické spinelové struktury s prostorovou grupou *Fd*3*m* typické pro magnetit/maghemit. Žádné další fáze nebyly identifikovány. Ačkoliv mřížkový

parametr $a = 0{,}8394$ nm poukazuje na prakticky stechiometrický magnetit, Mössbauerovské spektrum (Obr. 3.3.1.3b) naznačuje, že se jedná spíše o magnetit s mírnou nestechiometrií. Připravený materiál si zároveň zachovává unikátní morfologii prekurzoru (viz Obr. 3.3.1.4).



Obr. 3.3.1.3. (a) RTG difrakční záznam a (b) Mössbauerovské spektrum měřené při pokojové teplotě připraveného vzorku Fe_3O_4.



Obr. 3.3.1.4. Snímek připraveného Fe_3O_4 s unikátní morfologií pořízený pomocí SEM.

3.3.1.4. Závěr

Cílem této kapitoly bylo představit podmínky přípravy magnetitu termicky indukovanou redukcí a krystalizací amorfního oxidu železitého ve vodíkové atmosféře tak, aby byla zachována unikátní morfologie prekurzoru. Proto byla zvolena relativně nízká teplota, která ale zároveň byla dostatečná k redukci oxidu železitého na magnetit. Takto připravený materiál je vhodný pro katalytické aplikace (viz **Příloha E** této práce).

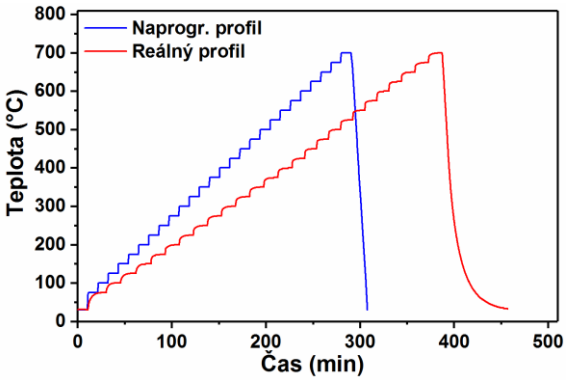
3.3.2. Příprava nanočástic Häggova karbidu pro elektrochemické aplikace

3.3.2.1. Cíle

Karbidy železa obecně nejsou z pohledu svých vlastností a použití ve vědě novými materiály. Jejich výzkum jako makroskopických materiálů probíhal již v druhé polovině 20. století, s rozvojem nanotechnologií se ovšem v posledních letech staly karbidy železa opět zajímavým tématem. To je způsobeno možností produkovat je ve formě nanočástic, které vykazují specifické vlastnosti a nabízejí nové aplikace např. v oblasti elektrochemických senzorů. Tato kapitola si klade za cíl představit přípravu nanočástic karbidů železa s vysokým obsahem karbidu χ-Fe_5C_2 (tzv. Häggova karbidu), který je vhodný například pro detekci antibiotik na bázi metrodiazolu.

3.3.2.2. Experimentální část

Termicky indukovaná příprava vysoce čistého Häggova karbidu byla provedena žíháním přibližně 100 mg β-Fe_2O_3 (příprava β-Fe_2O_3 je uvedena v kapitole 3.1.2.2) v atmosféře oxidu uhelnatého podle teplotního profilu na Obr. 3.3.2.1, tj. materiál byl krokově zahříván v intervalu 75 až 700 °C, přičemž každých 25 °C byl izotermicky měřen difrakční záznam (reálný profil měření odpovídá lineárnímu nárůstu teploty 1,70 °C/min). Připravený materiál byl pro účely této práce charakterizován pomocí SEM, XRD a Mössbauerovy spektroskopie.

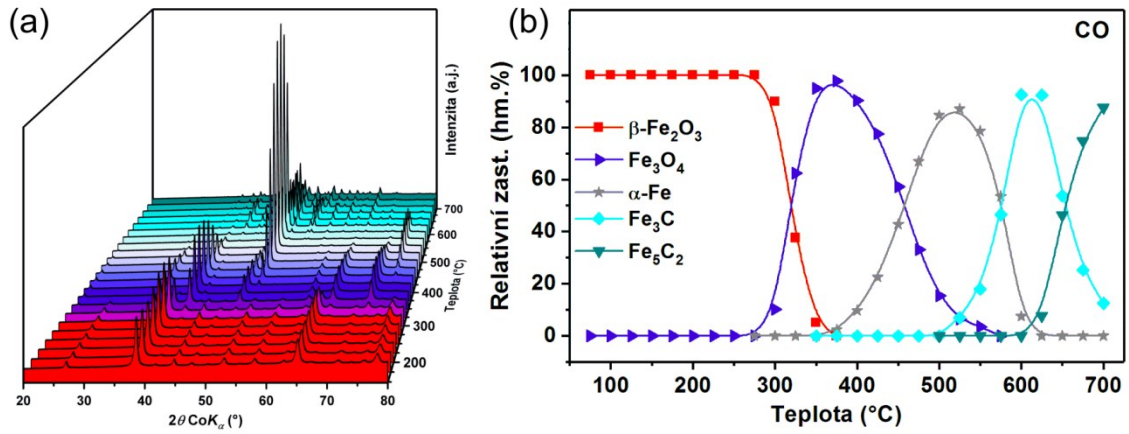


Obr. 3.3.2.1. Profil měření VT-XRD použitý při přípravě Häggova karbidu.

3.3.2.3. Výsledky

K přípravě metastabilního Häggova karbidu bylo využito poznatků prezentovaných v kapitole 3.1.2 (*Termicky indukované transformace β-Fe_2O_3 v různých atmosférách*), konkrétně transformačního experimentu β-Fe_2O_3 v atmosféře oxidu uhelnatého. Jelikož

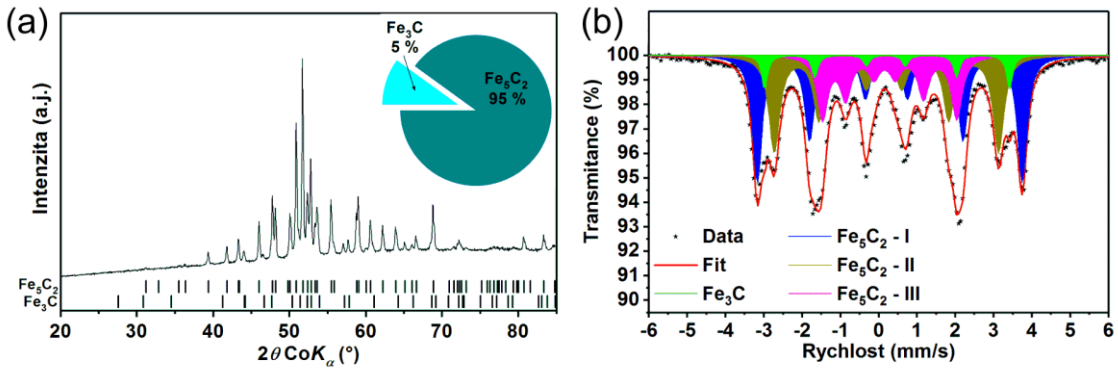
se v tomto experimentu objevil Häggův karbid při teplotách 700 a 725 °C v množství téměř 70 hm.%, byl zvolen stejný postup přípravy, pouze s tím rozdílem, že byl experiment ukončen po 10 min žíhání po dosažení teploty 700 °C. Ačkoliv mechanismus transformace obsahuje několik na sebe vzájemně navazujících kroků a je tedy poměrně složitý a tudíž logicky citlivější i na drobné změny experimentálních podmínek (např. fluktuace průtoku plynu, rychlost ohřevu, stabilizace teploty, atd.), dochází při opakování části experimentu pouze k mírnému zpomalení kinetiky transformačního mechanismu (zejména při nižších teplotách). Takový rozdíl lze vysvětlit množstvím materiálu použitého k experimentům VT-XRD. Zatímco při experimentech zaměřených na transformační mechanismy (viz kapitola 3.1.2) bylo použito pouze 40 mg vzorku, při přípravě Häggova karbidu (tato kapitola) bylo množství materiálu 100 mg. Větší množství materiálu způsobuje zpoždění transformačních procesů (viz Obr. 3.3.2.2), což bylo potvrzeno i dalšími (zde neprezentovanými) experimenty. Množství materiálu navíc ovlivnilo kinetiku reakce natolik, že připravovaný vzorek obsahoval výrazně více Häggova karbidu, než v případě studia reakčních mechanismů.



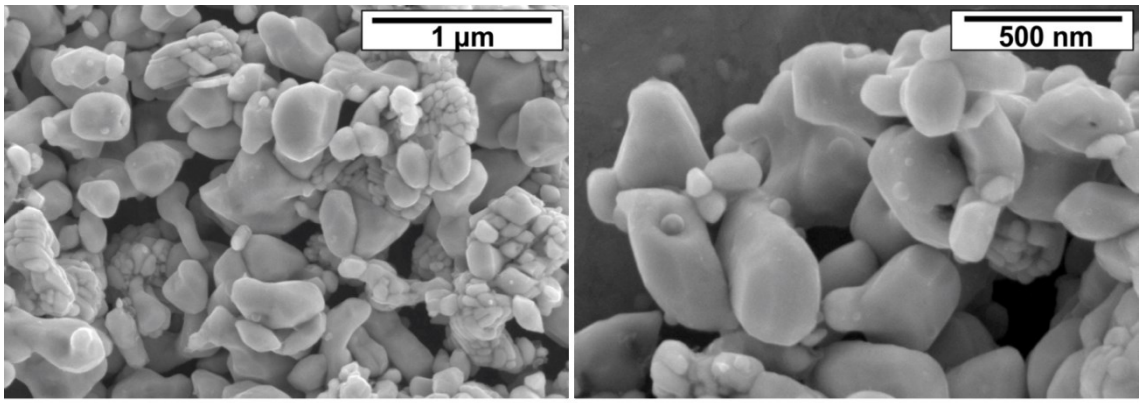
Obr. 3.3.2.2. (a) Vývoj RTG difrakčních záznamů a (b) kvantifikace fázového zastoupení v průběhu přípravy Häggova karbidu v atmosféře CO.

Připravený materiál je z pohledu fázového zastoupení (Obr. 3.3.2.3a) tvořen dominantně Häggovým karbidem (95 hm.%) a malým množstvím cementitu (Fe_3C, 5 hm.%). Množství Häggova karbidu ve vzorku navíc naznačuje, že jeho relativní zastoupení v průběhu chlazení při VT-XRD neklesalo, spíše naopak, vlivem dobíhající reakce ještě narůstalo. Pozorované skutečnosti potvrzuje také Mössbauerovské spektrum se 4 komponentami, z nichž tři reprezentují neekvivalentní pozice atomů Fe v Häggově karbidu a jedna atomy Fe v cementitu (Obr. 3.3.2.3b). Z morfologického

pohledu je materiál tvořen částečně sintrovanými částicemi s velikostí v rozsahu od několika desítek až po několik stovek nanometrů (Obr. 3.3.2.4).



Obr. 3.3.2.3. (a) RTG difrakční záznam včetně kvantifikace fázového zastoupení a (b) Mössbauerovské spektrum měřené při pokojové teplotě připraveného materiálu.



Obr. 3.3.2.4. Snímek připraveného materiálu pořízený pomocí SEM.

3.3.2.4. Závěr

Cílem této kapitoly bylo představit termicky indukovanou přípravu Häggova karbidu. K přípravě byly využity dříve získané poznatky, které spolu s další optimalizací podmínek vedly k přípravě materiálu s obsahem Häggova karbidu až 95 hm.%. Byla také ověřena reprodukovatelnost VT-XRD experimentů a diskutovány parametry, které ji ovlivňují. Připravený materiál byl použit pro detekci některých antibiotik, například těch na bázi metrodiazolu (viz **Příloha F** této práce).

3.3.3. Příprava a vlastnosti kompozitních materiálů na bázi nZVI ve vápenaté matrici

3.3.3.1. Cíle

Kompozitní materiály na bázi elementárního železa imobilizovaného v matrici mohou být značným přínosem v oblasti čištění kontaminovaných odpadních a povrchových vod. Výhodou takových materiálů je kombinace redukčních vlastností elementárního železa a specifických vlastností matrice. Cílem této kapitoly je prezentovat přípravu a vlastnosti kompozitních materiálů na bázi nZVI ve vápenaté matrici (CaO, $CaCO_3$) připravených termicky indukovanou redukcí odpadního kalu a jejich následné použití k odstranění nebezpečných kovů z reálné důlní vody.

3.3.3.2. Experimentální část

Jako vstupní materiál pro přípravu kompozitních materiálů na bázi Fe/Ca byl použit odpadní kal z čističky důlních vod (Oslavany, ČR). Pro srovnání jejich efektivity při odbourání nebezpečných kovů z kontaminované vody byly v rámci studie použity také komerční stabilizované částice nZVI NANOFER STAR, šarže 197 (NANO IRON, ČR). Reálná kontaminovaná voda použitá k experimentům byla získána z jednoho z výtoků důlních šachet dolu v Artaně (Novo Brdo, Kosovo).

Kompozitní materiály na bázi Fe/Ca byly připraveny izotermickým žíháním 100 g odpadního kalu, který byl vysušen a homogenizován tak, aby výsledná velikost zrn byla menší než 2 mm. Žíhání probíhalo v redukční vodíkové atmosféře při přetlaku 0,2 bar a s kontinuálním proplachem 10 l/hod. Po ohřevu na požadovanou teplotu trvajícím vždy 1 hod byly materiály následně izotermicky žíhány po dobu 6 hod při teplotách v rozmezí 350 až 600 °C. Připravené vzorky byly pojmenovány nZVI@Ca_**X**, kde X reprezentuje teplotu izotermického žíhání (např. nZVI@Ca_350, nZVI@Ca_400, atd.). Takto připravené materiály byly charakterizovány z pohledu fázového zastoupení a identifikace železo obsahujících fází pomocí XRD a Mössbauerovy spektroskopie. Kompozitní materiály vybrané pro další testování efektivity odbourání nebezpečných kovů z kontaminované důlní vody byly dále analyzovány z pohledu SEM v kombinaci s EDS a vývoje změn pH a ORP.

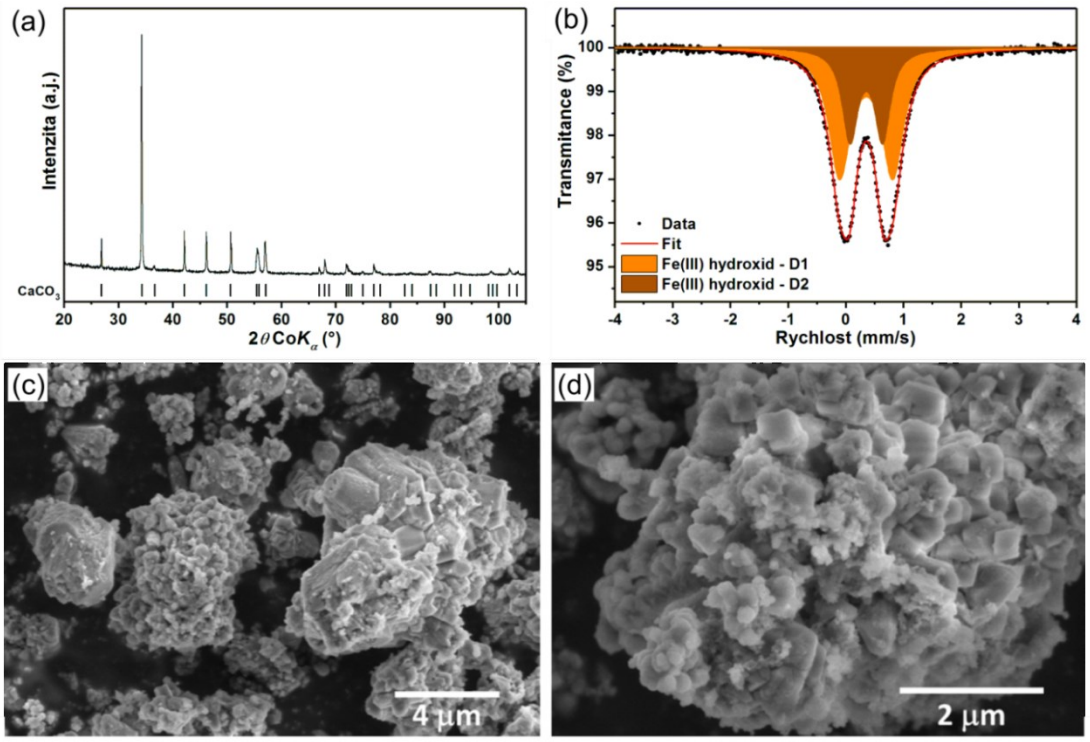
Experimenty zaměřené na odbourání nebezpečných kovů z kontaminované důlní vody byly provedeny v aerobních podmínkách. Na počátku experimentu byly stanoveny hodnoty pH a ORP, které byly použity jako vstupní parametry testované vody. Vybrané

kompozitní materiály (nZVI@$CaCO_3$, nZVI@CaO) a komerční NF_STAR v koncentraci 2 g/l byly přidány do reakčních nádob s 500 ml kontaminované vody. Nádoby byly po uzavření intenzivně třepány po dobu 30 min a poté byly změřeny změny pH a ORP. Následně byly nádoby umístěny na rotační třepačku (GLF 3040, Verkon, ČR) s vertikální rotací a třepány rychlostí 3 – 4 ot./min po dobu 24 hod. Po 4, 12 a 24 hodinách bylo vždy odebráno 40 ml tekutiny z každé reakční nádoby. Před vlastní analýzou proběhlo odseparování magnetického kalu a 25 ml supernatantu bylo zfiltrováno skrz 0,45 μm polyethersulfonový stříkačkový filtr (Labicom, ČR). Následně bylo stanoveno pH, ORP a byly měřeny koncentrace vybraných kovů pomocí ICP-OES.

3.3.3.3. Výsledky

Charakterizace odpadního kalu použitého k přípravě kompozitních materiálů

Výhodou kalu použitého k přípravě kompozitních materiálů je jeho dostupnost ve velkém množství. Materiály tohoto typu jsou produkovány jako odpadní kaly po neutralizaci vody vytékající z důlních šachet a obvykle dochází k jejich skládkování, protože pro ně neexistuje dostatečné praktické využití. Tyto materiály jsou také obvykle bohaté na obsah železa a vápníku (Fe z důlních vod a Ca z procesu neutralizace vody s využitím CaO), což potvrzuje i prvková analýza kalu použitého v této studii (obsah Fe 8,2 hm.% a Ca 29.7 hm.%; stanovení pomocí XRF). Jelikož kal vzniká zejména srážením v kapalném prostředí, které obvykle vede ke vzniku nekrystalických nebo málo krystalických fází, strukturně-fázová analýza odhalila přítomnost pouze $CaCO_3$ (Obr. 3.3.3.1a). Analýza železo obsahujících fází pomocí Mössbauerovy spektroskopie (Obr. 3.3.3.1b), provedená vzhledem k relativně vysokému obsahu Fe, odhalila přítomnost amorfního (oxy-)hydroxidu železitého. Z morfologického pohledu je materiál tvořen mikrokrystaly $CaCO_3$, jejichž povrch je pokryt vločkovitými útvary typickými pro (oxy-)hydroxidy Fe (Obr. 3.3.3.1c,d).



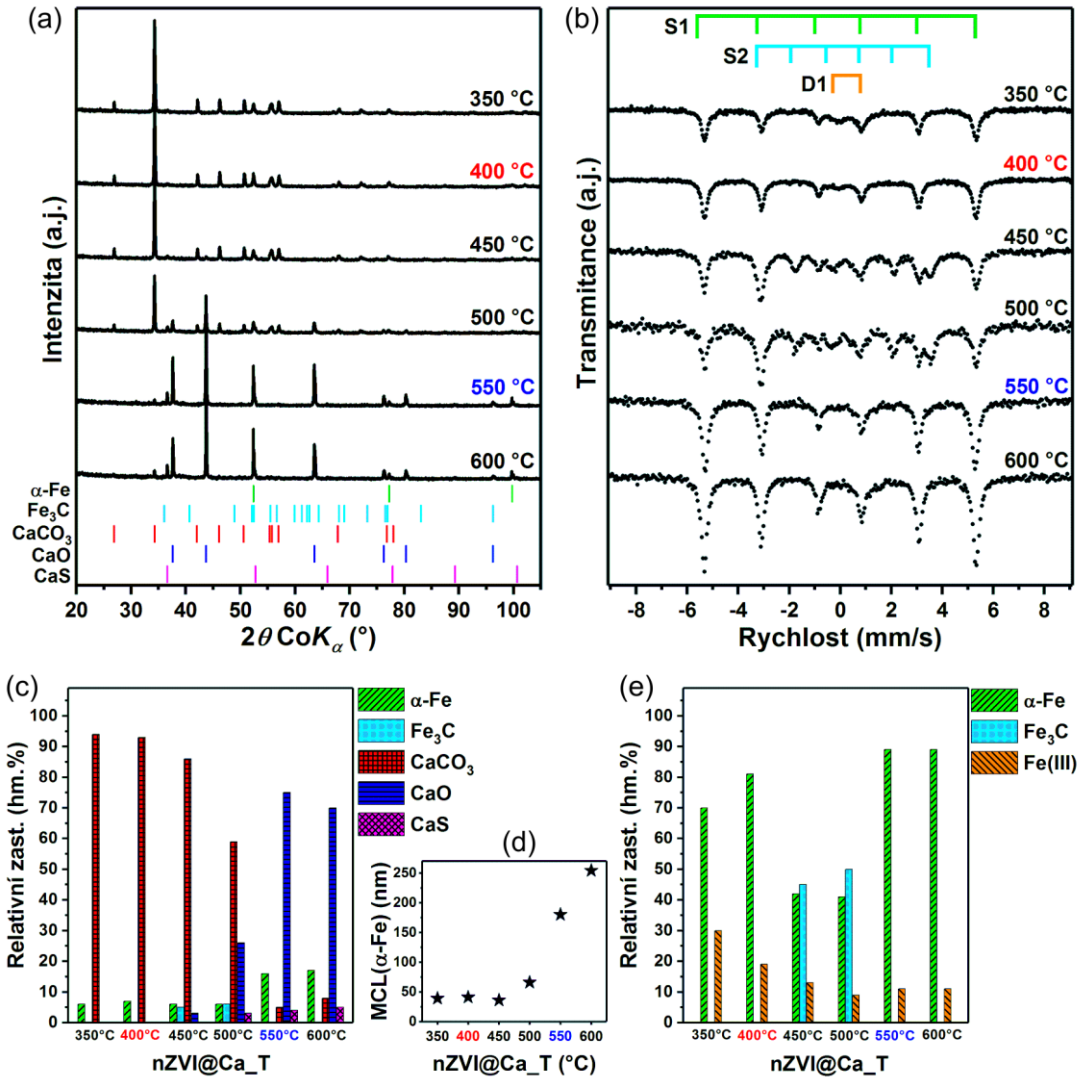
Obr. 3.3.3.1. (a) RTG difrakční záznam, (b) Mössbauerovské spektrum a (c,d) SEM snímky odpadního kalu použitého jako prekurzor pro přípravu kompozitních materiálů.

Příprava kompozitních materiálů na bázi nZVI ve vápenaté matrici

Hlavním cílem termicky indukované přípravy kompozitních materiálů v redukční atmosféře bylo docílit redukce (oxy-)hydroxidů železa na α-Fe. Teplotní podmínky, při nichž dochází k redukci některých polymorfů oxidů Fe_2O_3 ve vodíku, již byly v předchozích kapitolách této práce uvedeny, nicméně v tomto konkrétním případě se jedná o materiál tvořený (oxy-)hydroxidem, který navíc obsahuje také velké množství $CaCO_3$. Proto byla připravena série materiálů, které byly redukovány při různých teplotách (viz kapitola 3.3.3.2). Uvedený způsob přípravy zároveň umožňuje relativně snadno zvětšit objem připravovaného materiálu optimalizací reakčních podmínek (pro množství v řádu jednotek kg byla již možnost přípravy vybraných kompozitů experimentálně ověřena) a bylo by možné jej následně využít při přípravě vybraných materiálů vhodných pro reálné aplikace.

Změny ve fázovém složení připravených kompozitních materiálů (difrakční záznamy, Mössbauerovská spektra a kvantifikace relativního zastoupení krystalických a železo obsahujících fází znázorňuje Obr. 3.3.3.2) jsou patrné ve všech připravených vzorcích. Nejvýznamnější je přítomnost α-Fe naznačující, že redukce (oxy-)hydroxidu železitého probíhá již při teplotě 350 °C. S jejím zvyšováním dochází k dalšímu nárůstu

zastoupení α-Fe na úkor Fe(III). Při nižších transformačních teplotách vzniká α-Fe ve formě nanočástic s MCL mezi 40 a 70 nm, které se se zvyšující se teplotou výrazně zvětšují (Obr. 3.3.3.2d). Vedle redukce Fe(III) na α-Fe dochází při teplotách od 450 °C k rozkladu $CaCO_3$ na CaO. Tato teplota je sice značně nižší, než je typické pro rozklad $CaCO_3$ ve vakuu nebo inertní atmosféře,[361] nicméně vzhledem k použití redukční atmosféry je v souladu s dříve publikovanými daty.[362,363] Rozklad $CaCO_3$ je doprovázen produkcí CO a CO_2, z nichž zejména CO funguje jako zdroj uhlíku pro tvorbu krystalického karbidu železa Fe_3C při teplotách 450 a 500 °C.[105] Karbidy železa v nekrystalické formě zřejmě tvoří tenkou slupku na povrchu nZVI a jsou proto zodpovědné za stabilitu připravených kompozitních materiálů na vzduchu.



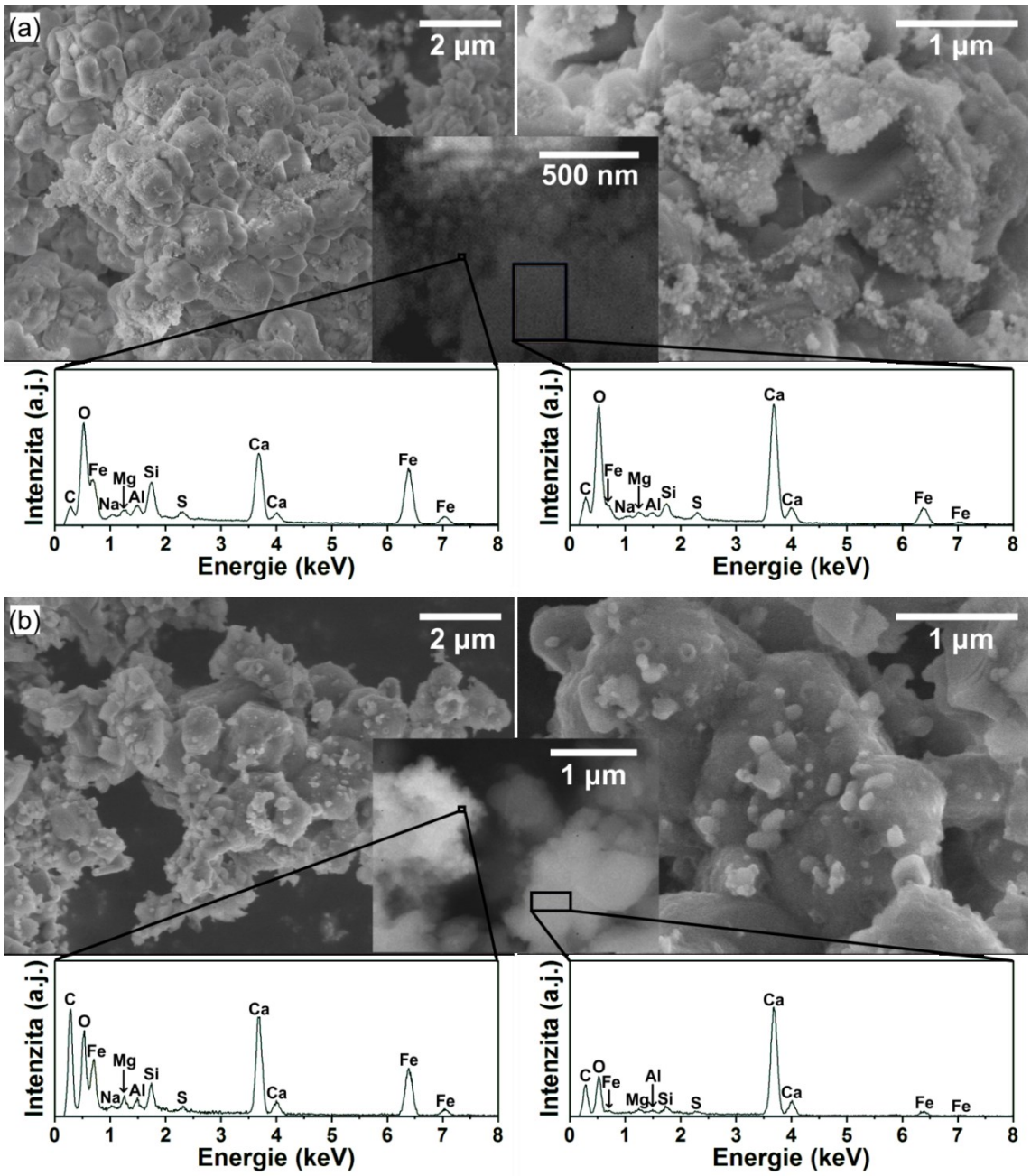
Obr. 3.3.3.2. (a) RTG difrakční záznamy a (b) Mössbauerovská spektra připravených kompozitních materiálů, (c) kvantifikace fázového zastoupení (z XRD), (d) vývoj MCL pro α-Fe a (e) kvantifikace relativního zastoupení železo obsahujících fází (z Mössbauerovy spektroskopie).

Fyzikálně-chemická charakterizace vybraných kompozitních materiálů

Na základě provedené detailní fázové analýzy připravených kompozitních materiálů byly pro další studium fyzikálně-chemických vlastností a efektivity odbourání nebezpečných kovů vybrány dva, které se výrazně lišily ve složení vápenaté matrice. Jednalo se o materiály připravené při teplotách 400 a 550 °C, jejichž matrice byla dominantně tvořena $CaCO_3$ (při 400 °C, dále označen jako nZVI@$CaCO_3$) a CaO (při 550 °C, dále označen jako nZVI@CaO).

Z morfologického pohledu jsou oba kompozitní materiály tvořeny mikrokrystaly, na jejichž povrchu se nacházejí nanočástice (Obr. 3.3.3.3). Prvková analýza z různých vybraných oblastí (reprezentativní EDS spektra jsou na Obr. 3.3.3.3) byla provedena s cílem zachytit místa s mikrokrystaly bez nanočástic a naopak s vysokým obsahem nanočástic. Vysoký obsah železa v oblastech s nanočásticemi podpořený předchozí fázovou analýzou vede k závěru, že nanočástice jsou tvořeny zejména α-Fe, zatímco mikrokrystaly $CaCO_3$ a/nebo CaO v závislosti na podmínkách přípravy materiálu.

Vzhledem k povaze kompozitních materiálů obsahujících zejména α-Fe a $CaCO_3$/CaO byl před jejich použitím pro odstranění kontaminace z reálné důlní vody testován také jejich vliv na fyzikálně-chemické parametry vodného prostředí (tj. ORP a pH). Při tomto testování byly kompozitní materiály doplněny o NF_STAR. Vývoj ORP a pH v průběhu 24 hod je patrný z Obr. 3.3.3.4a,b. Dle očekávání byla hodnota ORP ovlivněna zejména množstvím α-Fe, protože největší pokles zaznamenal NF_STAR, jenž způsobil výrazný pokles ORP z původních 620 až na –430 mV. Kompozitní materiály zaznamenaly menší pokles (na hodnoty –50, respektive –100 mV), což je evidentně způsobeno menším obsahem α-Fe. Vedle změny ORP materiály výrazně ovlivnily také pH, které u vstupní vody činilo 2,3. Nejvýrazněji ovlivnil hodnotu pH (až na hodnotu 12,3) kompozit obsahující matrici tvořenou zejména CaO, nicméně ostatní materiály způsobily také zřetelný nárůst (na hodnoty mezi 6 a 7).

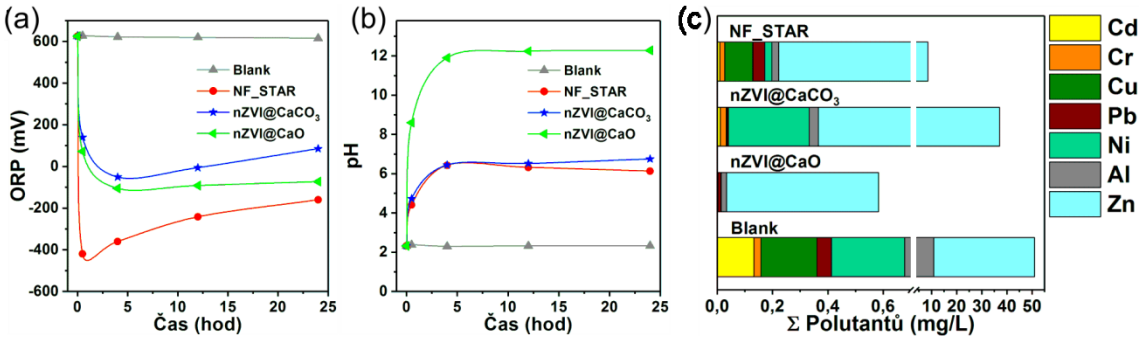


Obr. 3.3.3.3. SEM snímky zobrazující kompozitní materiály (a) nZVI@$CaCO_3$ a (b) nZVI@CaO a EDS spektra z oblastí s výskytem nanočástic nebo matrice.

Odstranění nebezpečných kovů z kontaminované důlní vody

Při testování zaměřeném na odbourání nebezpečných kovů z kontaminované důlní vody byla sledována zejména celková efektivita kompozitních materiálů, přičemž možné mechanismy odbourání kontaminantů jsou zde pouze nastíněny. Zde je důležité zdůraznit, že mechanismus odbourání nebezpečných kovů v reálné vodě obsahující několik kovů současně je značně složitá záležitost, protože reakce použitého materiálu s konkrétním sledovaným kovem může být ovlivněna i ostatními přítomnými kovy.

Celková koncentrace sledovaných kovů (Al, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) v reálné vodě činila téměř 52 mg/l, z této hodnoty tvořil téměř 40 mg/l zinek. Efektivita odstranění kovů se u testovaných materiálů výrazně lišila a pohybovala se v rozmezí od 28 % pro kompozit nZVI@$CaCO_3$ do 99 % pro kompozit nZVI@CaO (Obr. 3.3.3.4c). Je ovšem důležité zdůraznit, že významnou roli při stanovení celkové efektivity hraje již zmíněný zinek. Komerční NF_STAR dokázal odstranit 84 % z celkové kontaminace. Efektivitu odbourání nebezpečných kovů jednotlivými testovanými materiály ovlivňují tři základní procesy: (i) přirozený vývoj koncentrace rozpustných iontů v čase; (ii) redukce a/nebo sorpce iontů nebezpečných kovů pomocí nZVI; (iii) chemické srážení nebezpečných kovů způsobené výraznou změnou okolních podmínek (zvýšením pH a snížením ORP), přičemž mechanismus precipitace rozpuštěných iontů zvýšením pH do zásaditějších hodnot obvykle vede ke vzniku nerozpustných (oxy-)hydroxidů, uhličitanů, a dalších fází (v závislosti na aniontech přítomných v testované vodě).



Obr. 3.3.3.4. Vývoj (a) ORP a (b) pH během 24 hod po smíchání Fe-nanokompozitů a materiálu NF_STAR s kontaminovanou vodou, (c) zbytková koncentrace polutantů v kontaminované důlní vodě po 24 hod bez (Blank) a po aplikaci NF_STAR a nanokompozitů nZVI@$CaCO_3$ a nZVI@CaO.

3.3.3.4. Závěr

Tato kapitola se zabývala využitím odpadního kalu k přípravě kompozitních materiálů na bázi nZVI ve vápenaté matrici a jejich fyzikálně-chemickými charakteristikami. Na základě těchto výsledků byly vybrány dva kompozitní materiály s různým fázovým složením matrice, které byly dále použity k testování efektivity odbourání nebezpečných kovů z kontaminované důlní vody. Jako velmi efektivní pro odbourání široké škály nebezpečných kovů obsažených v důlní vodě se jevil kompozitní materiál nZVI v matrici tvořené CaO, jenž dokázal odstranit až 99 % kontaminace. Ačkoliv byla v rámci kapitoly sledována zejména efektivita odbourání nebezpečných kovů, stručně byly nastíněny také možné mechanismy jejich odbourání.

Závěr

Tato disertační práce je zaměřena na materiálové aspekty nanočástic kovového železa – nZVI: jejich přípravu, vlastnosti, modifikace a využití v oblasti environmentálních aplikací. Jedním z hlavních cílů této práce bylo shrnout aktuálně využívané způsoby přípravy a modifikací nZVI. Vzhledem k tomu, že při reálných environmentálních aplikacích se využívá hlavně nZVI připravené termicky indukovanou redukcí oxidů nebo oxyhydroxidů železa, je těmto procesům věnována podstatná část této práce. Stěžejní technikou, která byla využita pro in situ monitorování průběhu transformačních procesů v rámci celé disertační práce, je vysokoteplotní RTG prášková difrakce.

Úvodní kapitoly výsledkové části se věnují právě termicky indukovaným transformačním procesům vybraných forem oxidů železa v různých atmosférách se speciálním zaměřením na redukční procesy vedoucí k přípravě nZVI. Představeny jsou mechanismy jednotlivých transformací v atmosférách různých plynů. Jelikož redukce maghemitu na elementární železo ve vodíkové atmosféře probíhá přes magnetit, je v této práci uvedena také kapitola zabývající se strukturními aspekty transformace maghemitu na magnetit. Jsou v ní uvedeny způsob přípravy a detailní fyzikálně chemická charakterizace série magnetitů s různou mírou stechiometrie. Bylo prokázáno, že výsledky z Mössbauerovy spektroskopie, RTG difrakce a magnetizačních měření jsou ve velmi dobré korelaci a vlastnosti připravených materiálů se mění v závislosti na míře stechiometrie.

Stěžejní část disertační práce je zaměřena na přípravu na vzduchu stabilních nZVI, které by si zachovaly schopnost efektivně degradovat polutanty. Za tímto účelem je představena příprava nZVI částic stabilizovaných pomocí cíleného vytvoření oxidické slupky s kontrolovanou tloušťkou mezi 4 a 10 nm. Slupka významně ovlivňuje morfologické, strukturní i magnetické vlastnosti připravených materiálů a stabilizuje je před vzdušnou oxidací, což bylo prokázáno nezávisle na její tloušťce. Na reaktivitu má potom vliv nejen tloušťka slupky, ale také, a to převážně, její charakter. Zatímco tenká slupka je kompaktní na povrchu celé částice, silnější slupky jsou defektní, díky čemuž může k transferu elektronů dojít mnohem snadněji. Tato studie tak popisuje materiál, který lze s výhodou použít alternativně ke konvenčně používanému nZVI s tenkou oxidickou slupkou, který je ovšem potřeba před aplikací reaktivovat, což je proces

trvající nejméně 24 hodin a je nezbytné jej provést ideálně přímo na dané lokalitě, kde bude probíhat použití nZVI k dekontaminaci vod.

V poslední části disertační práce je představena termicky indukovaná příprava několika aplikačně zajímavých nanomateriálů (zahrnujících částice magnetitu se speciální morfologií, nanočástice Häggova karbidu nebo kompozitní materiály na bázi nZVI imobilizovaného ve vápenaté matrici), při níž byly využity poznatky plynoucí z úvodních kapitol výsledkové části. Z pohledu této práce jsou nejvýznamnějšími zástupci uvedené části kompozitní materiály na bázi nZVI ve vápenaté matrici, obzvláště materiál nZVI@CaO. Při aplikaci materiálu pro dekontaminaci reálné důlní vody totiž dochází k synergickému efektu redukčních schopností nZVI, sorpčních vlastností matrice a změny podmínek v prostředí (výrazné zvýšení pH) způsobující precipitaci iontů některých nebezpečných kovů do jejich netoxických forem. Díky tomu je tento kompozitní materiál velice efektivní právě na reálné důlní vody kontaminované současně širokou škálou různých nebezpečných kovů.

Summary

This dissertation thesis is focused on material aspects of nanoscale zero valent iron – nZVI: their preparation, properties, modifications and usage in the field of environmental applications. One of the main objectives of the thesis was to summarize commonly used ways of nZVI preparation and modification. With respect to the fact, that for real environmental applications is used especially nZVI prepared by thermally induced reduction of iron oxides or oxyhydroxides, a considerable part of this thesis is devoted to these processes. The key technique throughout the thesis, which was utilized for in situ monitoring of course of thermally induced transformations, was variable temperature X-ray powder diffraction.

The initial chapters of the results section are devoted to these thermally induced transformation processes of selected iron oxides forms in various atmospheres with a special focus on reductive processes leading to preparation of nZVI. The mechanisms of individual transformations in atmospheres of various gasses are introduced. Because the reduction of maghemite to elementary iron in hydrogen atmosphere goes through magnetite, a chapter is devoted to structural aspects of maghemite to magnetite transformation. It contains the way of preparation and detailed physical-chemical characterization of series of magnetites with different rate of stoichiometry. It has been proved that results from Mössbauer spectroscopy, X-ray diffraction and magnetic measurements are very well correlated and properties of prepared materials vary depending on stoichiometry.

However, the key part of the thesis is focused on preparation of air stable nZVI, which would keep its ability of effective pollutants degradation. For this purpose, the preparation of nZVI stabilized with targeted creation of oxide shell with controllable thickness between 4 and 10 nm is introduced. The shells significantly influence the morphological, structural and magnetic properties of the prepared materials and stabilize them against air oxidation, which was proved independently of its thickness. The reactivity of the nZVI is then influenced not only by the thickness of the shell, but also, and more significantly, by its character. While the thin layer is compact around the whole particles, the thicker shells contain various defects making the electron transfer much easier. Therefore, this study describes a material that can serve as an alternative to conventionally used nZVI with thin oxide shell, but which needs to be reactivated prior

its application. The reactivation is process lasting for 24 hours at least, which has to be done ideally directly on site, where the nZVI will be used for decontamination of water.

The last part of the thesis introduces the thermally induced preparation of several nanomaterials interesting from application point of view (covering magnetite particles with special morphology, nanoparticles of Hägg`s carbide, or composite materials based on nZVI immobilized in the calcium based matrix) based on experiences gained in the first chapters of results section. With respect to the topic of this dissertation, the most significant representatives of this part of the thesis are composite materials based on nZVI in calcium matrix, especially nZVI@CaO. When this material is applied for decontamination of real mine water, the synergistic effect of reductive abilities of nZVI, sorption properties of matrix, and changes of conditions in the environment (significant increase of pH), which can cause precipitation of ions of specific hazardous metal into their insoluble compounds, occurs. Because of that, this composite material is very effective for such mine waters contaminated by wide range of different hazardous metals.

Použité zkratky a symboly

a, c	mřížkové parametry
a. j.	autentických jednotek
AAS	atomová absorpční spektroskopie
B_{hf}	hyperjemné magnetické pole
δ	isomerní posun
Γ	šířka čáry v Mössbauerovském spektru
ΔE_Q	kvadrupólové štěpení
DLS	dynamický rozptyl světla (dynamic light scattering)
EDS	energiově disperzní spektroskopie
FTIR	infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (Fourier transformed infrared spectroscopy)
HR-TEM	trasmisní elektronová mikroskopie s vysokým rozlišením (high resolution-transmission electron microscopy)
ICP-OES	optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plasmatem (inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy)
LOD	limit detekce (limit of detection)
LOQ	limit kvantifikace (limit of quantification)
MCL	střední velikost koherentních domén (mean X-ray coherence length)
MRI	zobrazení magentickou rezonancí (magnetic resonance imaging)
M_s	saturační magnetizace
nZVI	nanočástice nulamocného železa (nanoscale zero-valent iron)
ORP	oxidačně redukční potenciál
PPMS	přístroj pro měření fyzikálních vlastností (physical properties measurement system)
PRB	permeabilní reaktivní bariéra
RA	relativní plocha subspekter v Mössbauerovských spektrech (relative area)
RTG	rentgenová/rentgenový
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
SQUID	supravodivé kvantově interferenční zařízení (superconducting quantum interference device)

SSA	specifická plocha povrchu (specific surface area)
T_c	Curieova teplota
TEM	transmisní elektronová mikroskopie
TGA	termogravimetrická analýza
T_m	teplota Morinova přechodu
T_n	Néelova teplota
TPO	teplotně programovatelná oxidace
TPR	teplotně programovatelná redukce
T_v	teplota Verweyova přechodu
VT-XRD	vysokoteplotní RTG prášková difrakce (variable temperature X-ray powder diffraction)
XAS	RTG absorpční spektroskopie (X-ray absorption spectroscopy)
x	stechiometrie
x_m	stechiometrie stanovená pomocí Mössbauerovy spektroskopie
XPS	RTG fotoelektronová spektroskopie (X-ray photoelectron spectroscopy)
XRD	RTG prášková difrakce (X-ray powder diffraction)
XRF	RTG fluorescenční spektroskopie (X-ray fluorescence)
ZFC-FC	magnetizační křivky (zero field cooled-field cooled curves)
ZVI	částice nulamocného železa (zero valent iron)

Literatura

1. R. M. Cornell and U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Second, Completely Revised and Extended Edition edn., 2003.
2. J. P. Sanders and P. K. Gallagher, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2003, **72**, 777-789.
3. J. Tuček, L. Machala, S. Ono, A. Namai, M. Yoshikiyo, K. Imoto, H. Tokoro, S. Ohkoshi and R. Zbořil, *Scientific Reports*, 2015, **5**, 15091.
4. L. Machala, R. Zboril and A. Gedanken, *Journal of Physical Chemistry B*, 2007, **111**, 4003-4018.
5. H. Fjellvåg, B. C. Hauback, T. Vogt and S. Stølen, *American Mineralogist*, 2002, **87**, 347-349.
6. B. P. Pichon, O. Gerber, C. Lefevre, I. Florea, S. Fleutot, W. Baaziz, M. Pauly, M. Ohlmann, C. Ulhaq, O. Ersen, V. Pierron-Bohnes, P. Panissod, M. Drillon and S. Begin-Colin, *Chemistry of Materials*, 2011, **23**, 2886-2900.
7. R. M. Hazen and R. Jeanloz, *Reviews of Geophysics*, 1984, **22**, 37-46.
8. P. Singh, D. M. Mott and S. Maenosono, *ChemPhysChem*, 2013, **14**, 3278-3283.
9. W. H. Bragg, *Nature*, 1915, **95**, 561.
10. U. Schwertmann and R. M. Cornell, *Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization*, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Second, Comletely Revised and Extended Edition edn., 2000.
11. A. C. Doriguetto, N. G. Fernandes, A. I. C. Persiano, E. Nunes, J. M. Grenèche and J. D. Fabris, *Physics and Chemistry of Minerals*, 2003, **30**, 249-255.
12. H. T. Hai, H. Kura, M. Takahashi and T. Ogawa, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, **341**, 194-199.
13. P. M. Zélis, G. A. Pasquevich, S. J. Stewart, M. B. F. van Raap, J. Aphesteguy, I. J. Bruvera, C. Laborde, B. Pianciola, S. Jacobo and F. H. Sánchez, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2013, **46**, 125006.
14. D. Varshney and A. Yogi, *Materials Chemistry and Physics*, 2011, **128**, 489-494.
15. A. C. S. da Costa, I. G. Souza, M. A. Batista, K. L. da Silva, J. V. Bellini and A. Paesano, *Hyperfine Interactions*, 2007, **175**, 103-111.
16. D. Padalia, U. C. Johri and M. G. H. Zaidi, *Materials Chemistry and Physics*, 2016, **169**, 89-95.
17. Y. H. Zhong, X. L. Liang, W. Tan, Y. Zhong, H. P. He, J. X. Zhu, P. Yuan and Z. Jiang, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2013, **372**, 29-34.
18. R. L. Rebodos and P. J. Vikesland, *Langmuir*, 2010, **26**, 16745-16753.
19. Ö. Özdemir and D. J. Dunlop, *Earth and Planetary Science Letters*, 1999, **165**, 229-239.
20. A. Fursina, Dissertation, Rice University, 2010.
21. K. B. Paul, *Central European Journal of Physics*, 2005, **3**, 115-126.
22. J. M. Honig, *Journal of Alloys and Compounds*, 1995, **229**, 24-39.
23. J. Wang, Q. W. Chen, X. G. Li, L. Shi, Z. M. Peng and C. Zeng, *Chemical Physics Letters*, 2004, **390**, 55-58.
24. D. L. Huber, *Small*, 2005, **1**, 482-501.
25. F. G. de Souza, J. A. Marins, J. C. Pinto, G. E. de Oliveira, C. M. Rodrigues and L. Lima, *Journal of Materials Science*, 2010, **45**, 5012-5021.
26. L. M. Rossi, A. D. Quach and Z. Rosenzweig, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2004, **380**, 606-613.

27. Y. Sahoo, A. Goodarzi, M. T. Swihart, T. Y. Ohulchanskyy, N. Kaur, E. P. Furlani and P. N. Prasad, *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, **109**, 3879-3885.
28. R. Pérez-Castillejos, J. A. Plaza, J. Esteve, P. Losantos, M. C. Acero, C. Cané and F. Serra-Mestres, *Sensors and Actuators A: Physical*, 2000, **84**, 176-180.
29. C. Scherer and A. M. F. Neto, *Brazilian Journal of Physics*, 2005, **35**, 718-727.
30. J. Klausen, S. P. Tröber, S. B. Haderlein and R. P. Schwarzenbach, *Environmental Science & Technology*, 1995, **29**, 2396-2404.
31. S. R. Chowdhury and E. K. Yanful, *Journal of Environmental Management*, 2010, **91**, 2238-2247.
32. T. Suzuki, K. Kawai, M. Moribe and M. Niinae, *Journal of Hazardous Materials*, 2014, **278**, 297-303.
33. L. Mohammed, H. G. Gomaa, D. Ragab and J. Zhu, *Particuology*, 2017, **30**, 1-14.
34. M. B. Gawande, P. S. Branco and R. S. Varma, *Chemical Society Reviews*, 2013, **42**, 3371-3393.
35. M. Y. Zhu and G. W. Diao, *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, **115**, 18923-18934.
36. G. D. Fang, D. D. Dionysiou, S. R. Al-Abed and D. M. Zhou, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, **129**, 325-332.
37. R. K. Sharma, S. Dutta, S. Sharma, R. Zboril, R. S. Varma and M. B. Gawande, *Green Chemistry*, 2016, **18**, 3184-3209.
38. L. H. Reddy, J. L. Arias, J. Nicolas and P. Couvreur, *Chemical Reviews*, 2012, **112**, 5818-5878.
39. F. Y. Cheng, C. H. Su, Y. S. Yang, C. S. Yeh, C. Y. Tsai, C. L. Wu, M. T. Wu and D. B. Shieh, *Biomaterials*, 2005, **26**, 729-738.
40. M. R. Ghazanfari, M. Kashefi, S. F. Shams and M. R. Jaafari, *Biochemistry Research International*, 2016, 7840161.
41. L. Machala, J. Tuček and R. Zbořil, *Chemistry of Materials*, 2011, **23**, 3255-3272.
42. S. Nasrazadani and A. Raman, *Corrosion Science*, 1993, **34**, 1355-1365.
43. F. J. Morin, *Physical Review*, 1950, **78**, 819-820.
44. F. Bødker, M. F. Hansen, C. B. Koch, K. Lefmann and S. Mørup, *Physical Review B*, 2000, **61**, 6826-6838.
45. A. S. Teja and P. Y. Koh, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 2009, **55**, 22-45.
46. M. C. Pereira, L. C. A. Oliveira and E. Murad, *Clay Minerals*, 2012, **47**, 285-302.
47. W. Zhang, J. Chen, X. Wang, H. L. Qi and K. S. Peng, *Applied Organometallic Chemistry*, 2009, **23**, 200-203.
48. C. Z. Wu, P. Yin, X. Zhu, C. Z. OuYang and Y. Xie, *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, **110**, 17806-17812.
49. Z. C. Wu, K. Yu, S. D. Zhang and Y. Xie, *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, **112**, 11307-11313.
50. X. L. Gou, G. X. Wang, J. Park, H. Liu and J. Yang, *Nanotechnology*, 2008, **19**, 125606.
51. L. S. Zhong, J. S. Hu, H. P. Liang, A. M. Cao, W. G. Song and L. J. Wan, *Advanced Materials*, 2006, **18**, 2426-2431.
52. S. Y. Zeng, K. B. Tang, T. W. Li, Z. H. Liang, D. Wang, Y. K. Wang and W. W. Zhou, *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, **111**, 10217-10225.
53. K. Sivula, F. Le Formal and M. Grätzel, *ChemSusChem*, 2011, **4**, 432-449.
54. Y. J. Lin, S. Zhou, S. W. Sheehan and D. W. Wang, *Journal of the American Chemical Society*, 2011, **133**, 2398-2401.

55. F. Le Formal, M. Grätzel and K. Sivula, *Advanced Functional Materials*, 2010, **20**, 1099-1107.
56. S. Kment, F. Riboni, S. Pausova, L. Wang, L. Y. Wang, H. Han, Z. Hubicka, J. Krysa, P. Schmuki and R. Zboril, *Chemical Society Reviews*, 2017, **46**, 3716-3769.
57. J. Krysa, M. Zlamal, S. Kment, M. Brunclikova and Z. Hubicka, *Molecules*, 2015, **20**, 1046-1058.
58. Z. Y. Wang, D. Y. Luan, S. Madhavi, Y. Hu and X. W. Lou, *Energy & Environmental Science*, 2012, **5**, 5252-5256.
59. S. Y. Zeng, K. B. Tang, T. W. Li, Z. H. Liang, D. Wang, Y. K. Wang, Y. X. Qi and W. W. Zhou, *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, **112**, 4836-4843.
60. X. D. Zheng and J. L. Li, *Ionics*, 2014, **20**, 1651-1663.
61. M. B. Svendsen, *Naturwissenschaften*, 1958, **45**, 542-542.
62. R. Zboril, M. Mashlan, D. Krausova and P. Pikal, *Hyperfine Interactions*, 1999, **120**, 497-501.
63. R. Zboril, M. Mashlan and D. Petridis, *Chemistry of Materials*, 2002, **14**, 969-982.
64. O. Malina, J. Tuček, P. Jakubec, J. Kašlík, I. Medřík, H. Tokoro, M. Yoshikiyo, A. Namai, S. Ohkoshi and R. Zbořil, *Rsc Advances*, 2015, **5**, 49719-49727.
65. E. R. Bauminger, L. Ben-Dor, I. Felner, E. Fischbein, I. Nowik and S. Ofer, *Physica B+C*, 1977, **86-88**, 910-912.
66. M. M. Rahman, A. Jamal, S. B. Khan and M. Faisal, *Journal of Nanoparticle Research*, 2011, **13**, 3789-3799.
67. G. Carraro, R. Sugrañez, C. Maccato, A. Gasparotto, D. Barreca, C. Sada, M. Cruz-Yusta and L. Sánchez, *Thin Solid Films*, 2014, **564**, 121-127.
68. K. C. Christoforidis, T. Montini, E. Bontempi, S. Zafeiratos, J. J. D. Jaén and P. Fornasiero, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, **187**, 171-180.
69. C. W. Lee, K. W. Lee and J. S. Lee, *Materials Letters*, 2008, **62**, 2664-2666.
70. G. Carraro, D. Barreca, M. Cruz-Yusta, A. Gasparotto, C. Maccato, J. Morales, C. Sada and L. Sánchez, *ChemPhysChem*, 2012, **13**, 3798-3801.
71. J. Tuček and R. Zboril, *Czechoslovak Journal of Physics*, 2005, **55**, 893-911.
72. J. Tucek, R. Zboril and D. Petridis, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2006, **6**, 926-947.
73. E. Tronc, J. P. Jolivet, P. Belleville and J. Livage, *Hyperfine Interactions*, 1989, **46**, 637-643.
74. S. P. E. Forsmo, *International Journal of Mineral Processing*, 2005, **75**, 135-144.
75. S. Naghdi, K. Y. Rhee and S. J. Park, *Jom*, 2017, **69**, 1415-1421.
76. S. Lee and H. F. Xu, *Journal of Physical Chemistry C*, 2016, **120**, 13316-13322.
77. P. S. Sidhu, R. J. Gilkes and A. M. Posner, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 1977, **39**, 1953-1958.
78. S. Deka and P. A. Joy, *Journal of Materials Chemistry*, 2007, **17**, 453-456.
79. M. Oćwieja, A. Węgrzynowicz, J. Maciejewska-Prończuk, P. Michorczyk, Z. Adamczyk, M. Roman and E. Bielańska, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2017, **523**, 71-80.
80. A. López-Ortega, E. Lottini, G. Bertoni, C. D. Fernández and C. Sangregorio, *Chemistry of Materials*, 2017, **29**, 1279-1289.
81. J. Mazo-Zuluaga, C. A. Barrero, J. Díaz-Terán and A. Jerez, *Hyperfine Interactions*, 2003, **148/149**, 153-161.
82. M. V. C. Sastri, R. P. Viswanath and B. Viswanathan, *International Journal of Hydrogen Energy*, 1982, **7**, 951-955.

83. J. Tuček, R. Zbořil, A. Namai and S. Ohkoshi, *Chemistry of Materials*, 2010, **22**, 6483-6505.
84. T. W. Swaddle and P. Oltmann, *Canadian Journal of Chemistry*, 1980, **58**, 1763-1772.
85. E. Schmidbauer and M. Keller, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2006, **297**, 107-117.
86. L. Yuan, Y. Q. Wang, R. S. Cai, Q. K. Jiang, J. B. Wang, B. Q. Li, A. Sharma and G. W. Zhou, *Materials Science and Engineering B*, 2012, **177**, 327-336.
87. U. S. Khan, Amanullah, A. Manan, N. Khan, A. Mahmood and A. Rahim, *Materials Science-Poland*, 2015, **33**, 278-285.
88. J. P. Sanders and P. K. Gallagher, *Thermochimica Acta*, 2003, **406**, 241-243.
89. W. Feitknecht, *Pure Applied Chemistry*, 1964, **9**, 423-440.
90. S. Sakurai, A. Namai, K. Hashimoto and S. Ohkoshi, *Journal of the American Chemical Society*, 2009, **131**, 18299-18303.
91. T. Danno, D. Nakatsuka, Y. Kusano, H. Asaoka, M. Nakanishi, T. Fujii, Y. Ikeda and J. Takada, *Crystal Growth & Design*, 2013, **13**, 770-774.
92. N. D. Phu, D. T. Ngo, L. H. Hoang, N. H. Luong, N. Chau and N. H. Hai, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2011, **44**, 345002.
93. O. Kido, Y. Higashino, K. Kamitsuji, M. Kurumada, T. Sato, Y. Kimura, H. Suzuki, Y. Saito and C. Kaito, *Journal of the Physical Society of Japan*, 2004, **73**, 2014-2016.
94. E. McClelland and C. Goss, *Geophysical Journal International*, 1993, **112**, 517-532.
95. K. C. Barick, B. S. D. C. S. Varaprasad and D. Bahadur, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2010, **356**, 153-159.
96. Y. Ding, J. R. Morber, R. L. Snyder and Z. L. Wang, *Advanced Functional Materials*, 2007, **17**, 1172-1178.
97. P. P. C. Sartoratto, K. L. Caiado, R. C. Pedroza, S. W. da Silva and P. C. Morais, *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, **434-435**, 650-654.
98. W. K. Jozwiak, E. Kaczmarek, T. P. Maniecki, W. Ignaczak and W. Maniukiewicz, *Applied Catalysis A: General*, 2007, **326**, 17-27.
99. E. T. Turkdogan and J. V. Vinters, *Metallurgical Transactions*, 1972, **3**, 1561-1574.
100. U. Colombo, F. Gazzarrini and G. Lanzavecchia, *Materials Science and Engineering*, 1967, **2**, 125-135.
101. H. Y. Lin, Y. W. Chen and C. Li, *Thermochimica Acta*, 2003, **400**, 61-67.
102. D. Wagner, O. Devisme, F. Patisson and D. Ablitzer, San Diego, 2006.
103. A. Aharoni, E. H. Frei and M. Schieber, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1962, **23**, 545-554.
104. E. E. Unmuth, L. H. Schwartz and J. B. Butt, *Journal of Catalysis*, 1980, **63**, 404-414.
105. O. Schneeweiss, R. Zbořil, B. David, M. Heřmánek and M. Mashlan, *Hyperfine Interactions*, 2009, **189**, 167-173.
106. K. Mondal, H. Lorethova, E. Hippo, T. Wiltowski and S. B. Lalvani, *Fuel Processing Technology*, 2004, **86**, 33-47.
107. L. P. Mezentseva, V. F. Popova, V. I. Al'myashev, N. A. Lomanova, V. L. Ugolkov, S. V. Beshta, V. B. Khabenskii and V. V. Gusarov, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2006, **51**, 118-125.
108. Z. Orolínová, A. Mockovčiaková, V. Zeleňák and M. Myndyk, *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, **511**, 63-69.

109. A. V. Anupama, W. Keune and B. Sahoo, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2017, **439**, 156-166.
110. N. Mahmed, M. Friman and S. P. Hannula, *Materials Letters*, 2012, **85**, 18-20.
111. C. A. Gorski and M. M. Scherer, *American Mineralogist*, 2010, **95**, 1017-1026.
112. D. E. Latta, C. A. Gorski, M. I. Boyanov, E. J. O'Loughlin, K. M. Kemner and M. M. Scherer, *Environmental Science & Technology*, 2011, **46**, 778-786.
113. R. E. Vandenberghe, I. Nedkov, T. Merodiiska and L. Slavov, *Hyperfine Interactions*, 2005, **165**, 267–271.
114. U. Schwertmann and E. Murad, *Clays and Clay Minerals*, 1990, **38**, 196-202.
115. R. C. C. Costa, M. F. F. Lelis, L. C. A. Oliveira, J. D. Fabris, J. D. Ardisson, R. R. V. A. Rios, C. N. Silva and R. M. Lago, *Journal of Hazardous Materials*, 2006, **129**, 171-178.
116. J. Mazo-Zuluaga, J. Restrepo and J. Mejía-López, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2008, **20**, 195213.
117. L. Signorini, L. Pasquini, L. Savini, R. Carboni, F. Boscherini, E. Bonetti, A. Giglia, M. Pedio, N. Mahne and S. Nannarone, *Physical Review B*, 2003, **68**, 195423.
118. J. P. Jolivet, P. Belleville, E. Tronc and J. Livage, *Clays and Clay Minerals*, 1992, **40**, 531-539.
119. P. Brahma, S. Dutta, D. Dutta, S. Banerjee, A. Ghosh and D. Chakravorty, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2009, **321**, 1045-1051.
120. R. Aragón, P. M. Gehring and S. M. Shapiro, *Physical Review Letters*, 1993, **70**, 1635-1638.
121. R. Aragón, R. J. Rasmussen, J. P. Shepherd, J. W. Koenitzer and J. M. Honig, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1986, **54-57**, 1335-1336.
122. C. A. Gorski, J. T. Nurmi, P. G. Tratnyek, T. B. Hofstetter and M. M. Scherer, *Environmental Science & Technology*, 2010, **44**, 55-60.
123. C. A. Gorski and M. M. Scherer, *Environmental Science & Technology*, 2009, **43**, 3675-3680.
124. G. M. da Costa, E. de Grave, P. M. A. de Bakker and R. E. Vandenberghe, *Clays and Clay Minerals*, 1995, **43**, 656-668.
125. J. B. Yang, X. D. Zhou, W. B. Yelon, W. J. James, Q. Cai, K. V. Gopalakrishnan, S. K. Malik, X. C. Sun and D. E. Nikles, *Journal of Applied Physics*, 2004, **95**, 7540-7542.
126. M. Gotić, G. Koščec and S. Musić, *Journal of Molecular Structure*, 2009, **924-926**, 347-354.
127. C. Carvallo, P. Sainctavit, M. A. Arrio, N. Menguy, Y. H. Wang, G. Ona-Nguema and S. Brice-Profeta, *American Mineralogist*, 2008, **93**, 880-885.
128. B. Gilbert, J. E. Katz, J. D. Denlinger, Y. D. Yin, R. Falcone and G. A. Waychunas, *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, **114**, 21994-22001.
129. F. N. Skomurski, S. Kerisit and K. M. Rosso, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, **74**, 4234–4248.
130. Y. Mu, F. L. Jia, Z. H. Ai and L. Z. Zhang, *Environmental Science: Nano*, 2017, **4**, 27-45.
131. X. Q. Li, D. W. Elliott and W. X. Zhang, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 2006, **31**, 111-122.
132. S. L. Li, W. L. Yan and W. X. Zhang, *Green Chemistry*, 2009, **11**, 1618-1626.
133. A. Révész, T. Ungár, A. Borbély and J. Lendvai, *Nanostructured Materials*, 1996, **7**, 779-788.

134. D. Ribas, M. Cernik, V. Martí and J. A. Benito, *Journal of Nanoparticle Research*, 2016, **18**, 181.
135. C. M. Li, Y. C. Chen, K. H. Chiu and H. K. Yak, *Surface Science*, 2006, **600**, 1382-1390.
136. S. Bae, S. Gim, H. Kim and K. Hanna, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, **182**, 541-549.
137. K. S. Suslick, M. Fang and T. Hyeon, *Journal of the American Chemical Society*, 1996, **118**, 11960-11961.
138. K. S. Suslick, S. B. Choe, A. A. Cichowlas and M. W. Grinstaff, *Nature*, 1991, **353**, 414-416.
139. M. W. Grinstaff, M. B. Salamon and K. S. Suslick, *Physical Review B*, 1993, **48**, 269-273.
140. B. Y. Yoo, S. C. Hernandez, B. Koo, Y. Rheem and N. V. Myung, *Water Science and Technology*, 2007, **55**, 149-156.
141. C. Wang, T. F. Liu, F. Bu and H. Liu, *Journal of Environmental Engineering*, 2015, **141**, 04014064.
142. S. Signoretti, L. Del Blanco, L. Pasquini, G. Matteucci, C. Beeli and E. Bonetti, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2003, **262**, 142-145.
143. J. C. Sanchez-Lopez, A. Justo, A. Fernandez, C. F. Conde and A. Conde, *Philosophical Magazine B*, 1997, **76**, 663-667.
144. L. T. Kuhn, A. Bojesen, L. Timmermann, M. M. Nielsen and S. Mørup, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2002, **14**, 13551-13567.
145. C. J. Choi, X. L. Dong and B. K. Kim, *Scripta Materialia*, 2001, **44**, 2225-2229.
146. J. K. Ha, K. K. Cho, K. W. Kim, T. H. Nam, H. J. Ahn and G. B. Cho, in *Progress in Powder Metallurgy, Pts 1 and 2*, eds. D. Y. Yoon, S. J. L. Kang, K. Y. Eun and Y. S. Kim, 2007, vol. 534-536, pp. 29-32.
147. F. Li, C. Vipulanandan and K. K. Mohanty, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2003, **223**, 103-112.
148. N. Pérez, L. Ruiz-Rubio, J. L. Vilas, M. Rodríguez, V. Martinez-Martinez and L. M. León, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2016, **315**, 1-7.
149. J. T. Nurmi, P. G. Tratnyek, V. Sarathy, D. R. Baer, J. E. Amonette, K. Pecher, C. M. Wang, J. C. Linehan, D. W. Matson, R. L. Penn and M. D. Driessen, *Environmental Science & Technology*, 2005, **39**, 1221-1230.
150. G. N. Glavee, K. J. Klabunde, C. M. Sorensen and G. C. Hadjipanayis, *Inorganic Chemistry*, 1995, **34**, 28-35.
151. W. Wang, M. Zhou, Z. Jin and T. Li, *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **173**, 724-730.
152. K. Šišková, L. Machala, J. Tuček, J. Kašlík, P. Mojzeš and R. Zbořil, *International Journal of Molecular Sciences*, 2013, **14**, 19452-19473.
153. K. Siskova, J. Tucek, L. Machala, E. Otyepkova, J. Filip, K. Safarova, J. Pechousek and R. Zboril, *Journal of Nanoparticle Research*, 2012, **14**, 805.
154. Y. P. Sun, X. Q. Li, W. X. Zhang and H. P. Wang, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2007, **308**, 60-66.
155. C. B. Wang and W. X. Zhang, *Environmental Science & Technology*, 1997, **31**, 2154-2156.
156. S. M. Ponder, J. G. Darab, J. Bucher, D. Caulder, I. Craig, L. Davis, N. Edelstein, W. Lukens, H. Nitsche, L. Rao, D. K. Shuh and T. E. Mallouk, *Chemistry of Materials*, 2001, **13**, 479-486.

157. Y. Liu, S. A. Majetich, R. D. Tilton, D. S. Sholl and G. V. Lowry, *Environmental Science & Technology*, 2005, **39**, 1338-1345.
158. D. W. Elliott and W. X. Zhang, *Environmental Science & Technology*, 2001, **35**, 4922-4926.
159. T. Wang, J. Lin, Z. L. Chen, M. Megharaj and R. Naidu, *Journal of Cleaner Production*, 2014, **83**, 413-419.
160. T. Wang, X. Y. Jin, Z. L. Chen, M. Megharaj and R. Naidu, *Science of the Total Environment*, 2014, **466**, 210-213.
161. S. Machado, J. G. Pacheco, H. P. A. Nouws, J. T. Albergaria and C. Delerue-Matos, *Science of the Total Environment*, 2015, **533**, 76-81.
162. S. Machado, J. P. Grosso, H. P. A. Nouws, J. T. Albergaria and C. Delerue-Matos, *Science of the Total Environment*, 2014, **496**, 233-240.
163. F. Luo, D. Yang, Z. L. Chen, M. Megharaj and R. Naidu, *Journal of Hazardous Materials*, 2016, **303**, 145-153.
164. F. Luo, D. Yang, Z. L. Chen, M. Megharaj and R. Naidu, *Science of the Total Environment*, 2016, **562**, 526-532.
165. Z. Q. Wang, C. Fang and M. Megharaj, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2014, **2**, 1022-1025.
166. Z. Markova, P. Novak, J. Kaslik, P. Plachtova, M. Brazdova, D. Jancula, K. M. Siskova, L. Machala, B. Marsalek, R. Zboril and R. Varma, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2014, **2**, 1674-1680.
167. Y. Aouat, G. Marom and D. Avnir, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2016, 1488-1496.
168. J. P. Mehta, B. R. Knappett, G. Divitini, E. Ringe, P. A. Midgley, D. Fairen-Jimenez and A. E. H. Wheatley, *Particle & Particle Systems Characterization*, 2018, **35**, 1800120.
169. D. Mahajan, A. Desai, M. Rafailovich, M. H. Cui and N. L. Yang, *Composites Part B: Engineering*, 2006, **37**, 74-80.
170. H. J. Lu, J. K. Wang, S. Ferguson, T. Wang, Y. Bao and H. X. Hao, *Nanoscale*, 2016, **8**, 9962-9975.
171. J. Filip, R. Zboril, O. Schneeweiss, J. Zeman, M. Cernik, P. Kvapil and M. Otyepka, *Environmental Science & Technology*, 2007, **41**, 4367-4374.
172. R. Zboril, M. Andrle, F. Oplustil, L. Machala, J. Tucek, J. Filip, Z. Marusak and V. K. Sharma, *Journal of Hazardous Materials*, 2012, **211**, 126-130.
173. J. Soukupova, R. Zboril, I. Medrik, J. Filip, K. Safarova, R. Ledl, M. Mashlan, J. Nosek and M. Cernik, *Chemical Engineering Journal*, 2015, **262**, 813-822.
174. J. Filip, J. Soukupová, J. Kašlík, J. Slunský and R. Zbořil, in *Iron Nanomaterials for Water and Soil Treatment*, ed. M. I. Litter, Quici, N., Meichtry, M., Pan Stanford, New York, 2018, ch. 6.
175. Y. Q. Liu and G. V. Lowry, *Environmental Science & Technology*, 2006, **40**, 6085-6090.
176. J. Filip, F. Karlický, Z. Marušák, P. Lazar, M. Černík, M. Otyepka and R. Zbořil, *Journal of Physical Chemistry C*, 2014, **118**, 13817-13825.
177. B. Jarošová, J. Filip, K. Hilscherová, J. Tuček, Z. Šimek, J. P. Giesy, R. Zbořil and L. Bláha, *Journal of Environmental Management*, 2015, **150**, 387-392.
178. P. Oprčkal, A. Mladenovič, J. Vidmar, A. M. Pranjić, R. Milačič and J. Ščančar, *Chemical Engineering Journal*, 2017, **321**, 20-30.
179. O. Schneeweiss, J. Filip, B. David, R. Zbořil and M. Mašláň, *Journal of Nanoparticle Research*, 2011, **13**, 5677-5684.

180. H. B. Liu, T. H. Chen, D. Y. Chang, D. Chen, Y. Liu, H. P. He, P. Yuan and R. Frost, *Materials Chemistry and Physics*, 2012, **133**, 205-211.
181. H. Liu, T. Chen, X. Zou, Q. Xie, C. Qing, D. Chen and R. L. Frost, *Chemical Engineering Journal*, 2013, **234**, 80-87.
182. D. Y. Chang, T. Chen, H. Liu, Y. F. Xi, C. Qing, Q. Xie and R. L. Frost, *Chemical Engineering Journal*, 2014, **244**, 264-272.
183. M. Auffan, J. Rose, J. Y. Bottero, G. V. Lowry, J. P. Jolivet and M. R. Wiesner, *Nature Nanotechnology*, 2009, **4**, 634-641.
184. T. Tosco, M. P. Papini, C. C. Viggi and R. Sethi, *Journal of Cleaner Production*, 2014, **77**, 10-21.
185. K. D. Grieger, A. Fjordboge, N. B. Hartmann, E. Eriksson, P. L. Bjerg and A. Baun, *Journal of Contaminant Hydrology*, 2010, **118**, 165-183.
186. H. Woo, J. Park, S. Lee and S. Lee, *Chemosphere*, 2014, **97**, 146-152.
187. Y. P. Sun, X. Q. Li, J. Cao, W. X. Zhang and H. P. Wang, *Advances in Colloid and Interface Science*, 2006, **120**, 47-56.
188. A. Shavel, B. Rodríguez-González, M. Spasova, M. Farle and L. M. Liz-Marzán, *Advanced Functional Materials*, 2007, **17**, 3870-3876.
189. V. Sarathy, P. G. Tratnyek, J. T. Nurmi, D. R. Baer, J. E. Amonette, C. L. Chun, R. L. Penn and E. J. Reardon, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, **112**, 2286-2293.
190. A. Ryu, S. W. Jeong, A. Jang and H. Choi, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, **105**, 128-135.
191. Y. H. Hwang, D. G. Kim and H. S. Shin, *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **185**, 1513-1521.
192. L. Alidokht, A. R. Khataee, A. Reyhanitabar and S. Oustan, *Desalination*, 2011, **270**, 105-110.
193. Y. Xi, M. Mallavarapu and R. Naidu, *Materials Research Bulletin*, 2010, **45**, 1361-1367.
194. D. Bandyopadhyay, *International Materials Reviews*, 2006, **51**, 171-208.
195. S. Klimkova, M. Cernik, L. Lacinova, J. Filip, D. Jancik and R. Zboril, *Chemosphere*, 2011, **82**, 1178-1184.
196. S. R. Kanel, J. M. Grenèche and H. Choi, *Environmental Science & Technology*, 2006, **40**, 2045-2050.
197. Q. Wang, S. Lee and H. Choi, *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, **114**, 2027-2033.
198. L. Chekli, B. Bayatsarmadi, R. Sekine, B. Sarkar, A. M. Shen, K. G. Scheckel, W. Skinner, R. Naidu, H. K. Shon, E. Lombi and E. Donner, *Analytica Chimica Acta*, 2016, **903**, 13-35.
199. R. Mukherjee, R. Kumar, A. Sinha, Y. Lama and A. K. Saha, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2016, **46**, 443-466.
200. Y. M. Su, D. Jassby, S. K. Song, X. F. Zhou, H. Y. Zhao, J. Filip, E. Petala and Y. L. Zhang, *Environmental Science & Technology*, 2018, **52**, 6466-6475.
201. W. Yan, A. Herzing, X. Q. Li, C. J. Kiely and W. X. Zhang, *Environmental Science & Technology*, 2010, **44**, 4288-4294.
202. H. S. Kim, J. Y. Ahn, K. Y. Hwang, I. K. Kim and I. Hwang, *Environmental Science & Technology*, 2010, **44**, 1760-1766.
203. J. Prietzel, J. Thieme, K. Eusterhues and D. Eichert, *European Journal of Soil Science*, 2007, **58**, 1027-1041.
204. T. Phenrat, N. Saleh, K. Sirk, H. J. Kim, R. D. Tilton and G. V. Lowry, *Journal of Nanoparticle Research*, 2008, **10**, 795-814.

205. T. Phenrat, N. Saleh, K. Sirk, R. D. Tilton and G. V. Lowry, *Environmental Science & Technology*, 2007, **41**, 284-290.
206. A. S. Dukhin and P. J. Goetz, *Advances in Colloid and Interface Science*, 2001, **92**, 73-132.
207. M. Filella, J. Zhang, M. E. Newman and J. Buffle, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1997, **120**, 27-46.
208. J. Kruger and H. T. Yolken, *Corrosion*, 1964, **20**, T29-T33.
209. N. Cabrera and N. F. Mott, *Reports on Progress in Physics*, 1948, **12**, 163-184.
210. J. X. Ma, D. He, R. N. Collins, C. S. He and T. D. Waite, *Water Research*, 2016, **105**, 331-340.
211. C. Macé, S. Desrocher, F. Gheorghiu, A. Kane, M. Pupeza, M. Cernik, P. Kvapil, R. Venkatakrishnan and W. X. Zhang, *Remediation Journal*, 2006, **16**, 23-33.
212. D. Ribas, M. Černík, J. A. Benito, J. Filip and V. Marti, *Chemical Engineering Journal*, 2017, **320**, 290-299.
213. A. Tiehm, S. krassnitzer, Y. Koltypin and A. Gedanken, *Ultrasonics Sonochemistry*, 2009, **16**, 617-621.
214. K. Sohn, S. W. Kang, S. Ahn, M. Woo and S. K. Yang, *Environmental Science & Technology*, 2006, **40**, 5514-5519.
215. J. E. Martin, A. A. Herzing, W. Yan, X. Q. Li, B. E. Koel, C. J. Kiely and W. X. Zhang, *Langmuir*, 2008, **24**, 4329-4334.
216. W. Yan, A. A. Herzing, C. J. Kiely and W. X. Zhang, *Journal of Contaminant Hydrology*, 2010, **118**, 96-104.
217. A. R. Liu, J. Liu, J. Y. Han and W. X. Zhang, *Journal of Hazardous Materials*, 2017, **322, Part A**, 129-135.
218. E. Lefevre, N. Bossa, M. R. Wiesner and C. K. Gunsch, *Science of the Total Environment*, 2016, **565**, 889-901.
219. A. Tiraferri, K. L. Chen, R. Sethi and M. Elimelech, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, **324**, 71-79.
220. T. Phenrat, T. C. Long, G. V. Lowry and B. Veronesi, *Environmental Science & Technology*, 2009, **43**, 195-200.
221. F. He, D. Zhao, J. Liu and C. B. Roberts, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2007, **46**, 29-34.
222. N. Saleh, K. Sirk, Y. Q. Liu, T. Phenrat, B. Dufour, K. Matyjaszewski, R. D. Tilton and G. V. Lowry, *Environmental Engineering Science*, 2007, **24**, 45-57.
223. S. R. Kanel, D. Nepal, B. Manning and H. Choi, *Journal of Nanoparticle Research*, 2007, **9**, 725-735.
224. C. M. Kocur, D. M. O'Carroll and B. E. Sleep, *Journal of Contaminant Hydrology*, 2013, **145**, 17-25.
225. H. R. Dong, K. Ahmad, G. M. Zeng, Z. W. Li, G. Q. Chen, Q. He, Y. K. Xie, Y. A. Wu, F. Zhao and Y. L. Zeng, *Environmental Pollution*, 2016, **211**, 363-369.
226. W. X. Zhang and D. W. Elliott, *Remediation Journal*, 2006, **16**, 7-21.
227. B. Jung, D. O'Carroll and B. Sleep, *Science of the Total Environment*, 2014, **496**, 155-164.
228. H. R. Dong and I. M. C. Lo, *Water, Air, & Soil Pollution*, 2014, **225**, 2107.
229. N. Saleh, H. J. Kim, T. Phenrat, K. Matyjaszewski, R. D. Tilton and G. V. Lowry, *Environmental Science & Technology*, 2008, **42**, 3349-3355.
230. C. M. Kocur, A. I. Chowdhury, N. Sakulchaicharoen, H. K. Boparai, K. P. Weber, P. Sharma, M. M. Krol, L. Austrins, C. Peace, B. E. Sleep and D. M. O'Carroll, *Environmental Science & Technology*, 2014, **48**, 2862-2869.

231. Y. T. Wei, S. C. Wu, C. M. Chou, C. H. Che, S. M. Tsai and H. L. Lien, *Water Research*, 2010, **44**, 131-140.
232. J. Busch, T. Meißner, A. Potthoff, S. Bleyl, A. Georgi, K. Mackenzie, R. Trabitzsch, U. Werban and S. E. Oswald, *Journal of Contaminant Hydrology*, 2015, **181**, 59-68.
233. F. L. Fu, D. D. Dionysiou and H. Liu, *Journal of Hazardous Materials*, 2014, **267**, 194-205.
234. M. Velimirovic, P. O. Larsson, Q. Simons and L. Bastiaens, *Chemosphere*, 2013, **93**, 2040-2045.
235. Y. H. Shih, C. Y. Hsu and Y. F. Su, *Separation and Purification Technology*, 2011, **76**, 268-274.
236. W. Wang, Z. H. Jin, T. L. Li, H. Zhang and S. Gao, *Chemosphere*, 2006, **65**, 1396-1404.
237. J. Qiao, Y. D. Song, Y. Sun and X. Guan, *Chemical Engineering Journal*, 2018, **353**, 246-253.
238. H. Sun, L. Wang, R. Zhang, J. Sui and G. Xu, *Journal of Hazardous Materials*, 2006, **129**, 297-303.
239. Y. K. Xie, H. R. Dong, G. M. Zeng, L. Tang, Z. Jiang, C. Zhang, J. M. Deng, L. H. Zhang and Y. Zhang, *Journal of Hazardous Materials*, 2017, **321**, 390-407.
240. Z. M. Xiu, Z. H. Jin, T. L. Li, S. Mahendra, G. V. Lowry and P. J. J. Alvarez, *Bioresource Technology*, 2010, **101**, 1141-1146.
241. Y. An, T. Li, Z. Jin, M. Dong, Q. Li and S. Wang, *Science of the Total Environment*, 2009, **407**, 5465-5470.
242. K. L. Garner and A. A. Keller, *Journal of Nanoparticle Research*, 2014, **16**, 2503.
243. A. A. Keller, K. Garner, R. J. Miller and H. S. Lenihan, *Plos One*, 2012, **7**, e43983.
244. J. Chen, Z. M. Xiu, G. V. Lowry and P. J. Alvarez, *Water Research*, 2011, **45**, 1995-2001.
245. H. Dong, Y. Xie, G. Zeng, L. Tang, J. Liang, Q. He, F. Zhao, Y. Zeng and Y. Wu, *Chemosphere*, 2016, **144**, 1682-1689.
246. X. Qiu, Z. Fang, X. Yan, W. Cheng and K. Lin, *Chemical Engineering Journal*, 2013, **220**, 61-66.
247. J. Semerád, M. Čvančarová, J. Filip, J. Kašlík, J. Zlotá, J. Soukupová and T. Cajthaml, *Chemosphere*, 2018, **213**, 568-577.
248. A. S. Adeleye, A. A. Keller, R. J. Miller and H. S. Lenihan, *Journal of Nanoparticle Research*, 2013, **15**, 1-18.
249. A. Liu, J. Liu, B. Pan and W. X. Zhang, *RSC Advances*, 2014, **4**, 57377-57382.
250. J. Adusei-Gyamfi and V. Acha, *RSC Advances*, 2016, **6**, 91025-91044.
251. D. Fan, Y. Lan, P. G. Tratnyek, R. L. Johnson, J. Filip, D. M. O'Carroll, A. Nunez Garcia and A. Agrawal, *Environmental Science & Technology*, 2017, **51**, 13070-13085.
252. N. Ezzatahmadi, G. A. Ayoko, G. J. Millar, R. Speight, C. Yan, J. Li, S. Li, J. Zhu and Y. Xi, *Chemical Engineering Journal*, 2017, **312**, 336-350.
253. A. Liu, J. Liu and W. X. Zhang, *Chemosphere*, 2015, **119**, 1068-1074.
254. R. A. Crane, M. Dickinson and T. B. Scott, *Chemical Engineering Journal*, 2015, **262**, 319-325.
255. E. Bonetti, L. Savini, A. Deriu, G. Albanese and J. Moya, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2003, **262**, 132-135.
256. D. O'Carroll, B. Sleep, M. Krol, H. Boparai and C. Kocur, *Advances in Water Resources*, 2013, **51**, 104-122.

257. N. R. Tao, M. L. Sui, J. Lu and K. Lu, *Nanostructured Materials*, 1999, **11**, 433-440.
258. Y. B. Hu, M. Y. Zhang, R. L. Qiu and X. Y. Li, *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, **6**, 2517-2526.
259. C. J. Wei, Y. F. Xie, X. M. Wang and X. Y. Li, *Chemosphere*, 2018, **207**, 715-724.
260. C. J. Wei and X. Y. Li, *Water Science and Technology*, 2013, **68**, 2287-2293.
261. M. Liu, Y. Wang, L. Chen, Y. Zhang and Z. Lin, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, **7**, 7961-7969.
262. E. B. Hansson, M. S. Odziemkowski and R. W. Gillham, *Corrosion Science*, 2006, **48**, 3767-3783.
263. S. R. Rajajayavel and S. Ghoshal, *Water Research*, 2015, **78**, 144-153.
264. J. Li, X. Zhang, M. Liu, B. Pan, W. Zhang, Z. Shi and X. Guan, *Environmental Science & Technology*, 2018, **52**, 2988-2997.
265. S. Wang, Y. Song and Y. Sun, *Environmental Technology & Innovation*, 2018, **11**, 339-347.
266. D. Li, X. F. Zhu, Y. Zhong, W. L. Huang and P. Peng, *Water Research*, 2017, **121**, 140-149.
267. E. J. Kim, K. Murugesan, J. H. Kim, P. G. Tratnyek and Y. S. Chang, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, **52**, 9343-9350.
268. Y. Su, A. S. Adeleye, Y. Huang, X. Zhou, A. A. Keller and Y. Zhang, *Scientific Reports*, 2016, **6**.
269. D. M. Fan, R. P. Anitori, B. M. Tebo, P. G. Tratnyek, J. S. L. Pacheco, R. K. Kukkadapu, M. H. Engelhard, M. E. Bowden, L. Kovarik and B. W. Arey, *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**, 5302-5310.
270. D. M. Fan, G. O. Johnson, P. G. Tratnyek and R. L. Johnson, *Environmental Science & Technology*, 2016, **50**, 9558-9565.
271. B. Gu, T. J. Phelps, L. Liang, M. J. Dickey, Y. Roh, B. L. Kinsall, A. V. Palumbo and G. K. Jacobs, *Environmental Science & Technology*, 1999, **33**, 2170-2177.
272. Y. Han and W. Yan, *Environmental Science & Technology*, 2016, **50**, 12992-13001.
273. J. Filip, J. Slunský, J. Nosek, J. Semerád, J. Kašlík, J. Oborná, J. Bachořík and I. Medřík, in *ACS National Meeting*, San Francisco, CA, Abstract No. 307, 2017.
274. Q. Zhang, W. Guo, X. Yue, Z. Liu and X. Li, *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2016, **35**, 1673-1678.
275. Y. Gu, B. Wang, F. He, M. J. Bradley and P. G. Tratnyek, *Environmental Science & Technology*, 2017, **51**, 12653-12662.
276. P. G. Tratnyek, A. J. Salter-Blanc, J. T. Nurmi, J. E. Amonette, J. Liu, C. Wang, A. Dohnalkova and D. R. Baer, in *Aquatic Redox Chemistry*, American Chemical Society, 2011, vol. 1071, ch. 18, pp. 381-406.
277. X. Zhao, W. Liu, Z. Cai, B. Han, T. Qian and D. Zhao, *Water Research*, 2016, **100**, 245-266.
278. H. Dong, G. Zeng, C. Zhang, J. Liang, K. Ahmad, P. Xu, X. He and M. Lai, *Journal of Environmental Sciences*, 2015, **32**, 180-188.
279. A. Son, J. Lee, P. C. Chiu, B. J. Kim and D. K. Cha, *Water Research*, 2006, **40**, 2027-2032.
280. A. Son, C. J. Schmidt, H. Shin and D. K. Cha, *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **185**, 669-676.
281. C. M. Cirtiu, T. Raychoudhury, S. Ghoshal and A. Moores, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2011, **390**, 95-104.

282. H. Dong, F. Zhao, Q. He, Y. Xie, Y. Zeng, L. Zhang, L. Tang and G. Zeng, *Separation and Purification Technology*, 2017, **175**, 376-383.
283. F. He, D. Zhao and C. Paul, *Water Research*, 2010, **44**, 2360-2370.
284. T. Raychoudhury, G. Naja and S. Ghoshal, *Journal of Contaminant Hydrology*, 2010, **118**, 143-151.
285. S. Xiao, H. Ma, M. Shen, S. Wang, Q. Huang and X. Shi, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2011, **381**, 48-54.
286. S. Laumann, V. Micić, G. V. Lowry and T. Hofmann, *Environmental Pollution*, 2013, **179**, 53-60.
287. J. Liu, A. Liu and W. X. Zhang, *Chemical Engineering Journal*, 2016, **303**, 268-274.
288. N. Sakulchaicharoen, D. M. O'Carroll and J. E. Herrera, *Journal of Contaminant Hydrology*, 2010, **118**, 117-127.
289. N. Saleh, T. Phenrat, K. Sirk, B. Dufour, J. Ok, T. Sarbu, K. Matyjaszewski, R. D. Tilton and G. V. Lowry, *Nano Letters*, 2005, **5**, 2489-2494.
290. H. J. Kim, T. Phenrat, R. D. Tilton and G. V. Lowry, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, **370**, 1-10.
291. K. M. Sirk, N. B. Saleh, T. Phenrat, H. J. Kim, B. Dufour, J. Ok, P. L. Golas, K. Matyjaszewski, G. V. Lowry and R. D. Tilton, *Environmental Science & Technology*, 2009, **43**, 3803-3808.
292. M. Zhang, F. He, D. Zhao and X. Hao, *Water Research*, 2011, **45**, 2401-2414.
293. F. He and D. Zhao, *Environmental Science & Technology*, 2005, **39**, 3314-3320.
294. Z. Xiong, D. Zhao and G. Pan, *Water Research*, 2007, **41**, 3497-3505.
295. Y. An, T. Li, Z. Jin, M. Dong, H. Xia and X. Wang, *Bioresource Technology*, 2010, **101**, 9825-9828.
296. M. Suguna, N. S. Kumar, V. Sreenivasulu and A. Krishnaiah, *Separation Science and Technology*, 2014, **49**, 1613-1622.
297. A. Tiraferri and R. Sethi, *Journal of Nanoparticle Research*, 2009, **11**, 635-645.
298. E. Dalla Vecchia, M. Luna and R. Sethi, *Environmental Science & Technology*, 2009, **43**, 8942-8947.
299. F. Gastone, T. Tosco and R. Sethi, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2014, **421**, 33-43.
300. D. Xue and R. Sethi, *Journal of Nanoparticle Research*, 2012, **14**, 1239.
301. S. Comba and R. Sethi, *Water Research*, 2009, **43**, 3717-3726.
302. S. Comba, D. Dalmazzo, E. Santagata and R. Sethi, *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **185**, 598-605.
303. T. Phenrat, D. Schoenfelder, T. L. Kirschling, R. D. Tilton and G. V. Lowry, *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, **25**, 7157-7169.
304. H. Dong and I. M. C. Lo, *Water Research*, 2013, **47**, 419-427.
305. H. Dong and I. M. C. Lo, *Water Research*, 2013, **47**, 2489-2496.
306. M. M. Scherer, B. A. Balko and P. G. Tratnyek, in *Mineral-Water Interfacial Reactions*, American Chemical Society, 1999, vol. 715, ch. 15, pp. 301-322.
307. H. S. Kim, T. Kim, J. Y. Ahn, K. Y. Hwang, J. Y. Park, T. T. Lim and I. Hwang, *Chemical Engineering Journal*, 2012, **197**, 16-23.
308. Y. Liu, H. Choi, D. Dionysiou and G. V. Lowry, *Chemistry of Materials*, 2005, **17**, 5315-5322.
309. X. Zhou, B. Lv, Z. Zhou, W. Li and G. Jing, *Chemical Engineering Journal*, 2015, **281**, 155-163.
310. B. Ileri, O. Ayyildiz and O. Apaydin, *Journal of Hazardous Materials*, 2015, **292**, 1-8.

311. Y. Xie and D. M. Cwiertny, *Environmental Science & Technology*, 2012, **46**, 8365-8373.
312. Z. Marková, K. M. Šišková, J. Filip, J. Čuda, M. Kolář, K. Šafářová, I. Medřík and R. Zbořil, *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**, 5285-5293.
313. W. X. Zhang, C. B. Wang and H. L. Lien, *Catalysis Today*, 1998, **40**, 387-395.
314. M. Stefaniuk, P. Oleszczuk and Y. S. Ok, *Chemical Engineering Journal*, 2016, **287**, 618-632.
315. F. He, Z. Li, S. Shi, W. Xu, H. Sheng, Y. Gu, Y. Jiang and B. Xi, *Environmental Science & Technology*, 2018, **52**, 8627-8637.
316. Y. Han and W. Yan, *Water Research*, 2014, **66**, 149-159.
317. W. Yan, H. L. Lien, B. E. Koel and W. X. Zhang, *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2013, **15**, 63-77.
318. Q. Huang, W. Liu, P. Peng and W. Huang, *Journal of Hazardous Materials*, 2013, **262**, 634-641.
319. N. He, P. J. Li, W. X. Ren and S. X. Fan, *Environmental Science*, 2008, **29**, 1924-1929.
320. B. W. Zhu and T. T. Lim, *Environmental Science & Technology*, 2007, **41**, 7523-7529.
321. F. Xu, S. Deng, J. Xu, W. Zhang, M. Wu, B. Wang, J. Huang and G. Yu, *Environmental Science & Technology*, 2012, **46**, 4576-4582.
322. S. Mossa Hosseini, B. Ataie-Ashtiani and M. Kholghi, *Desalination*, 2011, **276**, 214-221.
323. L. Macomber and R. P. Hausinger, *Metallomics*, 2011, **3**, 1153-1162.
324. S. Bleyl, F. D. Kopinke and K. Mackenzie, *Chemical Engineering Journal*, 2012, **191**, 588-595.
325. K. Mackenzie, S. Bleyl, A. Georgi and F. D. Kopinke, *Water Research*, 2012, **46**, 3817-3826.
326. W. F. Chen, L. Pan, L. F. Chen, Q. Wang and C. C. Yan, *RSC Advances*, 2014, **4**, 46689-46696.
327. B. Kakavandi, R. R. Kalantary, M. Farzadkia, A. H. Mahvi, A. Esrafili, A. Azari, A. R. Yari and A. B. Javid, *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 2014, **12**, 115.
328. Z. Liu and F. S. Zhang, *Bioresource Technology*, 2010, **101**, 2562-2564.
329. G. Quan, W. Sun, J. Yan and Y. Lan, *Water Air and Soil Pollution*, 2014, **225**, 2195.
330. J. Yan, L. Han, W. Gao, S. Xue and M. Chen, *Bioresource Technology*, 2015, **175**, 269-274.
331. L. Qian, W. Zhang, J. Yan, L. Han, Y. Chen, D. Ouyang and M. Chen, *Environmental Pollution*, 2017, **223**, 153-160.
332. H. Su, Z. Fang, P. E. Tsang, J. Fang and D. Zhao, *Environmental Pollution*, 2016, **214**, 94-100.
333. S. Wang, B. Gao, Y. Li, A. E. Creamer and F. He, *Journal of Hazardous Materials*, 2017, **322**, 172-181.
334. E. Petala, K. Dimos, A. Douvalis, T. Bakas, J. Tucek, R. Zbořil and M. A. Karakassides, *Journal of Hazardous Materials*, 2013, **261**, 295-306.
335. L. Tang, J. Tang, G. Zeng, G. Yang, X. Xie, Y. Zhou, Y. Pang, Y. Fang, J. Wang and W. Xiong, *Applied Surface Science*, 2015, **333**, 220-228.
336. H. Lu, C. Wen, S. Gao, Y. Dong, M. Zhang, B. Li, W. Hu and J. Dong, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2018, **553**, 28-34.

337. S. A. Kim, S. Kamala-Kannan, K. J. Lee, Y. J. Park, P. J. Shea, W. H. Lee, H. M. Kim and B. T. Oh, *Chemical Engineering Journal*, 2013, **217**, 54-60.
338. X. Zhang, S. Lin, Z. Chen, M. Megharaj and R. Naidu, *Water Research*, 2011, **45**, 3481-3488.
339. Ç. Üzüm, T. Shahwan, A. E. Eroğlu, K. R. Hallam, T. B. Scott and I. Lieberwirth, *Applied Clay Science*, 2009, **43**, 172-181.
340. S. Li, P. Wu, H. Li, N. Zhu, P. Li, J. Wu, X. Wang and Z. Dang, *Applied Clay Science*, 2010, **50**, 330-336.
341. L. N. Shi, X. Zhang and Z. L. Chen, *Water Research*, 2011, **45**, 886-892.
342. Z. X. Chen, X. Y. Jin, Z. Chen, M. Megharaj and R. Naidu, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, **363**, 601-607.
343. S. R. Mallampati, Y. Mitoma, T. Okuda, C. Simion and B. K. Lee, *Journal of Hazardous Materials*, 2015, **297**, 74-82.
344. G. Sheng, Y. Tang, W. Linghu, L. Wang, J. Li, H. Li, X. Wang and Y. Huang, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, **192**, 268-276.
345. L. J. Matheson and P. G. Tratnyek, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 1993, **205**, 91-ENVR.
346. G. W. Reynolds, J. T. Hoff and R. W. Gillham, *Environmental Science & Technology*, 1990, **24**, 135-142.
347. R. W. Gillham and S. F. O'Hannesin, *Groundwater*, 1994, **32**, 958-967.
348. W. X. Zhang, *Journal of Nanoparticle Research*, 2003, **5**, 323-332.
349. Y. Zou, X. Wang, A. Khan, P. Wang, Y. Liu, A. Alsaedi, T. Hayat and X. Wang, *Environmental Science & Technology*, 2016, **50**, 7290-7304.
350. Z. Q. Fang, J. H. Chen, X. H. Qiu, X. Q. Qiu, W. Cheng and L. C. Zhu, *Desalination*, 2011, **268**, 60-67.
351. M. Stieber, A. Putschew and M. Jekel, *Environmental Science & Technology*, 2011, **45**, 4944-4950.
352. R. Cheng, G. Li, L. Shi, X. Xue, M. Kang and X. Zheng, *Water Research*, 2016, **105**, 429-435.
353. N. C. Mueller, J. Braun, J. Bruns, M. Černík, P. Rissing, D. Rickerby and B. Nowack, *Environmental Science and Pollution Research*, 2012, **19**, 550-558.
354. P. Bardos, C. Merly, P. Kvapil and H. P. Koschitzky, *Remediation Journal*, 2018, **28**, 43-56.
355. R. Shannon, *Acta Crystallographica Section A*, 1976, **32**, 751-767.
356. G. F. Goya, T. S. Berquó, F. C. Fonseca and M. P. Morales, *Journal of Applied Physics*, 2003, **94**, 3520-3528.
357. R. Zboril, M. Mashlan, V. Papaefthymiou and G. Hadjipanayis, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2003, **255**, 413-417.
358. J. Bardeen, W. H. Brattain and W. Shockley, *Journal of Chemical Physics*, 1946, **14**, 714-721.
359. J. Crangle and G. M. Goodman, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and physical sciences*, 1971, **321**, 477-491.
360. M. J. Alowitz and M. M. Scherer, *Environmental Science & Technology*, 2002, **36**, 299-306.
361. J. M. Criado, M. González, J. Málek and A. Ortega, *Thermochimica Acta*, 1995, **254**, 121-127.
362. A. Reller, C. Padeste and P. Hug, *Nature*, 1987, **329**, 527-529.
363. C. Padeste, A. Reller and H. R. Oswald, *Materials Research Bulletin*, 1990, **25**, 1299-1305.

Přílohy

Příloha A

Kašlík, J., Filip, J., Šeděnková, V., Tuček, J., Čuda, J., Zbořil, R., 2012. Thermally induced solid-state route towards magnetite nanoparticles with controlled stoichiometry. In: *AIP conference proceedings: Mossbauer Spectroscopy in Materials Science – 2012: June 11 – 15, 2012, Olomouc, Česká republika*. Mellvile, American Institute of Physics, s. 75-87.

Příloha B

Malina, O., **Kašlík, J.**, Tuček, J., Čuda, J., Medřík, I., Zbořil, R., 2014. Thermally-induced solid state transformation of β-Fe_2O_3 nanoparticles in various atmospheres. In: *AIP conference proceedings: Mossbauer Spectroscopy in Materials Science – 2014: May 26 – 30, 2014, Hlohovec u Breclavi, Česká republika*. Mellvile, American Institute of Physics, s. 89-96.

Příloha C

Slovák, P., Malina, O., **Kašlík, J.**, Tomanec, O., Tuček, J., Petr, M., Filip, J., Zoppellaro, G., Zbořil, R., 2016. Zero-Valent Iron Nanoparticles with Unique Spherical 3D Architectures Encode Superior Efficiency in Copper Entrapment. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. **4**(5), 2748−2753.

Příloha D

Kašlík, J., Kolařík, J., Filip, J., Medřík, I., Tomanec, O., Petr, M., Malina, O., Zbořil, R., Tratnyek, P.G., 2018. Nanoarchitecture of advanced core-shell zero-valent iron particles with controlled reactivity for contaminant removal. *Chemical Engineering Journal*. **354**, 335-345.

Příloha E

Datta, K.J., Rathi, A.K., Kumar, P., **Kašlík, J.**, Medřík, I., Ranc, V., Varma, R.S., Zbořil, R., Gawande, M.B., 2017. Synthesis of flower-like magnetite nanoassembly: Application in the efficient reduction of nitroarenes. *Scientific Reports*. **7**, 11585.

Příloha F

Malina, O., Jakubec, P., **Kašlík, J.**, Tuček, J., Zbořil, R., 2017. A simple high-yield synthesis of high-purity Hägg carbide (χ-Fe_5C_2) nanoparticles with extraordinary electrochemical properties. *Nanoscale*. **9**(29), 10440-10446.

Thermally Induced Solid-State Route toward Magnetite Nanoparticles with Controlled Stoichiometry

J. Kašlík, J. Filip, V. Šeděnková, J. Tuček, J. Čuda and R. Zbořil

Regional Centre of Advanced Technologies and Materials, Departments of Experimental Physics and Physical Chemistry, Faculty of Science, Palacky University, 17. listopadu 1192/12, 771 46 Olomouc, Czech Republic

Abstract. Nonstoichiometric magnetites can potentially play significant role in many physical, chemical, and biomedical applications due to their variable and controllable magnetic properties. We carried out thermally induced solid-state preparation of nonstoichiometric magnetites with various degree of stoichiometry using high-temperature reaction chamber of an X-ray powder diffractometer by maghemite reduction by hydrogen gas in the temperature range between 145 and 200 °C. Subsequently, the prepared samples were characterized in details by ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy, X-ray powder diffraction, and magnetization measurements. ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy served as a tool for the stoichiometry quantification of the prepared samples comparing the relative areas of subspectra components. Stoichiometry of the prepared magnetite samples varied between 0.31 and 0.45. Cubic (53 wt.%) and tetragonal (47 wt.%) maghemite substructures were identified in X-ray powder diffraction patterns of the precursor maghemite sample. The amount of tetragonal structure decreased and lattice parameter of cubic structure linearly increased along with varying degree of nonstoichiometry. Similarly, saturation magnetization was also found to be linearly dependent on degree of nonstoichiometry. The Verwey transition was observed in all nonstoichiometric magnetites, except the maghemite sample, in the temperature range of 95–120 K depending on the degree of nonstoichiometry.

Keywords: Stoichiometry, magnetite, maghemite, ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy, X-ray powder diffraction, magnetization measurements, solid-state reaction.
PACS: 75.50.Tt, 76.80.+y, 78.67.Bf, 78.70.Ck

INTRODUCTION

Magnetite (i.e., Fe_3O_4) and maghemite (i.e., γ-Fe_2O_3) are naturally widespread minerals as well as common synthetic materials with diverse fields of applications. Their chemical (especially biochemical) and physical (especially magnetic) properties strengthen their dominant position in various industrial fields including ferrofluids [1,2], magnetic field sensors [3], and remediation of many environmental pollutants [4–7]. Magnetite and/or maghemite nanoparticles having a high specific surface area are exploited as a suitable catalyst for many chemical reactions [8,9]. Surface modified magnetite and maghemite nanoparticles exhibiting superparamagnetic behavior are currently widely used in biomedical applications such as contrast agents for MRI, controlled hyperthermia, and drug delivery [10–14].

Mossbauer Spectroscopy in Materials Science - 2012
AIP Conf. Proc. 1489, 75-87 (2012); doi: 10.1063/1.4759475
© 2012 American Institute of Physics 978-0-7354-1101-2/$30.00

Nonstoichiometric form of magnetite is supposed to have differences in magnetic properties compared to the stoichiometric counterpart [15]. Thus, maghemite and magnetite nanoparticles with a controlled nonstoichiometry might attract a significant attention as a promising material in various technological and biomedical applications requiring desired material's magnetic characteristics. Furthermore, nonstoichiometric forms of both maghemite and magnetite nature are frequently encountered in the thermally-driven maghemite-to-magnetite reduction under hydrogen. This synthetic strategy is often employed for production of zero-valent iron (ZVI) nanoparticles; the understanding of this process with nonstoichiometric phases present may shed light on their roles on the physicochemical features of the formed ZVI nanoparticles.

Both magnetite and maghemite exhibit an inverse spinel structure [16]. There are two nonequivalent cation sites with tetrahedral and octahedral coordination. Magnetite crystallizes in a cubic close-packing ordering (*Fd*3*m* space group) [17] with a typical value of unit cell parameter $a = 8.39$ Å [16]. Iron ions occupy the tetrahedral and octahedral crystallographic position in the relative ratio of 1:2, leaving no cationic vacant sites.[17,18] Basic unit cell is composed of 8 Fe^{3+} atoms fully occupying the tetrahedral sites, and 8 Fe^{3+} and 8 Fe^{2+} atoms randomly distributed over the octahedral sites[17] (i.e., $^{Tet}Fe^{3+\,Oct}[Fe^{3+}Fe^{2+}]O_4$). Moreover, the positive charge of Fe ions in the octahedral sites is time-variable because the electron hopping of the sixth 3d electron is observed between the octahedral iron ions with relaxation time of $\sim 10^{-9}$ s [18]. At ~124 K, the so-called Verwey transition appears; this transition is manifested by the reduction in symmetry to monoclinic structure, and is demonstrated by an abrupt fall in the electric conductivity (~100×) and anomalous behavior of the heat capacity in the proximity of the transition temperature [19,20].

Maghemite typically crystallizes in cubic close-packed structure (*Fd*3*m* space group) with a unit cell parameter value close to $a = 8.35$ Å [16,21,22]. Compared to magnetite, the absence of Fe^{2+} ions in the maghemite crystal structure causes the vacancy generation compensating an increase in the Fe^{3+} positive charge in the octahedral sites [21]. Stoichiometric formula of maghemite is commonly written as $^{Tet}Fe^{3+\,Oct}[Fe^{3+}_{5/3}\square_{1/3}]O_4$, where the symbol "□" denotes octahedral vacancies.[21] Ordering of vacancies over the octahedral sites may lead to formation of a superstructure; a crystal symmetry is reduced from cubic to tetragonal ($P4_32_12$ space group) with unit cell parameters $a = 8.33$ Å and $c = 25.01$ Å [22–24].

Magnetite often contains less Fe^{2+} ions than given by the ideal stoichiometric formula. It is caused by either partial oxidation of some Fe^{2+} to Fe^{3+} [7,17,25–27] or substitution of Fe ions by other elements of comparable ionic radii and chemical properties (e.g., Zn^{2+}, Mn^{2+}, Al^{3+}) [22,28,29]. Then, the ratio of Fe^{2+} to Fe^{3+} ions (i.e., $x = Fe^{2+}/Fe^{3+}$) can be used to determine the stoichiometry of magnetite ($x = 0.5$ for stoichiometric magnetite and $x = 0$ for stoichiometric maghemite) [17]. Magnetites with stoichiometry falling into the range of $0 < x < 0.5$ are classified as nonstoichiometric magnetites. Stoichiometry can be further influenced by particle size; Mazo-Zuluaga et al. [30] observed that nonstoichiometry noticeably increases in maghemite nanoparticles with diameter of less than 5 nm compared to larger crystals.

Magnetite stoichiometry dramatically affects its physical and chemical properties. For example, the temperature of the Verwey transition rapidly falls or completely disappears even with slightly increased magnetite nonstoichiometry [31,32]. Also

magnetite and maghemite magnetic properties (e.g., saturation magnetization, remanent magnetization, and coercivity) are strongly dependent on stoichiometry [15].

Nonstoichiometric magnetites can be prepared by two basic approaches: (i) chemical synthesis in liquid medium (e.g., co-precipitation method mixing Fe^{2+}/Fe^{3+} containing salts in aqueous solution in Fe^{2+}/Fe^{3+} = 1:2 under anoxic conditions) [5,7,17]; and (ii) thermally induced solid-state reaction (e.g., partial oxidation of magnetite, partial reduction of maghemite or hematite) [27,33,34].

Magnetite/maghemite stoichiometry can be investigated by several physical and chemical techniques. The most common techniques employed include ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy [17,33,35–37], X-ray powder diffraction [17,33,35,36], and acidic dissolution [5,17,37]. Moreover, the magnetite/maghemite stoichiometry can be assessed by soft X-ray spectroscopy [38], Fourier transform infrared spectroscopy [23], and X-ray magnetic circular dichroism [39]. However, multi-analytical approach is always necessary for correct and precise evaluation of the magnetite stoichiometry.

Out of possible techniques sensitive to magnetite/maghemite stoichiometry, ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy allows precise quantification of iron atoms assigned to tetrahedral and octahedral structural sites and determination of their valence state (especially at low temperature and/or under external magnetic fields). Moreover, magnetite exhibits an electron hopping between Fe^{2+} and Fe^{3+} ions [29,35]; this phenomenon is clearly resolved in its Mössbauer spectra above the Verwey transition temperature as the characteristic time of Mössbauer spectroscopy measurement ($\sim 10^{-8}$ s) is comparable with the time an electron stays in one of octahedral sites involved in the hopping process [33,40]. Thus, above the Verwey transition temperature, two sextet components are observed: (i) a sextet originating from Fe^{3+} ions sitting at the tetrahedral positions; and (ii) a sextet with an effective valence state of 2.5+ from Fe^{2+} and Fe^{3+} ions at the octahedral sites. In the case of nonstoichiometric magnetites, the Mössbauer spectra, recorded above the Verwey transition temperature, are more complicated and several different fitting models have been proposed to interpret the spectra [17]:

(i) The model of magnetite and maghemite mixture [33], when the spectral components of magnetite and maghemite are fitted independently (the material is expected to be composed of separate magnetite and maghemite phases);

(ii) The model supposing delocalization of valence electrons, when the valence electrons are shared by neighbouring Fe atoms. The octahedral sextet then reflects the mixed valence of Fe^{z+}, where $2.5 \leq z \leq 3$;

(iii) The model of the electron pair localization [7,17,36], when certain Fe^{2+} and Fe^{3+} ions in the octahedral sites form pairs (i.e., sextet component with the effective valence state of 2.5+, $^{Oct}Fe^{2.5+}$) leaving some $^{Oct}Fe^{3+}$ ions not involved in the electron hopping process (i.e., additional sextet component with hyperfine parameter values close to those of $^{Tet}Fe^{3+}$ sextet in absence of applied external magnetic field). In this model, the stoichiometry, x_m (i.e., stoichiometry quantified by Mössbauer spectroscopy), is calculated as [7,17]

$$x_m = \frac{\frac{1}{2}{}^{Oct}Fe^{2.5+}}{\frac{1}{2}{}^{Oct}Fe^{2.5+} + {}^{Oct,Tet}Fe^{3+}}. \quad (1)$$

Contrary to Mössbauer spectroscopy, the X-ray powder diffraction patterns of magnetite and maghemite are nearly identical (due to their isostructural nature), complicating thus their identification [23]. The only differences include the exact diffraction peak positions and extra tetragonal maghemite peaks which are absent in the magnetite diffraction pattern [23]. The magnetite stoichiometry can be quantified by values of unit cell parameter. Gorski and Scherer [17] reported approximately linear dependence of unit cell parameter on the degree of stoichiometry. Similarly, linear dependence of unit cell parameter on the amount of substituting ions (Zn^{2+}, Al^{3+}) was observed for substituted nonstoichiometric magnetites [28,29].

Additionally, magnetization measurements can also provide information on stoichiometry via change in magnetic characteristics. Firstly, the saturation magnetization decrease along with stoichiometry (i.e., the value of saturation magnetization is higher for magnetite than for maghemite) [15]. Secondly, the temperature of Verwey transition is strongly dependent on stoichiometry: a small deviation from stoichiometry causes lowering in the Verwey transition temperature, and a significant loss in stoichiometry suppresses the Verwey transition to temperatures far below 4.2 K [31,32].

In this work, we used a simple thermally-induced solid-state reduction of maghemite in order to prepare a series of nonstoichiometric magnetites with varying degree of nonstoichiometry. It turns out that the varying degree of stoichiometry affects the structural and magnetic properties of the prepared samples. The possibility to control these properties (especially magnetic) may thus yield a nanomaterial with desired characteristics required for a given application (e.g., in biomedicine).

EXPERIMENTAL DETAILS

Preparation of Nonstoichiometric Magnetite Samples

Samples of nonstoichiometric magnetite were prepared by thermally-induced solid-state reduction of commercial maghemite sold under the name "NanoTek® Iron Oxide" (Fe-0800-007-025, Nanophase Technologies Corporation). It has a specific surface area of ~50 m^2g^{-1} and consists of an assembly of nanoparticles with a broad particle size (lognormal) distribution ranging from 5 to 100 nm and with a mean particle diameter $d \approx 22$ nm. Maghemite reduction was carried out in an XRK900 high-temperature (HT) reaction chamber (Anton Paar, GmbH) of an X-ray powder diffractometer in hydrogen gas (purity of 5.0, flow rate of 30 ml/min) at the atmospheric pressure in the temperature range of 145–200 °C (rapid heating (40 °C/min) up to 125 °C followed by slow temperature increase to desired maximum

TABLE 1. The details of preparation of nonstoichiometric magnetites where T_m is the maximum temperature of preparation and Δ_T is the temperature increase after achieving the temperature of 125 °C.

Sample	T_m (°C)	Δ_T (°C/min)
NAN_01	145	0.50
NAN_03	145	0.43
NAN_05	160	0.43
NAN_06	200	0.47

temperature (see Table 1 for more details)); 30 mg of maghemite sample was used for each experimental run. This approach ensured a direct in-situ monitoring of maghemite reduction with X-ray powder diffraction (XRD) with a possibility to stop the reduction process at any required stage.

Characterization Techniques

The XRD patterns of all samples were recorded with a PANalytical X'Pert PRO MPD diffractometer (iron-filtered CoK_α radiation: λ = 0.178901 nm, 40 kV, and 30 mA) in the Bragg-Brentano geometry, equipped with an X'Celerator detector and programmable divergence and diffracted beam anti-scatter slits. Samples were placed on a zero-background Si slide and scanned in the 2θ range of 5–120° (resolution of 0.017° in 2θ). SRM640 (Si) and SRM660 (LaB_6) commercial standards from NIST (National Institute of Standards and Technology) were used for evaluation of the line positions and instrumental line broadening, respectively. Identification of crystalline phases and Rietveld refinement were performed using the High Score Plus (PANalytical) software in conjunction with the PDF-4+ and ICSD databases (ICSD collection codes: γ-Fe_2O_3 – 00-039-1346, Fe_3O_4 – 01-089-0691, α-Fe – 01-085-1410).

Transmission ^{57}Fe Mössbauer spectra were measured in a constant acceleration mode using a ^{57}Co(Rh) source (1.85 GBq). Samples were prepared into the form of conventional absorber (~5 mg of Fe per cm^2) and measured at room temperature. The values of the derived hyperfine Mössbauer parameters are referred to the metallic iron (α-Fe) at room temperature. Zero-field Mössbauer spectra were fitted by means of the Lorentzian line shapes using the least squares method incorporated in the MossWinn computer program. The effects of non-ideal absorber thickness and variable recoil-free fractions for iron atoms in nonequivalent structural sites were expected to be within the experimental errors.

A superconducting quantum interference device (SQUID, MPMS XL-7, Quantum Design) was employed for magnetization measurements. The hysteresis loops of the investigated samples were collected at a temperature of 300 K in external magnetic fields ranging from – 7 to + 7 T. The zero-field-cooled (ZFC) and field-cooled (FC) magnetization curves were recorded on warming in the temperature range from 5 to 300 K and in an external magnetic field of 0.1 T after cooling in a zero magnetic field and a field of 0.1 T, respectively.

RESULTS AND DISCUSSION

Mechanism of Maghemite Reduction in Hydrogen

The process of maghemite reduction in hydrogen was in-situ monitored by high-temperature X-ray powder diffraction (diffraction patterns collected at each 25 °C increase starting from 100 °C up to 425 °C) and quantified employing the Rietveld refinement (see Fig. 1a). The initial reduction of maghemite to magnetite (at the temperature range of 125–200 °C) is manifested by a sudden shift in all diffraction peaks towards lower *d*-values (see Fig. 1b). A more dramatic change in phase

composition is observed at higher temperatures when the reduction of maghemite/magnetite to elemental iron (α-Fe with BCC structure) takes place. Fig. 1a shows that maghemite-to-magnetite reduction occurs between 125 and 200 °C (see dashed lines in Fig. 1a). In order to get more precise information on the temperature interval of maghemite-to-magnetite reduction, we repeated the experiment measuring the XRD patterns between 125 and 200 °C with a 5 °C step. The analysis of the collected XRD pattern showed that maghemite reduction starts at a temperature of 140 °C and is terminated at 160 °C when no traces of the original maghemite are detected in XRD profiles.

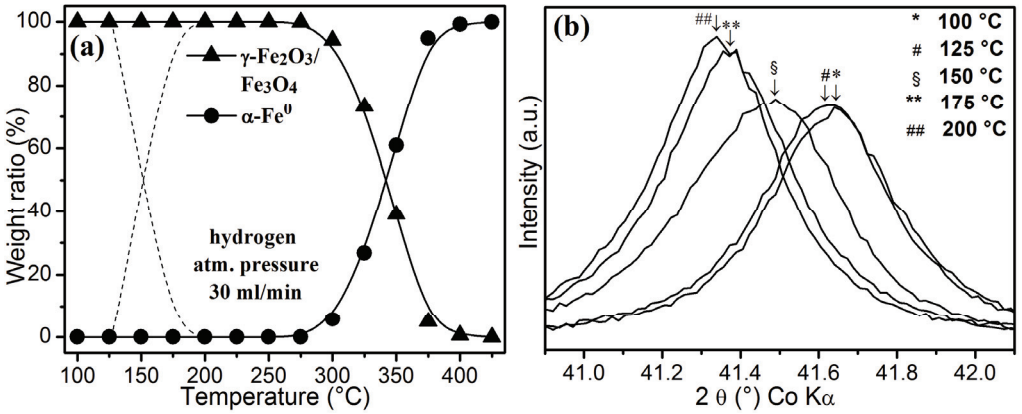


FIGURE 1. (a) Evolution of the phase composition during the thermal treatment of maghemite nanoparticles in hydrogen, in-situ monitored by X-ray powder diffraction. Dashed lines represent presumable temperature range of maghemite-to-magnetite phase transition; (b) Visualization of the shift of 113 diffraction during the thermal reduction of maghemite to magnetite.

Characterization of Nonstoichiometric Magnetite Samples by ^{57}Fe Mössbauer Spectroscopy

Room-temperature (RT) ^{57}Fe Mössbauer spectra of untreated maghemite and reduced samples (see Fig. 2) consist exclusively of magnetically-split components, indicating that all particles are magnetically ordered (i.e., in the blocked state) at room temperature with absence of any doublet component characteristic for superparamagnetic particles.

RT Mössbauer spectrum of untreated maghemite (i.e, NAN_PR sample) is asymmetric, implying a presence of more than one spectral component (see Fig. 2). The Mössbauer spectrum should be correctly fitted by two sextets; each sextet originating from iron ions sitting at the tetrahedral and octahedral sites [41]. However, the Mössbauer hyperfine parameters of both sextets are nearly identical and the two spectral components are practically undistinguishable without applying an external magnetic field [41]. Moreover, the profile of the resonant lines (especially the outer ones) does not resemble that of the Lorentzian curve. This implies a presence of collective magnetic excitations when a nanoparticle magnetic moment is not frozen along the definite easy axis of magnetization and rotates along it [41]. They cause a decrease in the value of the hyperfine magnetic field compared to the value expected

for the bulk counterpart. Since the magnetic nanoparticles in the system exhibit a particle size distribution, the nanoparticle assembly is not well characterized by a single value of the hyperfine magnetic field. Thus, we fit the spectrum by one sextet with a distribution of the hyperfine magnetic field. Zero value of the quadrupole splitting parameter implies a spherically symmetric distribution of the electronic charge around the probed Fe nucleus as expected in magnetite [41]. The isomer shift value of magnetically-split component (see Table 2) is found to lie exactly in the middle of the typical values expected for sextets corresponding to iron ions occupying the tetrahedral and octahedral sites in the maghemite crystal structure [41]. The most probable hyperfine magnetic field value is ~49 T (see Fig. 2). It is slightly lower compared to the value for bulk maghemite due to presence of collective magnetic excitations [41].

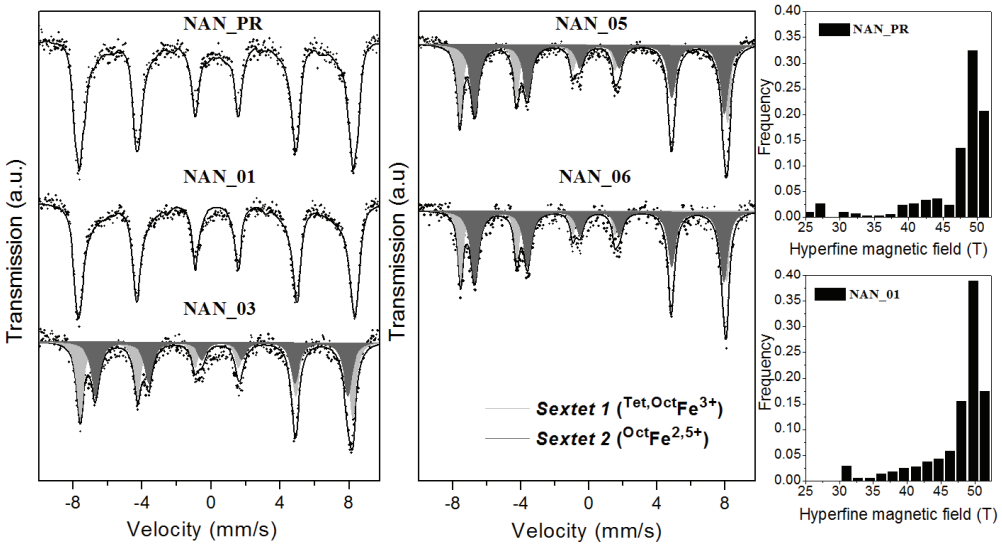


FIGURE 2. RT ^{57}Fe Mössbauer spectra of untreated maghemite (NAN_PR) and of thermally-treated samples (i.e., the NAN_0X samples, X = 1, 3, 5, and 6). The hyperfine magnetic field distribution for the NAN_PR and NAN_01 sample is given at the right side of the figure.

TABLE 2. Values of the Mössbauer hyperfine parameters, derived from RT ^{57}Fe Mössbauer spectra of the studied samples, where δ is the isomer shift (± 0.01), ΔE_Q is the quadrupole splitting (± 0.01), B_{hf} is the hyperfine magnetic field (± 0.3), Γ is the linewidth (± 0.01), RA is the relative area of individual spectral component (± 2%), and x_m is calculated stoichiometry value from the relative areas of the spectral components; * value obtained using the hyperfine magnetic field distribution.

Sample	Compo-nent	Δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	B_{hf} (T)	Γ (mm/s)	RA (%)	Assignment	x_m
NAN_PR	Sextet	0.32	– 0.01	44.5*	0.41	100	$^{Tet,\ Oct}Fe^{3+}$	0
NAN_01	Sextet	0.32	0.00	47.0*	0.38	100	$^{Tet,\ Oct}Fe^{3+}$	-----
NAN_03	Sextet 1	0.31	– 0.02	49.1	0.48	53	$^{Tet,\ Oct}Fe^{3+}$	0.31
	Sextet 2	0.62	– 0.01	45.5	0.58	47	$^{Oct}Fe^{2.5+}$	
NAN_05	Sextet 1	0.30	– 0.02	48.9	0.40	43	$^{Tet,\ Oct}Fe^{3+}$	0.39
	Sextet 2	0.63	– 0.01	45.7	0.58	57	$^{Oct}Fe^{2.5+}$	
NAN_06	Sextet 1	0.30	– 0.02	48.7	0.35	38	$^{Tet,\ Oct}Fe^{3+}$	0.45
	Sextet 2	0.63	– 0.02	45.6	0.55	62	$^{Oct}Fe^{2.5+}$	

Accordingly, the Mössbauer spectrum of the less reduced sample (i.e., the NAN_01 sample) was fitted with the same model as it was applied for the untreated maghemite. For both samples, we got comparable hyperfine parameters indicating close similarities in both structural and local magnetic properties.

The more reduced samples were fitted with two sextets (see Table 2): (i) one sextet ascribed to iron atoms with an effective valence of 2.5+ (i.e., paired Fe^{2+} and Fe^{3+} ions at the octahedral sites) [17,37]; and (ii) one sextet corresponding to Fe^{3+} ions at both tetrahedral and octahedral (i.e., unpaired Fe^{3+} ions) sites. On the way to stoichiometric magnetite, the progressive increase of Fe^{2+} ions at the octahedral sites can be well correlated with the $^{Oct}Fe^{2.5+}$ relative sextet area. The more $^{Oct}Fe^{3+}$ ions are reduced to Fe^{2+}, the more Fe^{3+} ions are paired with Fe^{2+} to contribute to the $^{Oct}Fe^{2.5+}$ sextet. Interestingly, the decrease in Fe^{3+} ions contributing to $^{Tet,Oct}Fe^{3+}$ sextet is accompanied with narrowing of the resonant lines of $^{Tet,Oct}Fe^{3+}$ sextet (see Fig. 2).

Characterization of Nonstoichiometric Magnetite Samples by XRD

In the XRD pattern of the untreated sample (i.e., the NAN_PR sample), we identified exclusively maghemite with both tetragonal (47 wt.%) and cubic (53 wt.%) lattices (according to the Rietveld refinement; see Fig. 3 and Table 3) and evident partial vacancy ordering manifested by two diffraction peaks between 26° and 32° of 2θ (= superstructure). We found that $a = 8.352$ Å for the cubic structure and $a = 8.353$ Å and $c = 25.009$ Å for the tetragonal structure (see Table 3).

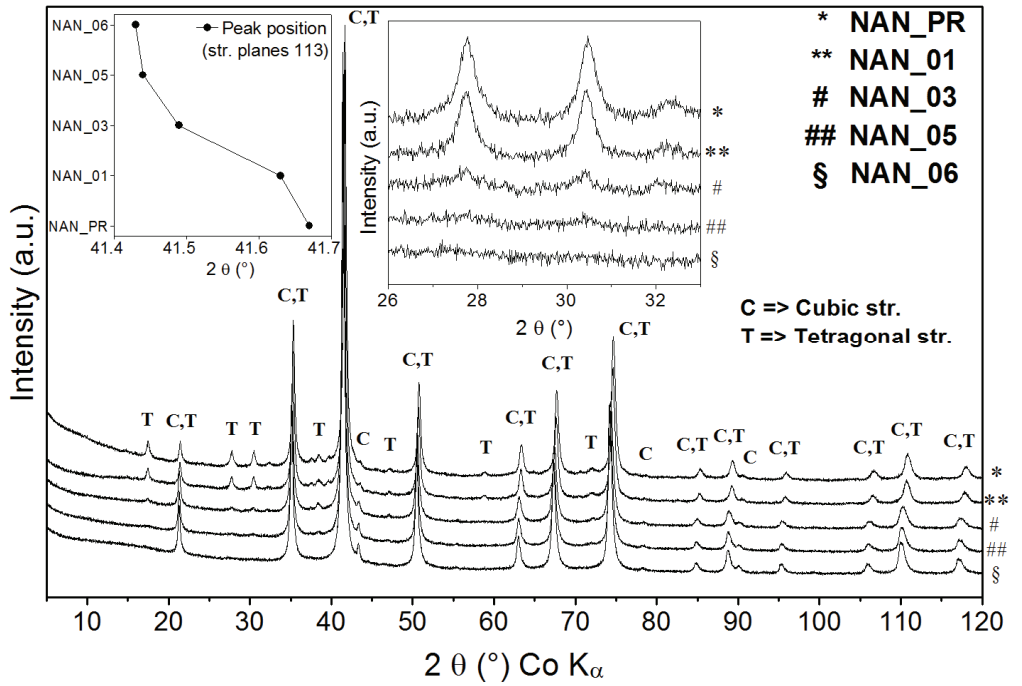


FIGURE 3. XRD patterns of the untreated maghemite (i.e., the NAN_PR sample) and thermally-treated samples (i.e., the NAN_0X samples, X = 1, 3, 5, and 6). The inset on the left side illustrates the details of the 2θ position of 113 diffraction; the inset in the middle shows the changes in the intensity of the most intense tetragonal diffractions during the thermal treatment of maghemite in hydrogen.

In the course of reduction, the vacancies are replaced by Fe^{2+} ions and the amount of calculated tetragonal lattice rapidly decreases. The partially reduced maghemite (i.e., the NAN_03 sample) contains less than 10 wt.% of tetragonal maghemite structure.

The observed sudden shift in all diffraction peaks to lower 2θ angles (see Fig. 3) accompanied by the expansion of the unit cell (see Table 3) is caused by increasing amount of Fe^{2+} ions with larger effective ionic radius compared to Fe^{3+} (0.78 Å and 0.65 Å for Fe^{2+} and Fe^{3+}, respectively) at the octahedral sites [42]. When the reduction is completed (i.e., the NAN_06 sample), a = 8.387 Å, which is slightly lower than the a value for magnetite (a = 8.396 Å) [16].

TABLE 3. Values of the Structural parameters for the studied samples (from Rietveld refinement), where a and c are the cell parameters and MCL is the mean X-ray coherence length (MCL value determined by fitting the pattern only with the cubic structure).

Sample	MCL (nm)	Cubic structure (*Fd3m*)		Tetragonal structure ($P4_32_12$)		
		Quantity (wt.%)	*a* (Å)	Quantity (wt.%)	*a* (Å)	*c* (Å)
NAN_PR	30	53	8.352	47	8.353	25.009
NAN_01	28	65	8.358	35	8.355	25.046
NAN_03	25	91	8.378	9	8.373	25.163
NAN_05	31	96	8.382	4	8.379	25.167
NAN_06	32	100	8.387	---	-------	--------

The diffraction lines of the untreated sample are not significantly broadened, suggesting well crystalline maghemite. The mean X-ray coherence length (MCL) value, obtained from the Rietveld refinement, is ~30 nm. During the reduction, the MCL value is nearly constant (see Fig. 3) with only minor fluctuations given probably by changes in the cell parameters.

Characterization of Nonstoichiometric Magnetite Samples by Magnetization Measurements

With respect to nanoparticle character of all studied samples, the values of saturation magnetization, M_S (see Table 4), are smaller than the M_S value expected for bulk maghemite (M_S = 60–80 Am^2kg^{-1}) or magnetite (M_S = 92–100 Am^2kg^{-1}) [15]. From Fig. 4, it is evident that the M_S value increases with progressive maghemite reduction. Moreover, as the reduction progressed, the hysteresis loops became less symmetric as demonstrated by values of remanent magnetization and coercivity (see Table 4). The observed asymmetry can be explained by the presence of a thin surface layer of defect maghemite and/or magnetite, having a slightly different magnetic arrangement than that exhibited by nanoparticle core of maghemite origin. This implies that the reduction process advances toward the nanoparticle core that can produce an exchange field between the surface layer and the core. As it is well known, the exchange field shifts the hysteresis loop along the field axis.

From non-zero values of coercivity (see Fig. 4a) and the nature of the ZFC magnetization curves (see Fig. 4b), we can conclude that the nanoparticles are in a magnetically blocked state in the whole measurement temperature interval (i.e., from the viewpoint of characteristic measuring time window of SQUID magnetometer,

~10 s). With increasing temperature, a gradual rise in ZFC magnetization values reflects a rather broad particle size distribution in all studied samples. As there is no sign of maximum in the ZFC magnetization curve within the measurement temperature interval, the average blocking temperature is estimated to be higher than 300 K meaning that the majority of magnetic nanoparticles are in the blocked magnetic state even at 300 K.

TABLE 4. Values of the hysteresis loop parameters for the studied samples at a temperature of 5 K, where M_{S+} (7 T) is the saturation magnetization at 7 T (± 0.01), M_{S-} (−7 T) is saturation magnetization at −7 T (± 0.01), B_{C+} is the positive coercivity (± 0.01), B_{C-} is the negative coercivity (± 0.01), M_{R+} is the positive remanent magnetization (± 0.01), and M_{R-} is the negative remanent magnetization (± 0.01).

Sample	M_{S+} (7 T) (Am^2kg^{-1})	M_{S-} (−7 T) (Am^2kg^{-1})	B_{C+} (mT)	B_{C-} (mT)	M_{R+} (Am^2kg^{-1})	M_{R-} (Am^2kg^{-1})
NAN_PR	72.27	– 72.26	27.61	– 27.96	21.75	– 22.32
NAN_01	74.40	– 74.46	39.42	– 43.06	24.75	– 25.02
NAN_03	80.06	– 80.04	45.38	– 51.28	36.23	– 33.33
NAN_05	82.10	– 82.13	52.18	– 57.60	39.32	– 36.42
NAN_06	84.16	– 84.14	52.80	– 61.35	39.90	– 36.71

The temperature of Verwey transition, T_V, appearing as a sudden change in the trend on the ZFC magnetization curve, can be influenced by both particle size and nonstoichiometry of the investigated nanoparticles [43]. In the case of nearly stoichiometric maghemite (i.e., NAN_PR and NAN_01 samples), there is no Verwey transition or if present due to some existing Fe^{2+}-Fe^{3+} pairs in the octahedral sites, it is suppressed below 5 K. For other investigated samples, the Verwey transition is detectable well above 5 K and T_V increases from ~90 K (NAN_03 sample) to ~120 K (NAN_06 sample) along with the progression of maghemite reduction (i.e., from more nonstoichiometric to less nonstoichiometric magnetite samples; see Fig. 4b).

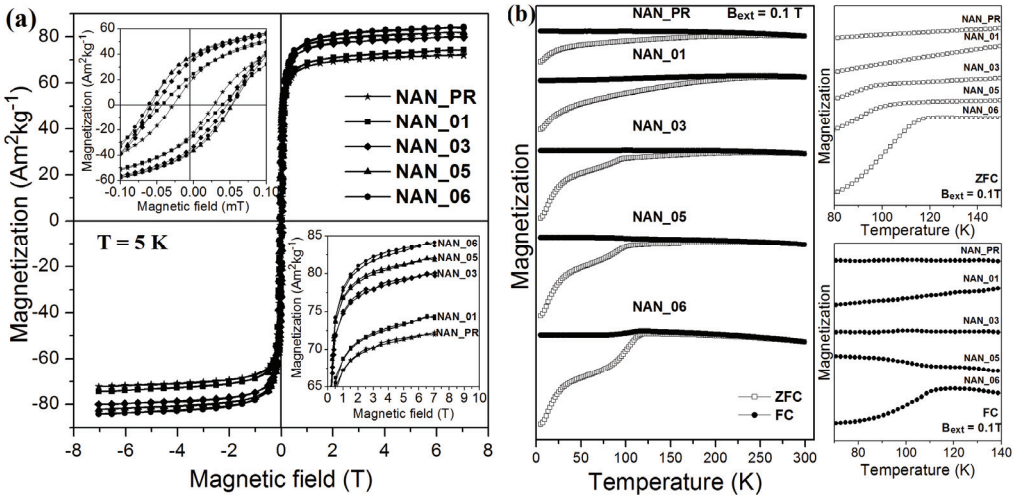


FIGURE 4. (a) Hysteresis loops of the studied samples, measured at 5 K and in external magnetic fields ranging from ± 7 T; (b) ZFC and FC magnetization curves, recorded in an applied magnetic field of 0.1 T.

Correlation of Results from Measuring Methods Used for Stoichiometry Evaluation

The results from all three techniques employed for monitoring the magnetite stoichiometry are obviously in a good correlation. However, the exact quantification of stoichiometry based solely on the values of cell parameters or saturation magnetization is not straightforward with respect to the nanoparticle character of all investigated samples. This is due to the fact that both values are dependent also on particle size (both saturation magnetization and cell parameters values decrease with the reduction of the particle size) [44]. In order to evaluate the effect of stoichiometry, x_m (determined from ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy), on a and M_S, we constructed graphs of a vs. x_m and M_S vs. x_m using results obtained for the samples with $x_m = 0$, 0.31, 0.39, and 0.45. (The NAN_01 sample was excluded as its Mössbauer spectrum was fitted only with one sextet and data from XRD and SQUID magnetometer are similar to those acquired for the NAN_PR sample, see above.)

The dependence of a on x_m (see Fig. 5a) is approximately linear as expected from earlier studies [17,35,36]. Although XRD data evidence that the reduction of maghemite should be completed in the case of the NAN_06 sample, the stoichiometry obtained from ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy ($x_m = 0.45$) still points to weakly nonstoichiometric magnetite. Such kind of inconsistency may be explained by either nanoparticle character of the samples or by the presence of a thin surface layer where magnetite nanoparticles are always partly nonstoichiometric.

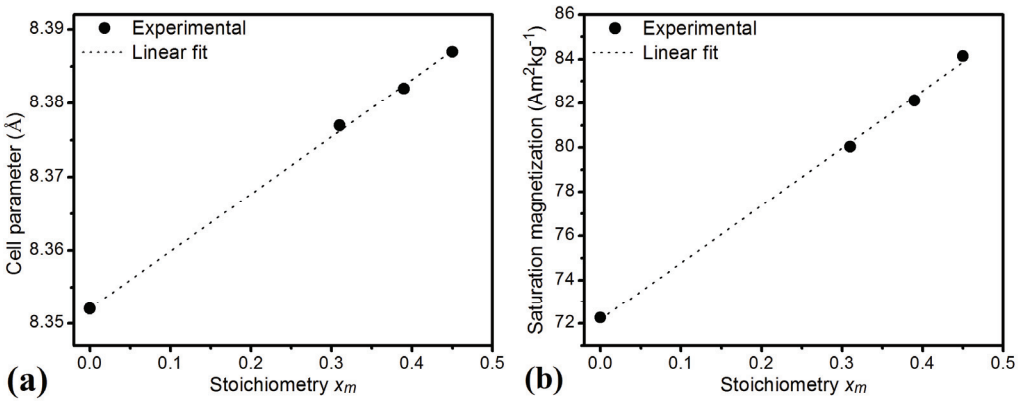


FIGURE 5. (a) The correlation of cell parameter, a, and stoichiometry, x_m, determined from ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy; (b) The correlation of saturation magnetization and stoichiometry, x_m, determined from ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy.

Similarly, we observe a linear dependence of M_S on x_m (see Fig. 5b). If we know exactly the saturation magnetization values of a given maghemite and/or magnetite nanosystem, we could assess the nonstoichiometry of any nanoparticle system of maghemite/magnetite nature. However, knowledge of saturation magnetization values for stoichiometric maghemite ($x = 0$) and magnetite ($x = 0.5$) of a nanosystem with given particle size and size distribution is of crucial importance since they are significantly affected by finite-size character of such nanosystems. The changes in the

temperature of Verwey transition, observed for samples with $x_m \geq 0.31$ in the temperature range from ~90 to ~120 K, also support the validity of the used model.

CONCLUSIONS

In this work, we exploited a thermally-induced solid-state reduction of commercial maghemite nanoparticles to prepare a series of nonstoichiometric magnetite samples. All techniques employed for stoichiometry evaluation (^{57}Fe Mössbauer spectroscopy, X-ray powder diffraction, and magnetization measurements) yielded highly comparable results. We found that dependence of both the lattice parameter, a, and saturation magnetization, M_S, on stoichiometry parameter, x_m, can be well described by a linear relationship. As the classification of nonstoichiometric forms of maghemite and magnetite nature is not well cleared up in the literature, the future works may address the question of finding the critical value of x_m (e.g., $x_{m,c}$) defining a boundary between nonstoichiometric maghemite and magnetite (i.e., nonstoichiometric maghemite if $x < x_{m,c}$ and nonstoichiometric magnetite if $x > x_{m,c}$). From the application viewpoint, the presented synthetic approach can be applied for preparation of magnetic nanoparticles (e.g., carriers for targeted drug delivery system or magnetic agents for hyperthermia treatment) with tailored magnetic properties.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the research projects LH – KONTAKT II (Projects No. LH12079 and LH12085 of the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic). The authors acknowledge the support by the Operational Program Research and Development for Innovations – European Regional Development Fund (CZ.1.05/2.1.00/03.0058 of the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic) and Operational Program Education for Competitiveness – European Social Fund (CZ.1.07/2.3.00/20.0017 of the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic). The authors also thanks for the support by the internal IGA grant of Palacky University in Olomouc (Project No. PrF_2012_08).

REFERENCES

1. C. Scherer and A. M. F. Neto, *Braz. J. Phys.* **35**, 718–727 (2005).
2. R. Perez-Castillejos, J. A. Plaza, J. Esteve, P. Losantos, M.C. Acero, C. Cane and F. Serra-Mestres, *Sens. Actuator A-Phys.* **84**, 176–180 (2000).
3. F. G. de Souza, J. A. Marins, J. C. Pinto, G. E. de Oliveira, C. M. Rodrigues and L. Lima, *J. Mater. Sci.* **45**, 5012–5021 (2010).
4. H. A. Wiatrowski, S. Das, R. Kukkadapu, E. S. Ilton, T. Barkay and N. Yee, *Environ. Sci. Technol.* **43**, 5307–5313 (2009).
5. C. A. Gorski and M. M. Scherer, *Environ. Sci. Technol.* **43**, 3675–3680 (2009).
6. D. Zhang, H. Y. Niu, X. L. Zhang, Z. F. Meng and Y. Q. Cai, *J. Hazard. Mater.* **192**, 1088–1093 (2011).
7. D. E. Latta, C. A. Gorski, M. I. Boyanov, E. J. O'Loughlin, K. M. Kemner and M. M. Scherer, *Environ. Sci. Technol.* **46**, 778–786 (2011).
8. S.J. Ding, Y.C. Xing, M. Radosz and Y.Q. Shen, *Macromolecules* **39**, 6399–6405 (2006).

9. A. H. Lu, E. L. Salabas and F. Schuth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 1222–1244 (2007).
10. E. Duguet, S. Vasseur, S. Mornet and J. M. Devoisselle, *Nanomedicine* **1**, 157–168 (2006).
11. C. Alexiou, R. Jurgons, G. Seliger and H. Iro, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **6**, 2762–2768 (2006).
12. A. Ito, M. Shinkai, H. Honda and T. Kobayashi, *J. Biosci. Bioeng.* **100**, 1–11 (2005).
13. K. Kluchova, R. Zboril, J. Tucek, M. Pecova, L. Zajoncova, I. Safarik, M. Mashlan, I. Markova, D. Jancik, M. Sebela, H. Bartonkova, V. Bellesi, P. Novak and D. Petridis, *Biomaterials* **30**, 2855–2863 (2009).
14. J. P. Fortin, F. Gazeau and C. Wilhelm, *Eur. Biophys. J. Biophys. Lett.* **37**, 223–228 (2008).
15. R.L. Rebodos and P.J. Vikesland, *Langmuir* **26**, 16745–16753 (2010).
16. H. T. Hai, H. Kura, M. Takahashi and T. Ogawa, *J. Colloid Interface Sci.* **341**, 194–199 (2010).
17. C. A. Gorski and M. M. Scherer, *Am. Mineral.* **95**, 1017–1026 (2010).
18. A. C. Doriguetto, N. G. Fernandes, A. I. C. Persiano, E. Nunes, J. M. Greneche and J. D. Fabris, *Phys. Chem. Miner.* **30**, 249–255 (2003).
19. K. B. Paul, *Cent. Eur. J. Phys.* **3**, 115–126 (2005).
20. J. M. Honig, *J. Alloy. Compd.* **229**, 24–39 (1995).
21. R. Zboril, M. Mashlan and D. Petridis, *Chem. Mater.* **14**, 969–982 (2002).
22. R. M. Cornell and U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, Weinheim: Wiley-VCH Publishers, 2003.
23. M. Gotic, G. Koscec and S. Music, *J. Mol. Struct.* **924–26**, 347–354 (2009).
24. Z. Somogyvari, E. Svab, G. Meszaros, K. Krezhov, I. Nedkov, I. Sajo and F. Bouree, *Appl. Phys. A-Mater. Sci. Process.* **74**, S1077–S1079 (2002).
25. R. E. Vandenberghe, I. Nedkov, T. Merodiiska and L. Slavov, *Hyperfine Interact.* **165**, 267–271 (2005).
26. E. Murad and U. Schwertmann, *Clay Clay Miner.* **41**, 111–113 (1993).
27. S. P. E. Forsmo, *Int. J. Miner. Process.* **75**, 135–144 (2005).
28. A. C. S. da Costa, I. G. Souza, M. A. Batista, K. L. da Silva, J. V. Bellini and A. Paesano, *Hyperfine Interact.* **175**, 103–111 (2007).
29. U. Schwertmann and E. Murad, *Clay Clay Miner.* **38**, 196–202 (1990).
30. J. Mazo-Zuluaga, J. Restrepo and J. Mejia-Lopez, *J. Phys.-Condens. Matter* **20**, 195–213 (2008).
31. R. Aragon, P. M. Gehring and S. M. Shapiro, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1635–1638 (1993).
32. P. Brahma, S. Dutta, D. Dutta, S. Banerjee, A. Ghosh and D. Chakravorty, *J. Magn. Magn. Mater.* **321**, 1045–1051 (2009).
33. G. M. da Costa, E. DeGrave, P. M. A. deBakker and R.E. Vandenberghe, *Clay Clay Miner.* **43**, 656–668 (1995).
34. W. K. Jozwiak, E. Kaczmarek, T. P. Maniecki, W. Ignaczak and W. Maniukiewicz, *Appl. Catal. A-Gen.* **326**, 17–27 (2007).
35. E. Schmidbauer and M. Keller, *J. Magn. Magn. Mater.* **297**, 107–117 (2006).
36. J. B. Yang, X. D. Zhou, W. B. Yelon, W. J. James, Q. Cai, K. V. Gopalakrishnan, S. K. Malik, X. C. Sun and D. E. Nikles, *J. Appl. Phys.* **95**, 7540–7542 (2004).
37. J. P. Jolivet, P. Belleville, E. Tronc and J. Livage, *Clay. Clay Miner.* **40**, 531–539 (1992).
38. B. Gilbert, J. E. Katz, J. D. Denlinger, Y. D. Yin, R. Falcone and G. A. Waychunas, *J. Phys. Chem. C* **114**, 21994–22001 (2010).
39. C. Carvallo, P. Sainctavit, M. A. Arrio, N. Menguy, Y. H. Wang, G. Ona-Nguema and S. Brice-Profeta, *Am. Miner.* **93**, 880–885 (2008).
40. F. N. Skomurski, S. Kerisit and K. M. Rosso, *Geochim. Cosmochim. Acta* **74**, 4234–4248 (2010).
41. J. Tucek, R. Zboril and D. Petridis, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **6**, 926–947 (2006).
42. R. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **32**, 751–767 (1976).
43. J. Wang, Q. W. Chen, X. G. Li, L. Shi, Z. M. Peng and C. Zeng, *Chem. Phys. Lett.* **390**, 55–58 (2004).
44. G. F. Goya, T. S. Berquo, F. C. Fonseca and M. P. Morales, *J. Appl. Phys.* **94**, 3520–3528 (2003).

Thermally-Induced Solid State Transformation of β-Fe_2O_3 Nanoparticles in Various Atmospheres

Ondrej Malina,[a] Josef Kaslik, Jiri Tucek, Jan Cuda, Ivo Medrik, and Radek Zboril

Regional Centre of Advanced Technologies and Materials, Departments of Experimental Physics and Physical Chemistry, Faculty of Science, Palacký University Olomouc, 17. listopadu 1192/12, 771 46 Olomouc, Czech Republic.

[a] Corresponding author: ondrej.malina@upol.cz

Abstract. To date, iron oxides have become one of the most studied nanomaterials due to their interesting and aaplication appealing physical, chemical, and biological properties in comparison with their bulk counterparts. In general, four forms of iron(III) oxide can be distinguished depending on their crystallographic and magnetic properties. In this work, one of the rare phases of iron(III) oxide, β-Fe_2O_3, prepared by the solid state reaction was explored for the thermal transformations in various ambient atmospheres, including O_2, N_2, and CO_2 atmospheres. The thermally treated products were investigated employing X-ray powder diffraction and ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy.

Keywords: β-Fe_2O_3 nanoparticles, ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy, X-ray powder diffraction, thermal transformation, O_2, N_2, CO_2.
PACS: 76.80.+y, 81.07.Bc, 81.30.Hd.

INTRODUCTION

The main purpose of the investigation of nanocrystalline iron oxides is related to either their utilization in many scientific fields or in the basic research. From the industrial point of view, they play a very important role in many branches such as bionanotechnology, magnetic fluids, and magnetic recording media or as catalysts [1–5]. On the other hand, the examination of their fundamental properties is also desired due to the finite-size and surface effects, which lead to emergence of new features in nanomaterials (*i.e.*, superparamagnetism, *etc.*) [6].

Basically, iron(III) oxide exists in four crystalline polymorphs, differing in a crystal structure, which governs their physical (electrical, magnetic, transport, *etc.*) properties. Two crystalline polymorphs, α-Fe_2O_3 and γ-Fe_2O_3, exist in a bulk form as well, can be found very often in nature and are mineralogically known as hematite and maghemite, respectively. The two other iron(III) oxide polymorphs, β-Fe_2O_3 and ε-Fe_2O_3, are very rare and exist only in a nanosized form due to their low surface energy [7].

β-Fe_2O_3, firstly discovered by Bonnevie-Svensen in 1956 [8], crystallizes in a body-centered cubic crystal structure of a "bixbyite" type with the lattice constant a = 9.393 Å [9]. In this type of cubic crystal structure, Fe^{3+} ions in a high-spin state (S = 5/2) occupy two crystallographically nonequivalent octahedral cation sites, commonly known as b-sites and d-sites. These sites can be easily recognized due to the different degree of local symmetry; the b-sites belong to the C_{3i} symmetry group while d-sites show the C_2 symmetry. The ratio between d-sites and b-sites is equal to 3:1 in favor of d-sites [9–12].

Although the three other crystalline iron(III) oxide polymorphs are magnetically ordered at room temperature, β-Fe_2O_3 is the only iron(III) oxide phase that exhibits room-temperature paramagnetic behavior. The Néel temperature representing the transition to the low-temperature magnetically ordered state is around $T_N \approx 110$ K [9,10]. Below the Néel temperature, β-Fe_2O_3 phase behaves as an antiferromagnetic material [10].

The main aim of this work is to investigate a thermally induced transformation process of β-Fe_2O_3 phase not merely in an oxidative ambient atmosphere (*i.e.*, synthetic air) as has been explored earlier [13], but also in various inert atmospheres, including nitrogen (N_2) and carbon dioxide (CO_2). To the best of our knowledge, such a study has

Mossbauer Spectroscopy in Materials Science - 2014
AIP Conf. Proc. 1622, 89-96 (2014); doi: 10.1063/1.4898615
© 2014 AIP Publishing LLC 978-0-7354-1259-0/$30.00

never been performed yet. To date, many works focused on transformation of other iron(III) oxide polymorphs have been published [14–16]. The biggest effort was devoted especially to the reduction of the most stable phase, *i.e.*, hematite. Varanda *et al.* [14] studied a reduction mechanism of α-Fe_2O_3 to α-Fe in hydrogen gas with a constant flow rate through the reaction furnace, as well as the influence of temperature and gas flow rate on the crystallinity of the resulting particles. Jozwiak *et al.* [15] explained and compared two and three-step mechanism of reduction of hematite, and also performed a transformation of other forms of iron oxide in reduction atmospheres, including transformation of FeO (wüstite) and Fe_3O_4 (magnetite). Fan *et al.* [16] prepared magnetite nanorings/nanotubes directly by thermal reduction of hollow hematite templates. Further oxidation of as-prepared magnetite nanotubes in air resulted in cation-deficient spinel γ-Fe_2O_3 nanotubes with retained single-crystalline nature and tubular morphology.

EXPERIMENTAL DETAILS

For the preparation of β-Fe_2O_3 nanoparticles, we used already reported thermal decomposition of $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$ in the presence of NaCl [17,18].

All the diffraction patterns were captured employing the X'Pert PRO MRD diffractometer (PANalytical) in the Bragg-Brentano geometry (used wavelength: iron filtered Co K_α). The high-temperature experiments were performed in an XRK900 reaction chamber (Anton Paar) mounted to the diffractometer. The experiments were carried out in the temperature range between 75 and 900 °C (capturing patterns at a stable temperature every 25 °C, which is equivalent to a linear heating rate of 1.86 °C/min) in various high purity gasses (nitrogen, carbon dioxide, synthetic air) with a constant flow rate of 30 ml/min. 40 mg of the material was slightly pressed into a ceramic sample holder and the chamber was purified with nitrogen gas for 5 min before each experiment. For the characterization under ambient conditions, the powder samples were equally spread and pressed on a zero-background Si slide.

The ^{57}Fe zero-field Mössbauer spectra were recorded at 300 K employing a MS2007 Mössbauer spectrometer based on virtual instrumentation technique [19,20], operating in a constant acceleration mode and equipped with a 50 mCi ^{57}Co(Rh) source. The values of the derived Mössbauer hyperfine parameters are referred to the metallic iron (α-Fe) at room temperature. The acquired Mössbauer spectra were fitted by Lorentzian line shapes using the least squares method in the MossWinn software program [21].

RESULTS AND DISCUSSION

Characterization of Initial β-Fe_2O_3 Sample

The room-temperature X-ray diffraction pattern of the initial β-Fe_2O_3 sample is depicted in Fig. 1. All the diffraction lines well correspond to β-Fe_2O_3 (JCPDS code 04-003-1027) without any resulting unidentified lines indicating presence of impurities or admixtures in the form of other iron(III) oxide polymorphs (hematite or maghemite). Relatively sharp diffraction lines indicate fair crystallinity of the sample, which is proved in a mean X-ray coherence length (MCL) equal to 32 nm. Although the cell parameter is slightly higher (a = 8.403 Å) than that previously reported in literature [13], no cation substitutions are presented.

Thermally-Induced Transformation of β-Fe_2O_3 in Synthetic Air Atmosphere

The pure β-Fe_2O_3 nanoparticulate system was continuously heated in the oxidative atmosphere (synthetic air). As it was previously reported in literature, β-Fe_2O_3 transforms directly to hematite in oxidative condition (see Fig. 2) [13]. Although this phase transition is not connected with oxidation of iron(III) ions to higher valence state, the body centered cubic structure of β-Fe_2O_3 is transformed to rhombohedrally centered hexagonal structure of hematite [13]. The structural transition takes place in the temperature range between 700 and 750 °C.

The zero-field ^{57}Fe Mössbauer spectra of initial β-Fe_2O_3 and resulting hematite (*i.e.*, α-Fe_2O_3) after heating in the synthetic air are depicted in Fig. 3. The values of the obtained Mössbauer hyperfine parameters are listed in Table 1. The spectral profile of β-Fe_2O_3 consists of two well-distinguished doublet components, corresponding to the two crystallographically nonequivalent iron cation sites, b-sites and d-sites. The relative spectral areas of the doublets are

ideally equal to 1:3 in favor of the d-sites. The ratio reflects the number of atoms in each site in the cubic crystal structure. Moreover, the profile of the ^{57}Fe Mössbauer spectrum of β-Fe_2O_3 sample can be viewed as another evidence demonstrating the purity of the sample because any other phase(s) was (were) not detected (see Fig. 3a). Furthermore, the room-temperature ^{57}Fe Mössbauer spectrum of hematite is depicted in Fig. 3b as a final product of the transformation in the synthetic air. It is clearly seen that the spectrum manifests itself by one sextet component and the values of the Mössbauer hyperfine parameters (see Table 1) corresponds well to those expected for octahedral sites of Fe^{3+} ions in the crystal structure of hematite [22].

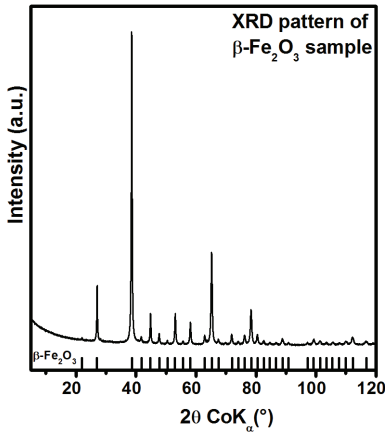


FIGURE 1. XRD pattern of the initial β-Fe_2O_3 sample with depicted diffraction lines of β-Fe_2O_3 (JCPDS code 04-003-1027).

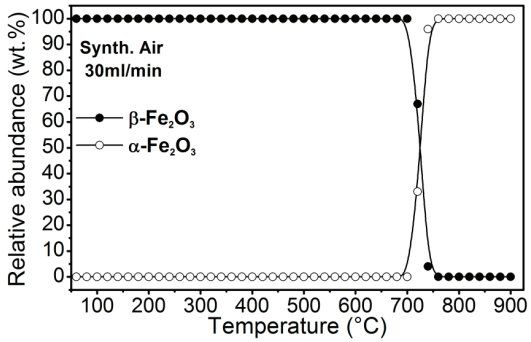


FIGURE 2. Temperature dependence of the relative phase abundance during thermally-induced transformation of β-Fe_2O_3 phase in synthetic air.

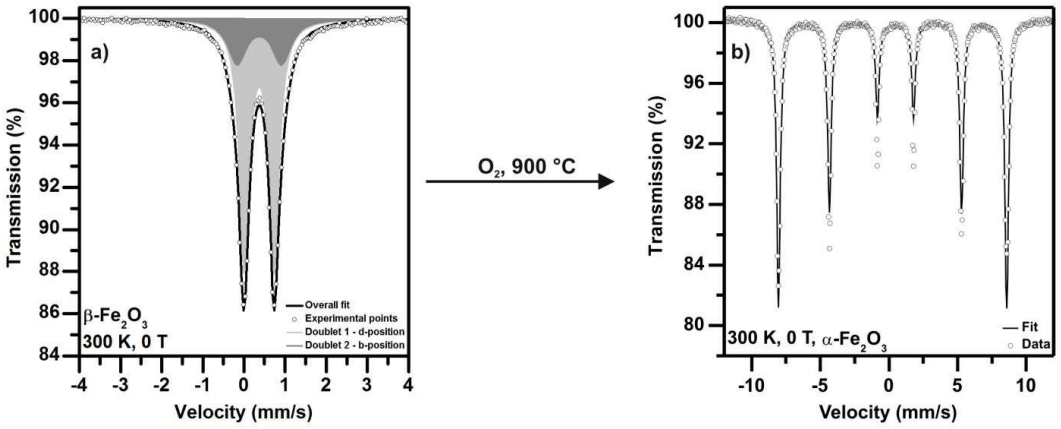


FIGURE 3. ^{57}Fe Mössbauer spectra of (a) initial β-Fe_2O_3 nanoparticles and (b) hematite (α-Fe_2O_3).

Thermally-Induced Transformation of β-Fe_2O_3 in Nitrogen Atmosphere

During the *in situ* experiment carried out in nitrogen atmosphere, situation is more complicated than in the case of previous experiment performed in synthetic air. Although the nitrogen atmosphere is considered to be inert, the final product of the transformation is pure wüstite (FeO), which firstly appears in the diffraction patterns at a temperature of 825 °C (see Fig. 4). *In situ* monitoring allowed to prepare not only the final product, but also to bring light to the whole transformation mechanism. During the transformation process from β-Fe_2O_3 phase to wustite, the sample undergoes three structural changes: (i) the first transition is only structural (*i.e.*, not connected with iron valence state changes), and occurs at the temperature range between 625 and 700 °C (supplied thermal energy initiated recrystallization of the body centered cubic structure of β-Fe_2O_3 to rhombohedrally centered hexagonal hematite structure); (ii) at 700 °C, very slow transition of hematite to cubic spinel structure appears and it is well known, that the cubic spinel structure is typical for maghemite and magnetite [23]. While it is hard to distinguish these two phases by XRD under ambient conditions, it is almost impossible to do it under non-ambient conditions (*i.e.*, high temperature). This intermediate phase achieves its maximum content at temperature 825 °C, where the wüstite phase firstly occurs; (iii) above 825 °C, only wüstite appears. Neither hematite nor magnetite exists in diffraction patterns as a single phase during any point of the experiment.

The results implies that nitrogen atmosphere in conjunction with high temperatures behaves in slightly reducing manner. One of the possible explanations is that the added thermal energy increases diffusion of oxygen ions through the structure of the studied material. Moreover, with the aim of equalization of partial oxygen pressure in the pure nitrogen atmosphere, it may cause even oxygen release from the structure.

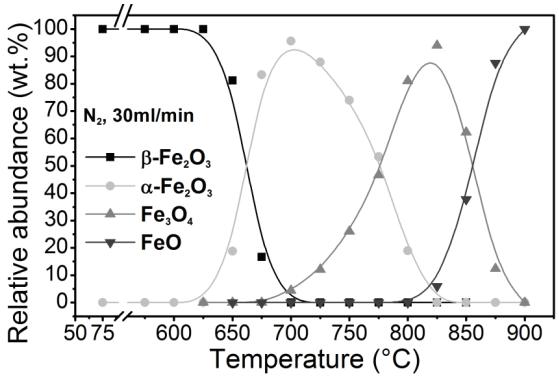


FIGURE 4. Temperature dependence of the relative phase abundance during thermally-induced transformation of β-Fe_2O_3 phase in nitrogen gas.

To obtained deeper information about transformation mechanism, the experiments were repeated a few times and stopped precisely at the time when each of the partial products reached its maximum relative content. These materials were characterized by ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy in details (see Fig. 5). It is evident (see Fig. 5) that all the N_2 transformation products contain some admixture. Mössbauer spectrum of the first measured product (N_2 at 700 °C, see Fig. 5b) was fitted by one sextet, which belongs to hematite, and by one doublet. The hyperfine parameters of the doublet correspond to the β-Fe_2O_3 (see Table 1) which indicates that the transformation to hematite is incomplete and signifies that β-Fe_2O_3 phase is still present in the sample. Due to the low amount of the β-Fe_2O_3 phase in the sample, it is impossible to fit this spectrum correctly by the two doublets as expected (see Fig. 3a). The spectral profile of the second intermediate product measured after heating up to 825 °C can be decomposed to two sextet components and one doublet component (see Fig. 5c) with derived values of the Mössbauer hyperfine parameters listed in Table 1. The two sextets belongs to magnetite, where the sextet with the higher magnetic hyperfine field belongs to the Fe^{3+} ions in the tetrahedral sites, while the other sextet with the lower values of the magnetic hyperfine field is typical for the Fe^{2+} and Fe^{3+} ions occupying the octahedral sites in Fe_3O_4 spinel crystal structure. Magnetite is not perfectly stoichiometric, because the portion of Fe^{2+}/Fe^{3+}, calculated from the relative area values, is not equal to 0.5 (assuming that recoilless factor for the tetrahedral and octahedral sites is almost identical). The doublet component in Fig. 5c corresponds to Fe^{2+} ions, which indicates formation of wüstite at this temperature. ^{57}Fe Mössbauer spectrum of the final product of the transformation of β-Fe_2O_3 nanoparticles in the N_2 atmosphere is depicted in Fig. 5d. Two doublets can be clearly distinguished due to different values of the isomer shift (δ) and quadrupole splitting (ΔE_Q). The doublet with δ = 0.60 mm/s and ΔE_Q = 0.67 mm/s is ascribed to the

mixed valence of Fe^{2+} and Fe^{3+} ions in the surface layers of the nanoparticles, while the doublet with δ = 0.84 mm/s and ΔE_Q = 0.58 mm/s corresponds to Fe^{2+} ions in the core of the sample. Beyond these two doublets, there is also clearly seen the presence of one sextet. According to its hyperfine parameters, the sextet shows a minor formation of zerovalent iron in the sample.

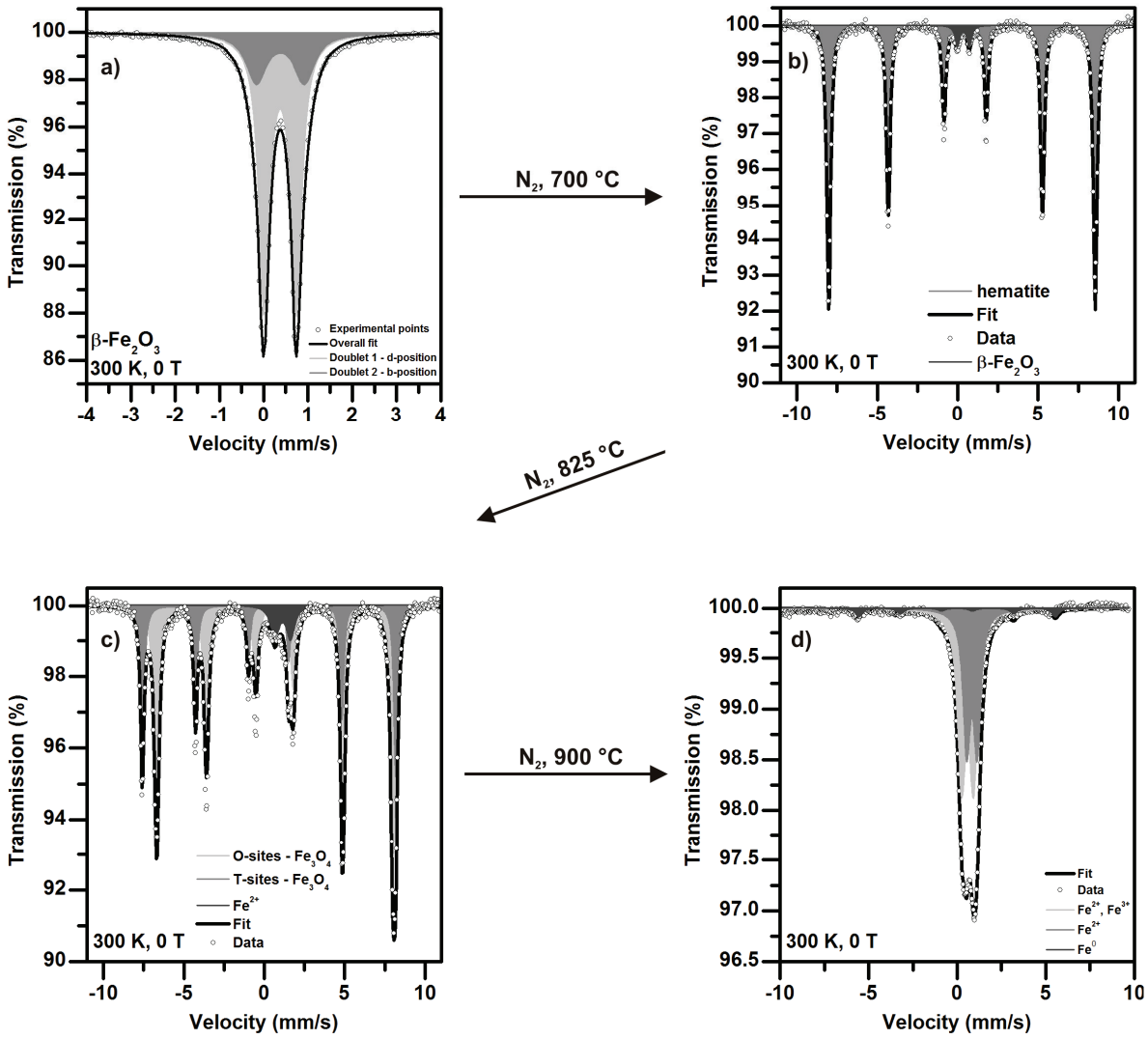


FIGURE 5. ^{57}Fe Mössbauer spectra of (a) initial β-Fe_2O_3 nanoparticles and the products of transformation in nitrogen atmosphere: (b) hematite, (c) magnetite, and (d) wüstite.

Thermally-Induced Transformation of β-Fe_2O_3 in Carbon Dioxide Atmosphere

To compare the previous experiments, we performed also the thermally-induced transformation of β-Fe_2O_3 in carbon dioxide, which is considered to be inert gas too. Generally, the basic scheme of the transformation process is very similar to the scheme in nitrogen atmosphere. However, the main difference is in the final transformation product which is pure magnetite (see Fig. 6). The recrystallization process of β-Fe_2O_3 to hematite takes place at the temperature range between 475 and 575 °C, and is directly accompanied with a slightly delayed transformation to cubic spinel structure of magnetite/maghemite nature. The problem of distinguishing these two phases employing XRD is discussed in detail in previous experiment with nitrogen atmosphere. The maximum content of hematite in the diffraction patterns comes at 575 °C. Above this temperature, the transformation to cubic spinel structure (*i.e.*,

maghemite or magnetite) increases its rate and is completely finished at 700 °C. No other structural changes are visible with progressive heating up to 900 °C.

The results imply similar conclusions as in the case of the β-Fe_2O_3 transformation in nitrogen atmosphere. The carbon dioxide atmosphere together with high temperatures provide slightly reducing conditions for iron(III) oxides. This is documented by the presence of magnetite.

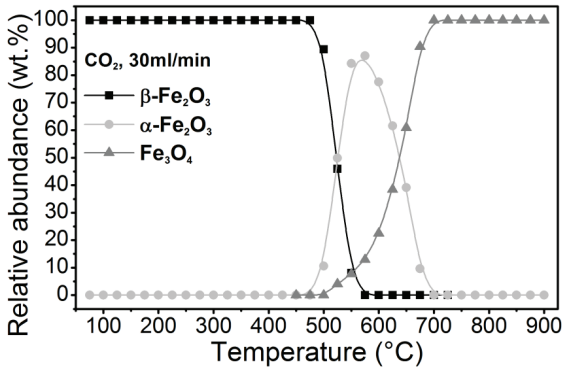


FIGURE 6. Temperature dependence of the relative phase abundance during thermally-induced transformation of β-Fe_2O_3 phase in carbon dioxide gas.

TABLE 1. Values of the Mössbauer hyperfine parameters derived from the zero-field ^{57}Fe Mössbauer spectra of various intermediate and final transformation products of β-Fe_2O_3 in various atmospheres, where T is the temperature of the measurement, δ is the center shift, ΔE_Q is the quadrupole splitting, B_{hf} is the magnetic hyperfine field, and RA is the relative spectral area of each component.

Sample	Atmosphere	T (K)	Component	$\delta \pm 0.01$ (mm/s)	$\Delta E_Q \pm 0.01$ (mm/s)	$B_{hf} \pm 0.3$ (T)	RA ± 1 (%)	Assignment
β-Fe_2O_3		300	Doublet 1	0.38	1.08	-----	25	b-sites
(initial sample)			Doublet 2	0.37	0.73	-----	75	d-sites
α-Fe_2O_3	synthetic air	300	Sextet	0.37	– 0.21	51.7	100	O-sites
α-Fe_2O_3	N_2	300	Sextet	0.37	– 0.21	51.4	96	O-sites
			Doublet	0.36	0.74	-----	4	Fe^{3+}
Fe_3O_4	N_2	300	Sextet 1	0.28	0.01	48.9	32	T-sites
			Sextet 2	0.66	0.00	45.6	62	O-sites
			Doublet	1.15	0.98	-----	6	Fe^{2+}
FeO	N_2	300	Doublet 1	0.60	0.67	-----	58	Fe^{2+}, Fe^{3+}
			Doublet 2	0.84	0.58	-----	40	Fe^{2+}
			Sextet	0.00	0.00	34.5	2	Fe^0
α-Fe_2O_3	CO_2	300	Sextet	0.37	– 0.21	51.4	95	O-sites
			Doublet	0.39	0.74	-----	5	Fe^{3+}
Fe_3O_4	CO_2	300	Sextet 1	0.66	0.00	46.0	66	O-sites
			Sextet 2	0.29	0.01	49.3	34	T-sites

^{57}Fe Mössbauer spectra of transformation products in CO_2 atmosphere are depicted in Fig. 7. The spectrum recorded after heating up to ~575 °C is composed of one sextet and one doublet component (see Fig. 7b). Mössbauer hyperfine parameters of the sextet are in good agreement with those known for hematite [22] (see Table 1). The presence of hematite is a consequence of recrystallization process of the precursor material. However, the precursor is still present in this sample as evidenced by the doublet component. The b-sites and d-sites cannot be distinguished due to a low amount of β-Fe_2O_3 phase in the sample.

^{57}Fe Mössbauer spectrum of the final product can be fitted by two sextet components (see Fig. 7c). The first sextet belongs to iron ions in the tetrahedral sites and the second sextet belongs to iron ions in the octahedral sites of the Fe_3O_4 spinel crystal structure. As it was mentioned above, in an ideal stoichiometric magnetite, the portion of iron in the valence state of 2+ to the valence state of 3+ are equal to 0.5 (*i.e.*, $Fe^{2+}/Fe^{3+} = 0.5$) [23], and therefore, the intensity ratio of the corresponding sextets must be also 0.5 (assuming that the recoilless factors for the tetrahedral and octahedral sites are almost identical). From the analysis of the Mössbauer spectrum of the final transformation product, it turns out that the ratio of the relative areas of the two sextets is equal ~0.515. Thus, magnetite formed after the transformation of β-Fe_2O_3 nanoparticles in CO_2 atmosphere is not precisely of stoichiometric character.

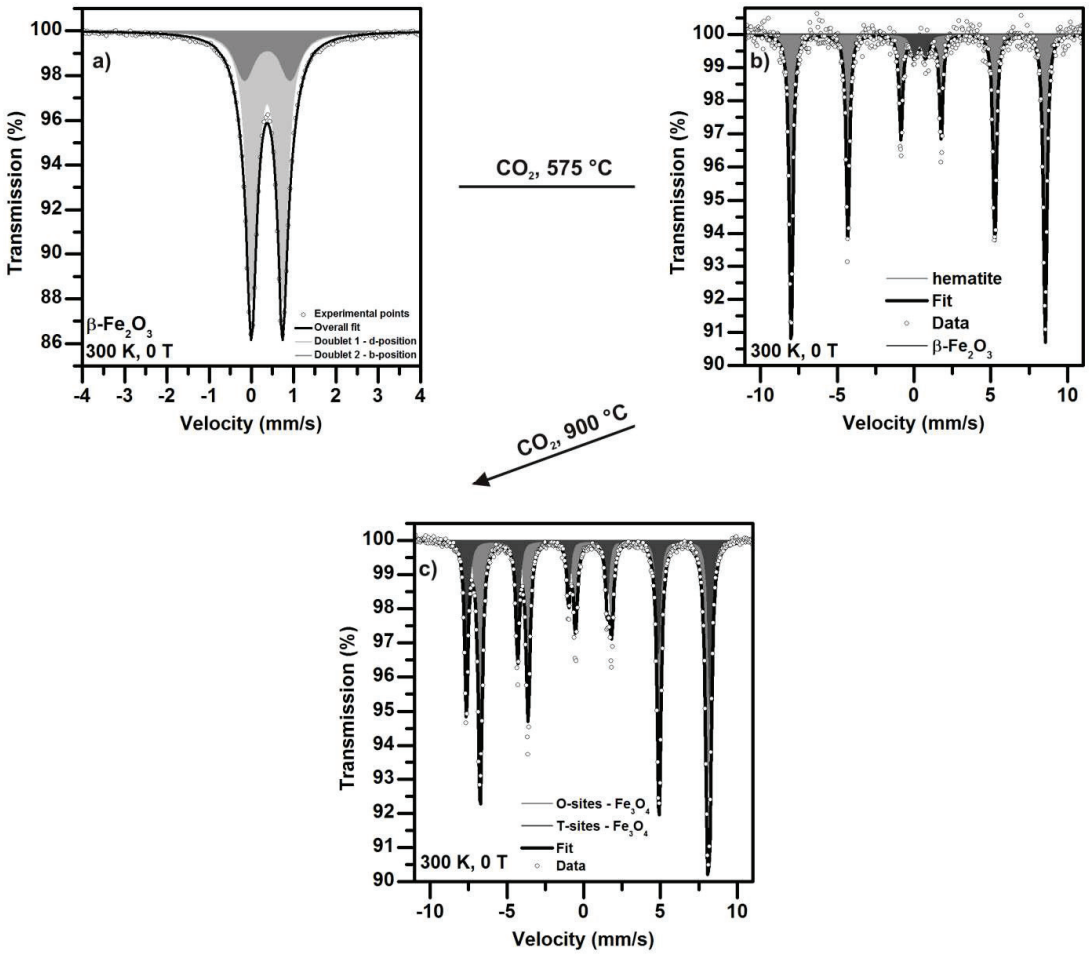


FIGURE 7. ^{57}Fe Mössbauer spectra of (a) initial β-Fe_2O_3 nanoparticles, and the products of transformation in carbon dioxide atmosphere: (b) hematite and (c) magnetite.

CONCLUSIONS

In the present work, we examined *in situ* monitored thermally-induced transformation processes of pure β-Fe_2O_3 nanoparticles in various ambient atmospheres, including oxidative (*i.e.*, synthetic air) and inert (*i.e.*, nitrogen and carbon dioxide), and characterized resulting products employing ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy. The transformation in oxidative atmosphere in the presence of synthetic air (O_2) confirmed a well-known direct transformation of β-Fe_2O_3 nanoparticles to hematite. Nitrogen atmosphere (N_2) influenced nanoparticles in a slightly reduction way, when the final product was a nonstoichiometric wüstite, with a very low concentration of zerovalent iron, and with two intermediate products occurring during the synthesis. In carbon dioxide atmosphere (CO_2), β-Fe_2O_3 is also slightly reduced, but not so much as in the case of N_2. The final product is stoichiometric magnetite as a pure phase.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors gratefully acknowledge the support by the Operational Program Research and Development for Innovations – European Regional Development Fund (CZ.1.05/2.1.00/03.0058 of the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic), the Operational Program Education for Competitiveness – European Social Fund (CZ.1.07/2.3.00/20.0155, CZ.1.07/2.3.00/20.0017, and CZ.1.07/2.3.00/20.0058 of the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic), the Grant Agency of the Czech Republic (P108/11/1350), the LH-KONTAKT II

research project (LH12079 of the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic), and the Internal IGA grant of the Palacky University in Olomouc, Czech Republic (IGA_PrF_2014017).

REFERENCES

1. A. K. Gupta and M. Gupta, *Biomaterials* **26**, 3995 (2005).
2. S. Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, L.V. Elst, and R. N. Muller, *Chem. Rev.* **108**, 2064 (2008).
3. K. J. Klabunde and R. S. Mulukutla, *Nanoscale Materials in Chemistry*, John Wiley and Sons, New York, 2001, pp. 223–261.
4. X. Teng, D. Black, N. J. Watkins, Y. Gao, and H. Yang, *Nano Lett.* **3**, 261 (2003).
5. S. H. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks, and A. Moser, *Science* **287**, 1989 (2000).
6. J. L. Dormann, D. Fiorani and E. Tronc, "Magnetic Relaxation in Fine-Particle Systems" in *Advances in Chemical Physics*, Vol. 98, edited by I. Prigogine and S. A. Rice, John Wiley, New York, 1997, pp. 283–494.
7. M. Gich, A. Roig, E. Taboada, E. Molins, C. Bonafos, and E. Snoeck, *Faraday Discuss.* **136**, 345 (2007).
8. M. Bonnevie-Svendsen, *Die Naturwissenschaften* **45**, 542 (1956).
9. R. Zboril, M. Maschlan, and D. Petridis, *Chem. Mater.* **14**, 969 (2002).
20. J. Tuček, P. Tuček, J. Čuda, J. Filip, J. Pechoušek, L. Machala, and R. Zbořil, "Iron(III) Oxide Polymorphs and Their Manifestations in In-Field ^{57}Fe Mössbauer Spectra" in *Mössbauer Spectroscopy in Materials Science – 2012*, edited by J. Tuček and L. Machala, AIP Conference Proceedings Vol. 1489, American Institute of Physics, Melville, New York, U.S.A., 2012, pp. 56–74.
11. T. Danno, D. Nakatsuka, Y. Kusano, H. Asaoka, M. Nakanishi, T. Fujii, Y. Ikeda, and J. Takada, *Cryst. Growth Des.* **13**, 770 (2013).
12. P. Brázda, J. Kohout, P. Bezdička, and T. Kmječ, *Cryst. Growth Des.* **14**, 1039 (2014).
13. L. Machala, J. Tuček, and R. Zbořil, *Chem. Mater.* **23**, 3255 (2011).
14. L. C. Varanda, M. Jafelicci, P. Tartaj, K. O' Grady, T. Gonzales-Carreno, M. P. Morales, T. Munoz, and C. J. Serna, *J. Appl. Phys.* **92**, 2079 (2002).
35. W. K. Jozwiak, E. Kaczmarek, T. P. Maniecki, W. Ignaczak, and W. Maniukiewicz, *Appl. Catal. A-Gen.* **326**, 17 (2007).
46. H. M. Fan, J. B. Yi, Y. Yang, K. W. Kho, H. R. Tan, Z. X. Shen, J. Ding, X. W. Sun, M. C. Olivo, and Y. P. Feng, *ACS Nano* **9**, 2798 (2009).
57. R. Zboril, M. Mashlan, D. Krausova, and P. Pikal, *Hyperfine Interact*. **121**, 497 (1999).
68. R. Zboril, M. Mashlan, V. Papaefthymiou, and G. Hadjipanayis, *J. Radioanal. Nucl. Chem*. **255**, 413 (2003).
79. J. Pechousek, D. Jancik, J. Frydrych, J. Navarik, and P. Novak, "Setup of Mössbauer Spectrometers at RCPTM" in *Mössbauer Spectroscopy in Materials Science – 2012*, edited by J. Tuček and L. Machala, AIP Conference Proceedings Volume 1489, American Institute of Physics, Melville, New York, U.S.A., 2012, pp. 186–193.
20. J. Pechousek, R. Prochazka, D. Jancik, J. Frydrych, and M. Mashlan, "Universal LabVIEW-powered Mössbauer spectrometer based on USB, PCI or PXI devices" in *Journal of Physics: Conference Series* **217**, edited by H. Muller, M. Reissner, W. Steiner, and G. Wiesinger, IOP Publishing Ltd., Dirac House, Temple Back, Bristol, England, Art. No. 012006.
21. Z. Klencsár, E. Kuzmann, and A. Vértes, *J. Radioanal. Nucl. Chem*. **210**, 105 (1996).
22. R. M. Cornell and U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses*, Wiley-VCH Publishers, Weinheim, 2003.
23. C. A. Gorski and M. M. Scherer, *Am. Mineral.* **95**, 1017 (2010).

ACS Sustainable Chemistry & Engineering

Research Article

pubs.acs.org/journal/ascecg

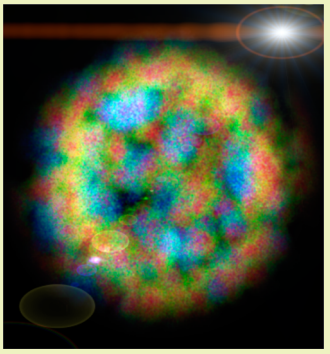
Zero-Valent Iron Nanoparticles with Unique Spherical 3D Architectures Encode Superior Efficiency in Copper Entrapment

Petr Slovák, Ondřej Malina, Josef Kašlík, Ondřej Tomanec, Jiří Tuček, Martin Petr, Jan Filip, Giorgio Zoppellaro,* and Radek Zbořil*

Regional Centre of Advanced Technologies and Materials, Departments of Physical Chemistry and Experimental Physics, Faculty of Science, Palacký University in Olomouc, Šlechtitelů 27, 78371 Olomouc, Czech Republic

Supporting Information

ABSTRACT: The large-scale preparation of spherical condensed-type superstructures of zero-valent iron (nZVI), obtained by controlled solid-state reaction through a morphologically conserved transformation of a magnetite precursor, is herein reported. The formed 3D nanoarchitectures (S-nZVI) exhibit enhanced entrapment efficiency of heavy metal pollutants, such as copper, compared to all previously tested materials reported in the literature, thus unveiling the relevance in the material's design of the morphological variable. The superior removal efficiency of these mesoporous S-nZVI superstructures is linked to their extraordinary ability to couple effectively processes such as reduction and sorption of the metal pollutant.



KEYWORDS: *Spherical superstructures, Zero-valent iron, Metal entrapment, Solid-state synthesis, Groundwater treatment, Nanostructured materials*

Downloaded via PALACKY UNIV on October 24, 2018 at 08:18:08 (UTC).
See https://pubs.acs.org/sharingguidelines for options on how to legitimately share published articles.

INTRODUCTION

The growing accumulation of toxic materials in the environment, in both water and soil, represents one of the major risk factors for the public health faced by nations worldwide. In this context, synthetic nanotechnology stands as the forefront of research in the field, aiming to provide sustainable answers to the quest of environmental remediation. Following the extensive research effort of the nanotech-community in the last two decades, a number of functional nanoarchitectures have been ex novo engineered in a way to combine properties such as redox capability, sorption, and entrapment proclivity of toxic inorganic/organic pollutants. Among the highly promising nanostructured materials tested in real world scenarios, the nanoscale zero-valent iron (nZVI) stands as one of the best examples of cost-effective, efficient, and versatile systems. The use of nZVI has been extensively validated in green chemical processes for the removal of toxic molecules, such as halogenated organic compounds,[1] microorganisms involving cyanobacteria,[2] organic dyes,[3,4] warfare agents,[5] inorganic salts,[6] and heavy metals,[7−9] including radioactive waste materials.[10] However, several operational limitations still hold and hamper the broad application of nZVI, limitations that can only be circumvented by encoding in the material a more thoughtful synthetic design. The redox and entrapment efficiency of nZVI particles are known to be strongly linked to the (i) particle dimensions, (ii) their size distribution, (iii) overall morphologies, and (iv) their surface chemistry. Controlling the mutual interplay of these factors in a way to tailor reactivity and stability of nZVI remains a difficult task to accomplish through synthesis. Generally, nZVI particles exhibit higher surface area compared to microscale ZVI, and thus, nZVI are prone to react against toxic pollutants faster than microscale ZVI.[11] However, nZVI particles show a higher tendency of aggregation, and this property is highly detrimental since it drives nanoparticle sedimentation and inactivation more rapidly in comparison to micrometer-scale ZVI.[12] To circumvent the problem and to delay the inactivation process, nZVI has been trapped into host materials such as polymers, porous solids, clays, graphite sheets, and cellulose.[13−16] The generation of these new hybrid nZVI composites has led to an improvement of the nZVI stability and performances. The nanoparticles morphological factor is considered as another key feature that drives nZVI activity and stability, and yet the chemical ability to control and devise morphologically homogeneous nZVI architectures remains up to now poorly explored. So far, three different types of synthetic routes for the production of nZVI have been pursued: (i) bottom-up, (ii) top-down, and (iii) thermal reduction. The bottom-up approach (i) is a process that creates nZVI from smaller particles through agglomeration, deposition, or precipitation of metal salt precursors. The emerging nZVI particles are highly polydispersed, with a significant tendency to agglomerate.[17] The top-down approach (ii) is a method in which nZVI particles are obtained by ball milling and laser ablation techniques, starting from larger ZVI aggregates

Received: February 2, 2016
Revised: March 21, 2016
Published: April 4, 2016

 © 2016 American Chemical Society

DOI: 10.1021/acssuschemeng.6b00242
ACS Sustainable Chem. Eng. 2016, 4, 2748−2753

(micrometer-scale ZVI).[18] The thermal reduction of powdered iron oxide precursor in hydrogen (iii) allows preparation of nZVI in an industrial scale, and the particle size and morphology is dictated by both forms of precursor and high-temperature regime.[5] The bottom-up technique is known to be operationally easy and uses borohydride reduction of ferrous salts to generate highly reactive nZVI.[9] The top-down approach uses mechanical attrition of macroscale Fe^0 in planetary ball mill systems, a route that requires high energy inputs and forms particles that are also prone to aggregation with little control of the final morphology. To the best of our knowledge, the other known methodology used to modify the shape of nZVI particles employs ultrasound waves during borohydride reduction of the metal salt precursors, a process that allows formation of plate, needle, and chain-like nanostructures.[19,20] In this work, we describe the material synthesis, physical properties, and superior metal-entrapment proclivity of the new generation of nZVI architecture, obtained via a morphologically controlled solid-state process, which gives precisely shaped and narrowly polydispersed condensed spherical superstructures of nZVI nanoparticles (termed thereafter S-nZVI). The capability of this advanced S-nZVI 3D arrangement to safely remove harmful pollutants was validated against copper salt ($CuSO_4$) dispersed in water, taken as a model element for d-block metal contaminations. We clearly show that the pollutant sequestration carried out by S-nZVI is boosted by both processes, metal adsorption (Cu^{2+}) and metal reduction, featuring an efficiency in the Cu removal much higher compared to all previously known systems reported in the literature. Furthermore, our work demonstrates the importance of tailoring the material's morphological variable as the key element for the engineering of highly effective and sustainable systems to be applied in water remediation technologies.

EXPERIMENTAL SECTION

Chemicals. All chemicals were purchased from Sigma-Aldrich and were used as received (except for $CuSO_4 \times 5H_2O$, which was purchased from PENTA). Distilled water (2 μS/cm) was used in the entrapment of copper experiments (pH 7.1).

Preparation of Spherical 3D Condensed-Clustered Fe_3O_4 Nanoparticles. Hollow Fe_3O_4 spheres were prepared adopting the following protocol: 1.08 g of $FeCl_3 \times 6H_2O$ was dissolved in 80 mL of deionized H_2O; then, 2.35 g of sodium citrate ($C_6H_5O_7Na_3 \times 2H_2O$) was added. After dissolution of sodium citrate, 0.72 g of urea (CH_4N_2O) followed by 0.6 g of polyacrylamide (PAM, $(C_3H_5NO)_n$) were added to the water mixture. When all flakes of PAM dissolved (roughly after 1 h under vigorous stirring), the whole solution was transferred to a 100 mL Teflon-lined autoclave and treated for 10 h in a preheated oven at 200 °C. After that, the oven is turned off with the autoclave left inside overnight while cooling. The black-brown product was thoroughly washed several times with ethanol and water (with the use of magnetic separation) and then dried in a vacuum oven at 60 °C overnight.

Preparation of Spherical 3D Condensed-Clustered Zero-Valent Iron Nanoparticles (S-nZVI). Thermally induced transformation of Fe_3O_4 to S-nZVI was performed in a reaction chamber XRK900 (Anton Paar) mounted to the XRD diffractometer. Here, 90 mg of Fe_3O_4 3D condensed-clustered nanoparticles was isothermally annealed at a temperature of 300 °C under continuous flow of hydrogen gas (99.999%; 30 mL/min) with pressure of 2 bar for 200 min. The in situ diffraction patterns were captured every 10 min. The chamber was purified with nitrogen gas for 5 min before the experiment. The captured data were processed in High Score Plus software in conjunction with PDF4+ and ICSD databases.

Characterization Techniques. X-ray diffraction (XRD) patterns of the samples were recorded on a PANanalytical X'Pert PRO diffractometer in Bragg–Brentano geometry with iron filtered Co K_α radiation (40 kV, 30 mA) equipped with an Xcelerator detector and programmable divergence and diffracted beam anti scatter slits.

Field emission scanning electron microscopy (FESEM) images were taken on a Hitachi 6600 FEG microscope operating in the secondary electron mode with an accelerating voltage of 5 kV. The sample–detector distance was set to 7.3 mm.

Transmission electron microscopy (TEM) investigations were performed at 80 kV accelerating voltage on a FEI TitanG2 60–300 transmission electron microscope equipped with X-FEG electron gun, objective lens image spherical aberration corrector, and chemiSTEM EDS detector. In addition, TEM was performed using a JEOL JEM-2010 instrument equipped with a LaB_6 cathode, using accelerating voltage of 160 kV with point-to-point resolution 0.194 nm. A drop of highly diluted sample was dispersed in various solvents, such as hexane, ethanol, or water, and then was placed onto a holey-carbon film supported by a copper mesh TEM grid and dried in vacuum.

Nitrogen adsorption–desorption isotherms at 77.4 K were measured up to the saturation pressure of nitrogen (molecular cross-sectional area of 0.162 nm^2) and obtained by the static volumetric technique on an Autosorb-iQ-C analyzer (Quantachrome). Prior to the measurement, samples were degassed at room temperature for 12 h to reach pressure below 0.001 Torr. Specific surface areas were calculated using the multipoint BET (Brunauer–Emmet–Teller) model. The best fits were obtained using adsorption data in the relative pressures of 0.08–0.25 (p/p_0).

The ^{57}Fe Mössbauer spectra were recorded with 512 channels and measured at room temperature employing a MS2006 Mössbauer spectrometer based on the virtual instrumentation technique, operating at a constant acceleration mode and equipped with a ^{57}Co(Rh) source. The acquired Mössbauer spectra were processed (i.e., noise filtering and fitting) using the MossWinn software program. The isomer shift values were referred to an α-Fe foil sample at room temperature.

Bulk magnetic susceptibility/magnetic saturation used a superconducting quantum interference device (SQUID, MPMS XL-7, Quantum Design). The hysteresis loops were collected at a temperatures of 300 K and under external magnetic fields ranging from −5 to +5 T.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements were carried out with the PHI 5000 VersaProbe II XPS system (Physical Electronics) with a monochromatic Al K_α source (15 kV, 50 W) and photon energy of 1486.7 eV. All the spectra were measured in a vacuum of 1.2×10^{-7} Pa and at a room temperature of 22 °C. The spectra were evaluated with the MultiPak (Ulvac PHI, Inc.) software.

Particle size distributions were determined by a dynamic light scattering (DLS) instrument (Zetasizer, Malvern, U.K.). The samples were prepared by dispersing the S-nZVI in EtOH and treated in an ultrasound water bath for few minutes. About 2 mL of the sample was taken in a cuvette, and particle sizes and size distributions were measured by DLS Nano-ZS software and distribution analyzed using a LogNorm function.

Determination of $CuSO_4$ Removal from Water Solution. The batch experiments for removal of Cu^{2+} from double-distilled water (pH 7.1) in air were performed in 150 mL conical flasks at room temperature. In a typical procedure, a precise amount of S-nZVI was added to 50 mL of solution with the Cu^{2+} concentration equal to 100 mg L^{-1}. Then, it was briefly sonicated and immediately transferred onto a shaker at 250 rpm. After 5, 10, 15, 20, 30, 50, and 90 min, the samples were magnetically separated, and 40 μL aliquots (of sample-free solution) were taken and used for spectrophotometric determination of Cu^{2+} concentration. For the last value (after 90 min), filtration through a 0.4 μm filter was used before determination of Cu^{2+} concentration. The maximum removal capacity of S-nZVI particles was calculated from the values obtained 90 min after addition of S-nZVI to the aqueous solution of Cu^{2+}. All removal experiments were performed in duplicate, and the average data are shown in Figure S1 of the Supporting Information. The spectroscopic determination of

DOI: 10.1021/acssuschemeng.6b00242
ACS Sustainable Chem. Eng. 2016, 4, 2748–2753

Cu^{2+} was performed though complexation with cuprizone (bis-(cyclohexanone)oxaldihydrazone). Typically, 320 μL of deionized water was mixed with 40 μL of ammonium citrate (c = 0.26 mol L^{-1}), 32 μL of ammonium solution (c = 0.52 mol L^{-1}), and 120 μL of bis(cyclohexanone)oxal dihydrazone (c = 3.6 mmol L^{-1}) in the measurement cell. Subsequently, 40 μL of Cu^{2+} solution with a concentration of Cu^{2+} ranging from 0 to 100 mg L^{-1} was added and diluted with 448 μL of deionized water. The blank solution was prepared with 40 μL of deionized water instead of 40 μL of Cu^{2+}. After 15 min, when the color was completely developed, its absorbance was measured at λ = 600 nm. The concentration of Cu^{2+} was calculated from a calibration curve, which was obtained from measurements of 10 samples with a known Cu^{2+} concentration.

RESULTS AND DISCUSSION

Synthesis, Morphological Organization, and Physical Properties of the S-nZVI Nanoarchitecture. The assembly of S-nZVI superstructures is obtained using a two-step synthetic approach. In the first step, magnetite condensed-clustered spheres (Fe_3O_4) are prepared by hydrothermal treatment of ferric chloride ($FeCl_3 \times 6H_2O$),[21] in the presence of sodium citrate, urea, and polyacrylamide. The synthetic details are given in the Experimental Section. The magnetite precursor was characterized for assessing phase purity and morphology by X-ray powder diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and transmission electron microscopy (TEM). Representative SEM and TEM micrographs of these nanomagnetite spheres are given in Figure 1a and b, respectively. The so-obtained spheres consist of pure Fe_3O_4 (magnetite), encoding a mean coherent domain of 18 ± 3 nm, as derived from the Rietveld analysis. The magnetite nanoparticles, upon assembling together, form the building constituents of the condensed 3D architectures, which encode an averaged diameter of 280 ± 32 nm in the superclusters. The specific surface area of these 3D magnetite spheres, measured by N_2 adsorption/desorption isotherms, accounts for 32 m^2 g^{-1} (Figure S2, Supporting Information). In the second step, magnetite spheres are reduced in a high-temperature XRD chamber at 300 °C using hydrogen gas and quantitatively yield the final zero-valent iron product, S-nZVI. The SEM and TEM micrographs of S-nZVI are shown in Figure 1c and d, respectively, and the structural stability of S-nZVI in different liquid media (hexane, EtOH, water) is highlighted by the micrographs given in Figures S3−S6 of the Supporting Information. The reaction pathway of magnetite reduction to S-nZVI follows a two-step process as unveiled by in situ high-temperature XRD measurements. The time evolution of the XRD diffraction patterns collected during isothermal annealing of Fe_3O_4 is illustrated in Figure 1e; Figure 1f describes the relative percentage of all species being detected during the solid-state transformation versus annealing time. The amount of magnetite is found to decrease slowly during the annealing, at the expense of the wüstite phase (FeO), regarded here as a reaction intermediate. After more than 50 min of reduction, the diffraction lines at 52° and 78°, arising from the formation of zero-valent iron in the BCC crystal arrangement (i.e., α-Fe), gradually emerge. All three crystalline phases are present together after 100 min of annealing (see the highlighted XRD pattern shown in yellow in Figure 1e). Although the transformation process is almost completed after 150 min, the residuals of magnetite and wüstite remained detectable for more 30 min.

After only 200 min of annealing, the Fe_3O_4 condensed-clustered spheres are fully converted to pure S-nZVI (α-Fe),

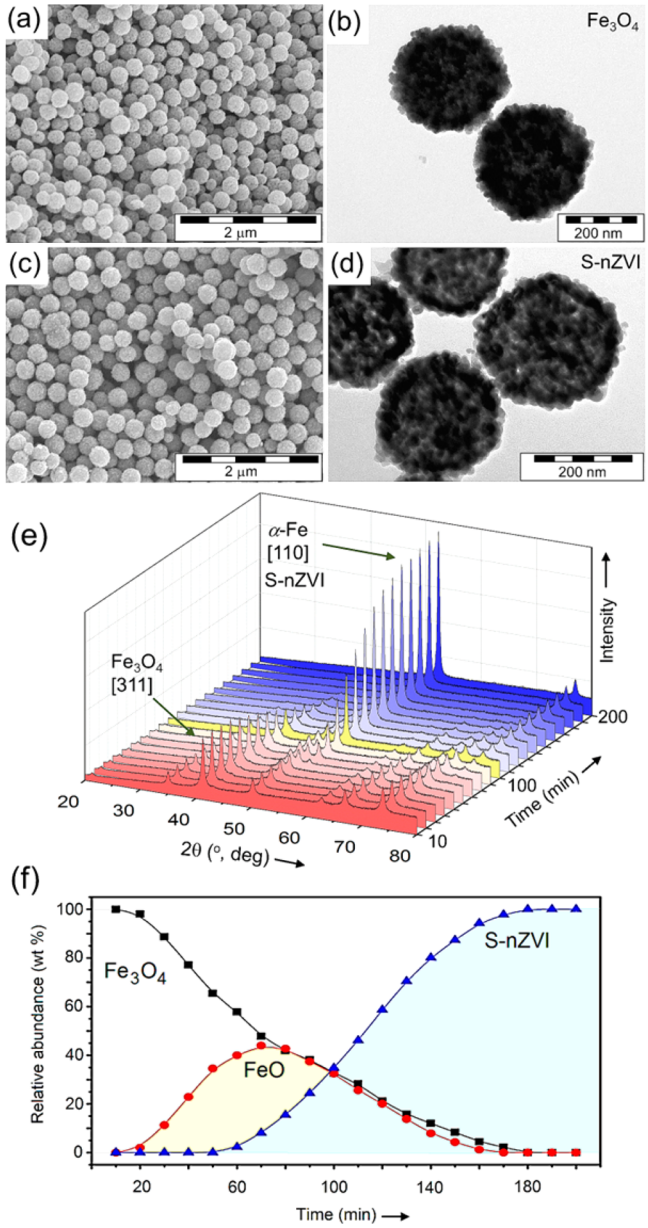


Figure 1. (a) SEM and (b) TEM image of precursor magnetite nanoparticles (Fe_3O_4) organized into spherical condensed clusters. (c) SEM image of the S-nZVI superstructures and (d) their TEM micrographs. (e) XRD patterns showing the evolution of S-nZVI from the magnetite precursor recorded during the solid-state transformation process at 300 °C every 10 min. (f) Phase composition plot derived from the high-temperature reduction of magnetite to S-nZVI as obtained through analysis of the XRD patterns.

without additional signs of other crystalline Fe phases. The S-nZVI product remarkably shows a narrow size distribution, likewise the magnetite precursor, with a hydrodynamic size of 285 ± 45 nm, as determined by DLS analysis in EtOH (Figure S3, Supporting Information). Most importantly, S-nZVI retains well the initial morphology encoded in the magnetite precursor. The phase composition of S-nZVI as well as its high-phase purity is also confirmed by ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy, recorded at room temperature (Figure 2b). The observed spectrum profile consists of a clean sextet, with Mössbauer hyperfine parameters typical for α-Fe, containing an isomer shift, δ, of ∼0.00 mm/s, quadrupole splitting, ΔE_Q, of

DOI: 10.1021/acssuschemeng.6b00242
ACS Sustainable Chem. Eng. 2016, 4, 2748−2753

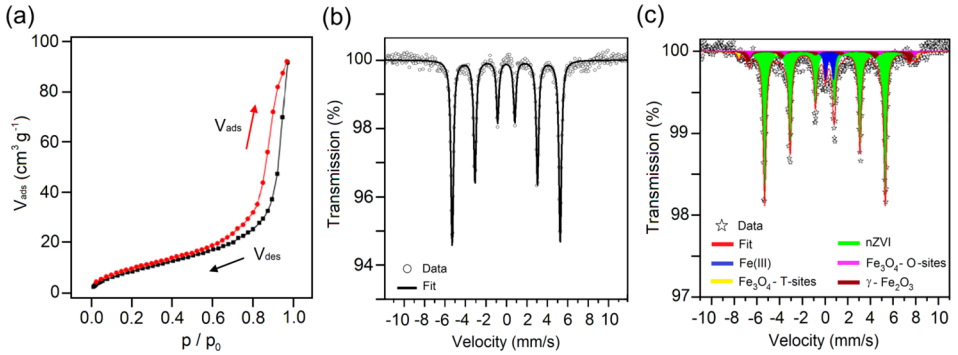


Figure 2. (a) N_2 adsorption/desorption isotherms for S-nZVI. (b) The ^{57}Fe Mössbauer spectrum of as prepared S-nZVI, recorded at room temperature in zero external magnetic field. (c) The ^{57}Fe Mössbauer spectrum of S-nZVI measured after Cu^{2+} removal (S-nZVI/Cu) recorded at room temperature in zero external magnetic field. The spectrum shows about 15% of the oxidized phase after S-nZVI reaction with Cu^{2+}.

~0.00 mm/s, and hyperfine magnetic field, B_{hf}, of ~33.0 T (Table S1, Supporting Information). It should be pointed out that the physical characterizations of S-nZVI described so far were performed under a N_2 atmosphere in order to prevent the self-oxidation of S-nZVI by atmospheric oxygen. In this way, the effectiveness of our synthetic method for generating phase pure material was unambiguously validated. S-nZVI has a specific surface area of 36.5 m^2 g^{-1} (Figure 2a), a value that is larger than that known for commercially available powdered nZVI particles (Nanofer 25P, ~20−25 m^2/g). The pore size distribution derived from the desorption isotherm, using the BJH method, is typically found for mesoporous materials (Figure S7, Supporting Information) and has a maximum pore volume (V_p) of 15.45 nm. Following the Rietveld analysis, the mean coherent domain of the individual nZVI particles in S-nZVI increased slightly, up to 25 ± 4 nm, compared to those forming the 3D spherical assembly of the magnetite precursor. This effect originates from the partial coalescence of the nanoparticles during their reduction process in the high-temperature reaction chamber.

The magnetic properties of S-nZVI were then analyzed in terms of the hysteretic behavior at 300 K (Figure S8 and Table S2, Supporting Information) and reveal the presence of a strong magnetic response, with saturation magnetization that reaches the value of 165 Am^2/kg at very low applied magnetic field (1.5 T). This magnetic behavior is expected for zero-valent iron nanoparticles in a ferromagnetic state. It should be underlined that the magnetization profile observed around the origin was found asymmetric and shifted to the right part of the hysteresis loop. This type of asymmetry is often attributed to the presence of an exchange bias interaction, a phenomenon that emerges when two magnetically ordered systems are in intimate contact with each other.[22] We speculate that the strong ferromagnetic interaction among building components is key for preserving the 3D morphology of Fe_3O_4 to S-nZVI during the heating and reduction processes in the reaction chamber.

Environmental Application in Water Remediation Technologies of S-nZVI and Its Capability for Sequestration of Heavy Metal Pollutants. We addressed the efficiency of the condensed-clustered 3D architecture on pollutant sequestration and screened the S-nZVI performance against the removal of Cu^{2+} ions from aqueous solution under anaerobic conditions. Copper is a known ground contaminant for water and soil from the group of heavy metals, and here, it has been chosen as an element model for the d-block metals. Copper is produced worldwide in ionic form by many industrial branches, such as electroplating, fertilizer industries, and mining. The safe amount of copper for the U.S. Environmental Protection Agency's Maximum Contaminant Level (MCL) in drinking water is set to as low as 1.3 mg L^{-1} or as 2 mg L^{-1} for the World Health Organization (WHO). The usual removal capacity (often equal to the adsorption capacity) found for many materials reported in the literature that are used against copper pollution ranges from units of a few hundreds mg of Cu^{2+} per gram of used material. Previously, many diverse materials have been exploited for removal of Cu^{2+} ions from aqueous solution, such as natural materials (e.g., Valonia tannin resin, 44.24 mg g^{-1}),[23] functional materials (e.g., aminated polyacrylonitrile fibers, 31.45 mg g^{-1}),[24] industrial wastes (e.g., newspaper pulp, 30 mg g^{-1}),[25] inorganic materials (e.g., nZVI, 250 mg g^{-1}), biomass (e.g., bacterial consortium, 450 mg g^{-1}),[26] and carbon-based adsorbents (e.g., high density 3-D graphene, 3820 mg g^{-1}).[27] The removal capacities of other materials are reviewed thoroughly in Table S3 of the Supporting Information. For the S-nZVI system, the extraordinary removal capacity of copper is found as high as 623 mg/g S-nZVI, a value obtained after just one reaction cycle and after 90 min of incubation time for the copper pollutant (Figure S1, Supporting Information). The removal capacity of S-nZVI for Cu is thus the second highest reported so far (Table S3, Supporting Information) with 3-D graphene in a leading position;[27] however, in our case, the removal involves both adsorption and reduction of Cu^{2+} and subsequent magnetic separation, which is viewed as a technological advantage of the S-nZVI system. To explain the mechanism of this superior copper uptake with S-nZVI, we performed advanced HRTEM/STEM-HAADF chemical mapping and XPS analysis of the solid product obtained after the copper entrapment. Figure 3a and b shows the HR-TEM and STEM-HAADF images of the S-nZVI material obtained after incubation with a Cu^{2+}-containing solution, complemented by X-ray electron dispersive spectroscopy (XEDS) analysis with the elemental mapping (Figure 3c−f). Additional XEDS mapping is shown in Figure S9 of the Supporting Information.

The micrographs not only illustrate the clear preservation of the condensed-clustered superstructures but highlight also the even distribution of the copper pollutant over the surface and the inner core of the S-nZVI material (Figure 3d and Figure S9, Supporting Information). Further knowledge concerning the oxidation state of the sequestered pollutant and the modification of the oxidation state of S-nZVI comes from X-

DOI: 10.1021/acssuschemeng.6b00242
ACS Sustainable Chem. Eng. 2016, 4, 2748−2753

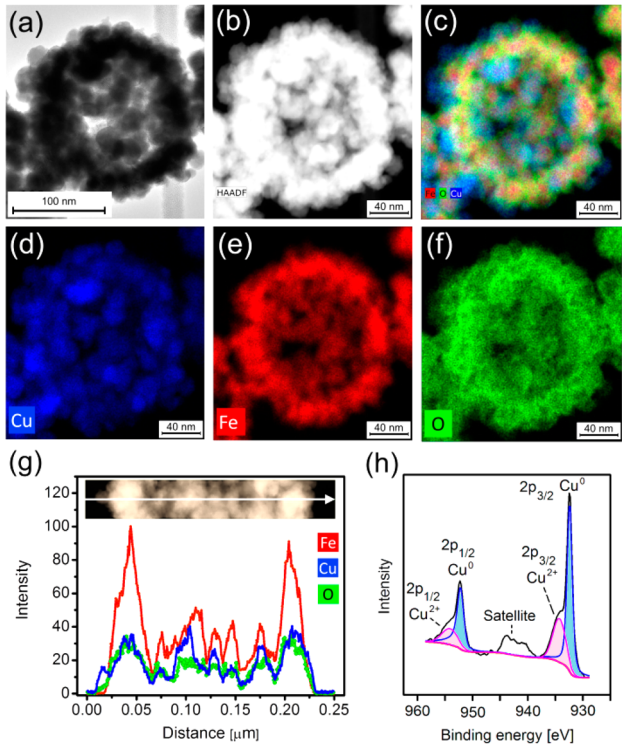


Figure 3. (a) HR-TEM of S-nZVI recorded after 90 min of copper entrapment (S-nZVI/Cu), (b) STEM-HAADF of S-nZVI/Cu, and (c) STEM-XEDS mapping with overlay of elemental Fe (red), Cu (blue), and O (green). Panels (d) to (f) show individual STEM-XEDS images of Cu, Fe, and O, respectively. Panel (g) shows the STEM-XEDS line profile evidencing the spatial distribution of elemental Fe, Cu, and O. Panel (h) shows the XPS spectrum of S-nZVI recorded along the Cu 2p energy window.

ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis. The presence of two doublets in the Cu $2p_{3/2}$ region (Figure 3h) indicates the existence of reduced Cu and adsorbed Cu^{2+} species being trapped by S-nZVI, with signals corresponding to the Cu^0/Cu^{1+} at binding energies of 932.39 and 952.19 eV and to the Cu^{2+} at the binding energies of 934.26 and 954.06 eV, respectively. The Cu^0 and Cu^{1+} XPS patterns are strongly overlapping; nevertheless, their appearance still proves the reduction effect. For the Cu^{2+}-consisting system, it was published earlier that nZVI reduces Cu^{2+} to Cu^0;[7] however, here, the exact valence state could not be exactly determined. Other satellite features are detected as well, around 943 eV, and those are commonly found for Cu^{2+} ions.[28] According to the quantification of the Cu species, the copper entrapment accounted for 66.6% of reduced Cu and 33.4% of Cu^{2+}.

Therefore, the pollutant removal is driven by both processes, reduction of Cu^{2+} and simple adsorption of Cu^{2+} ions. These results confirm the importance of the spherical 3D architecture of S-nZVI by maintaining a high specific surface area and mesoporosity in the liquid environment, providing binding sites for metal adsorption. Consequently, the improved contact with the copper pollutant leads to the efficient adsorption/reduction onto the highly reactive S-nZVI surface. Finally, the ^{57}Fe Mössbauer spectrum measured after Cu^{2+} removal is shown in Figure 2c and reveals clearly that the S-nZVI material contains still ~85% of Fe^0 together with oxidized iron, in the form of γ-Fe_2O_3 (maghemite, δ = 0.31 mm/s, ΔE_Q = 0.00 mm/s, and B_{hf} = 44.2 T), Fe_3O_4 (magnetite, δ = 0.28 mm/s, ΔE_Q = 0.00 mm/s, and B_{hf} = 49.0 T for the tetrahedral sites and δ = 0.66 mm/s, ΔE_Q = 0.00 mm/s, and B_{hf} = 45.2 T for the octahedral sites of Fe_3O_4 crystal structure), and superparamagnetic iron(III) phase (δ = 0.38 mm/s, ΔE_Q = 0.69 mm/s). The detailed analysis of the hyperfine Mössbauer parameters is given in Table S1 of the Supporting Information.

CONCLUSION

This work showed the facile preparation of a novel 3D architecture for nanoscale zero-valent iron particles, assembled for the first time into condensed spherical superstructures. The synthetic key to achieve this type of innovative structural organization is based on the morphologically conserved transformation of the magnetite condensed-clustered spherical precursor, subjected to the solid-state process during the high-temperature reduction. The efficiency of S-nZVI for the water remediation from heavy metal confirmed the excellent trapping proclivity of this material in comparison to all previously tested systems and thus shows a true technological potential in the field of environmental remediation.

In particular, the record efficiency of copper removal is clearly due to the enhanced reduction capacity and sorption capability of the mesoporous 3D superstructure. Also thanks to the simple possibility to scale up the solid-state thermal synthesis, we believe that such 3D S-nZVI superstructures will exhibit similar record efficiencies in reduction/sorption-based remediation technologies of other highly toxic metals (e.g., Cr^{6+}, U^{6+}, Pb^{2+}).

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acssuschemeng.6b00242.

N_2 adsorption/desorption isotherms, SEM and TEM images of S-nZVI dispersed in hexane, size distribution plot of S-nZVI from DLS measurement, TEM images of S-nZVI after being dispersed in EtOH, TEM images of S-nZVI after being left for 20 min in distilled water, TEM images of S-nZVI after reaction with $CuSO_4$ in water (90 min) with generation of S-nZVI/Cu, pore size distribution derived from desorption isotherm by BJH method, hysteresis loops for S-nZVI as prepared and after reaction with copper salt, removal plot of Cu^{2+} ions from aqueous solution using different amounts of S-nZVI, STEM-HAADF and elemental mapping images of S-nZVI/Cu, parameters of the hysteresis loops, values of the Mössbauer hyperfine parameters derived from the ^{57}Fe Mössbauer spectra, and a list of removal capacities of various materials used for the Cu removal. (PDF)

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

*E-mail: giorgio.zoppellaro@upol.cz (G. Zoppellaro).
*E-mail: radek.zboril@upol.cz (R. Zbořil).

Author Contributions

P. Slovák and O. Malina contributed equally.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

DOI: 10.1021/acssuschemeng.6b00242
ACS Sustainable Chem. Eng. 2016, 4, 2748−2753

■ ACKNOWLEDGMENTS

The authors gratefully acknowledge the support from the Technology Agency of the Czech Republic "Competence Centres" (project TE01020218), the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic (LO1305), and the Operational Program Education for Competitiveness – European Social Fund (CZ.1.07/2.3.00/20.0155). This work was further supported by internal grants from Palacky University (Projects Nos. IGA_PrF_2016_021 and IGA_PrF_2016_010). The authors thank Jana Stráská, Petr Novák, and Michal Křížek (all from the Regional Centre of Advanced Technologies and Materials, Faculty of Science, Palacky University in Olomouc) for assistance on SEM/TEM, Mössbauer and BET measurements.

■ REFERENCES

(1) Wang, C. B.; Zhang, W. X. Synthesizing Nanoscale Iron Particles for Rapid and Complete Dechlorination of TCE and PCBs. *Environ. Sci. Technol.* **1997**, *31*, 2154−2156.
(2) Marsalek, B.; Jancula, D.; Marsalkova, E.; Mashlan, M.; Safarova, K.; Tucek, J.; Zboril, R. Multimodal Action and Selective Toxicity of Zero-valent Iron Nanoparticles against Cyanobacteria. *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46*, 2316−2323.
(3) Shu, H.-Y.; Chang, M.-C.; Chen, C.-C.; Chen, P.-E. Using Resin Supported Nano Zero-Valent Iron Particles for Decoloration of Acid Blue 113 Azo Dye Solution. *J. Hazard. Mater.* **2010**, *184*, 499−505.
(4) Fan, J.; Guo, Y.; Wang, J.; Fan, M. Rapid Decolorization of Azo Dye Methyl Orange in Aqueous Solution by Nanoscale Zero-valent Iron Particles. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *166*, 904−910.
(5) Zboril, R.; Andrle, M.; Oplustil, F.; Machala, L.; Tucek, J.; Filip, J.; Marusak, Z.; Sharma, V. K. Treatment of Chemical Warfare Agents by Zero-Valent Iron Nanoparticles and Ferrate(VI)/(III) Composite. *J. Hazard. Mater.* **2012**, *211*−*212*, 126−130.
(6) Mosaferi, M.; Nemati, S.; Khataee, A.; Nasseri, S.; Hashemi, A. Removal of Arsenic (III,V) from Aqueous Solution by Nanoscale Zero-Valent Iron Stabilized with Starch and Carboxymethyl Cellulose. *J. Environ. Heal. Sci. Eng.* **2014**, *12*, 74.
(7) Li, X.-Q.; Zhang, W.-X. Sequestration of Metal Cations with Zero-valent Iron Nanoparticles-A Study with High Resolution X-ray Photoelectron Spectroscopy (HR-XPS). *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 6939−6946.
(8) Gil-Díaz, M.; Ortiz, L. T.; Costa, G.; Alonso, J.; Rodríguez-Membibre, M. L.; Sánchez-Fortún, S.; Pérez-Sanz, a.; Martín, M.; Lobo, M. C. Immobilization and Leaching of Pb and Zn in an Acidic Soil Treated with Zero-valent Iron Nanoparticles (nZVI): Physicochemical and Toxicological Analysis of Leachates. *Water, Air, Soil Pollut.* **2014**, *225*, 1990.
(9) Datta, K. K. R.; Petala, E.; Datta, K. J.; Perman, J. A.; Tucek, J.; Bartak, P.; Otyepka, M.; Zoppellaro, G.; Zboril, R. NZVI Modified Magnetic Filter Paper with High Redox and Catalytic Activities for Advanced Water Treatment Technologies. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 15673−15676.
(10) Ling, L.; Zhang, W. Enrichment and Encapsulation of Uranium with Iron Nanoparticle. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 2788−2791.
(11) Rivero-Huguet, M.; Marshall, W. D. Reduction of Hexavalent Chromium Mediated by Micro- and Nano-Sized Mixed Metallic Particles. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *169*, 1081−1087.
(12) Dalla Vecchia, E.; Luna, M.; Sethi, R. Transport in Porous Media of Highly Concentrated Iron Micro- and Nanoparticles in the Presence of Xanthan Gum. *Environ. Sci. Technol.* **2009**, *43*, 8942−8947.
(13) Petala, E.; Dimos, K.; Douvalis, A.; Bakas, T.; Tucek, J.; Zbořil, R.; Karakassides, M. A. Nanoscale Zero-Valent Iron Supported on Mesoporous Silica: Characterization and Reactivity for Cr(VI) Removal from Aqueous Solution. *J. Hazard. Mater.* **2013**, *261*, 295−306.
(14) Krajangpan, S.; Kalita, H.; Chisholm, B. J.; Bezbaruah, A. N. Iron Nanoparticles Coated with Amphiphilic Polysiloxane Graft Copolymers: Dispersibility and Contaminant Treatability. *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46*, 10130−10136.
(15) Gu, C.; Jia, H.; Li, H.; Teppen, B. J.; Boyd, S. A. Synthesis of Highly Reactive Subnano-Sized Zero-Valent Iron Using Smectite Clay Templates. *Environ. Sci. Technol.* **2010**, *44*, 4258−4263.
(16) Liu, M.; Wang, Y.; Chen, L.; Zhang, Y.; Lin, Z. $Mg(OH)_2$ Supported Nanoscale Zero Valent Iron Enhancing the Removal of Pb(II) from Aqueous Solution. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 7961−7969.
(17) Nurmi, J. T.; Tratnyek, P. G.; Sarathy, V.; Baer, D. R.; Amonette, J. E.; Pecher, K.; Wang, C.; Linehan, J. C.; Matson, W.; Penn, R. L.; et al. Characterization and Properties of Metallic Iron Nanoparticles: Spectroscopy, Electrochemistry and Kinetics. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*, 1221−1230.
(18) Crane, R. A.; Scott, T. B. Nanoscale Zero-Valent Iron: Future Prospects for an Emerging Water Treatment Technology. *J. Hazard. Mater.* **2012**, *211*−*212*, 112−125.
(19) Jamei, M. R.; Khosravi, M. R.; Anvaripour, B. A Novel Ultrasound Assisted Method in Synthesis of NZVI Particles. *Ultrason. Sonochem.* **2014**, *21*, 226−233.
(20) Siskova, K.; Tucek, J.; Machala, L.; Otyepkova, E.; Filip, J.; Safarova, K.; Pechousek, J.; Zboril, R. Air-Stable nZVI Formation Mediated by Glutamic Acid: Solid-State Storable Material Exhibiting 2D Chain Morphology and High Reactivity in Aqueous Environment. *J. Nanopart. Res.* **2012**, *14*, 805.
(21) Cheng, W.; Tang, K.; Qi, Y.; Sheng, J.; Liu, Z. One-Step Synthesis of Superparamagnetic Monodisperse Porous Fe_3O_4 Hollow and Core-Shell Spheres. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 1799−1805.
(22) Nogués, J.; Schuller, I. K. Exchange Bias. *J. Magn. Magn. Mater.* **1999**, *192*, 203−232.
(23) Şengil, İ. A.; Özacar, M.; Türkmenler, H. Kinetic and Isotherm Studies of Cu(II) Biosorption onto Valonia Tannin Resin. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *162*, 1046−1052.
(24) Deng, S.; Bai, R.; Chen, J. P. Aminated Polyacrylonitrile Fibers for Lead and Copper Removal. *Langmuir* **2003**, *19*, 5058−5064.
(25) Chakravarty, S.; Pimple, S.; Chaturvedi, H. T.; Singh, S.; Gupta, K. K. Removal of Copper from Aqueous Solution Using Newspaper Pulp as an Adsorbent. *J. Hazard. Mater.* **2008**, *159*, 396−403.
(26) Mejias Carpio, I. E.; Machado-Santelli, G.; Kazumi Sakata, S.; Ferreira Filho, S. S.; Rodrigues, D. F. Copper Removal Using a Heavy-Metal Resistant Microbial Consortium in a Fixed-Bed Reactor. *Water Res.* **2014**, *62*, 156−166.
(27) Li, W.; Gao, S.; Wu, L.; Qiu, S.; Guo, Y.; Geng, X.; Chen, M.; Liao, S.; Zhu, C.; Gong, Y.; et al. High-Density Three-Dimension Graphene Macroscopic Objects for High-Capacity Removal of Heavy Metal Ions. *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 2125.
(28) Biesinger, M. C.; Payne, B. P.; Grosvenor, A. P.; Lau, L. W. M.; Gerson, A. R.; Smart, R. S. C. Resolving Surface Chemical States in XPS Analysis of First Row Transition Metals, Oxides and Hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni. *Appl. Surf. Sci.* **2011**, *257*, 2717−2730.

DOI: 10.1021/acssuschemeng.6b00242
ACS Sustainable Chem. Eng. 2016, 4, 2748−2753

Chemical Engineering Journal 354 (2018) 335–345

Contents lists available at ScienceDirect

Chemical Engineering Journal

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cej

Nanoarchitecture of advanced core-shell zero-valent iron particles with controlled reactivity for contaminant removal

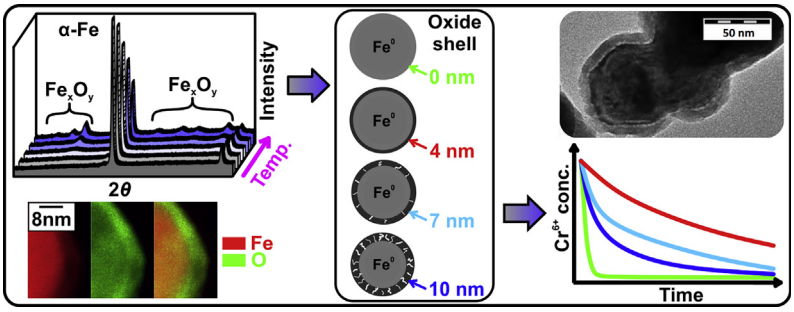
Josef Kašlík[a], Jan Kolařík[a], Jan Filip[a,*], Ivo Medřík[a], Ondřej Tomanec[a], Martin Petr[a], Ondřej Malina[a], Radek Zbořil[a], Paul G. Tratnyek[b]

[a] Regional Centre of Advanced Technologies and Materials, Palacký University, Šlechtitelů 27, 783 71 Olomouc, Czech Republic
[b] OHSU-PSU School of Public Health, Oregon Health & Science University, 3181 SW Sam Jackson Park Road, Portland, OR 97239, USA

HIGHLIGHTS

- nZVI with controlled oxide shell thickness were prepared and characterized.
- Removal of Cr(VI) and Cu(II) was measured to probe nZVI reactivity.
- Thick oxide shells had more defects, which made nZVI more reactive.
- nZVI with 7–10 nm oxide shell offer alternative to activated nZVI.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Keywords:
Nanoscale zero-valent iron
Core-shell nanoparticles
Oxide shell
Controlled reactivity
Chromium removal

ABSTRACT

The optimization of nanoscale zero-valent iron (nZVI) for groundwater remediation applications requires consideration of properties that influence its longevity and transport in porous media and reactivity with contaminants. Here, we report on the stabilization of nZVI by controlled growth of oxide shells of varying thickness and characterization of the resulting materials' structure and reactivity. Using a thermal oxidation method, nZVI was prepared with shell thickness varying between 4 and 10 nm. These nZVI materials, together with pyrophoric nZVI (without a passivating oxide coating) and two commercial nZVI materials (NANOFER STAR and NANOFER 25), were characterized in detail with respect to morphology, shell thickness, structure, magnetism, stability, and reactivity. The results show that increasing oxidation temperature results in thicker oxide coatings on the particles, but these coatings also have more fractures and other defects. The reactivity of these particles, demonstrated on Cr(VI) and Cu(II) removal, increases with increasing shell thickness, probably as a result of higher extent of defects in thicker shell. Therefore the ability to control thickness and character of the shell leads to possibility to controlling reactivity while keeping comparable content of Fe(0) in the material. These nZVI materials with 7 and 10 nm oxide shell prepared via simple solid-gas synthesis can be used as a suitable alternative to common air-stable nZVI without additional activation steps.

* Corresponding author.
E-mail addresses: josef.kaslik@upol.cz (J. Kašlík), jan.kolarik@upol.cz (J. Kolařík), jan.filip@upol.cz (J. Filip), ivo.medrik@upol.cz (I. Medřík), ondrej.tomanec@upol.cz (O. Tomanec), martin.petr@upol.cz (M. Petr), ondrej.malina@upol.cz (O. Malina), radek.zboril@upol.cz (R. Zbořil), tratnyek@ohsu.edu (P.G. Tratnyek).

https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.08.015
Received 25 May 2018; Received in revised form 27 July 2018; Accepted 3 August 2018
Available online 03 August 2018
1385-8947/ © 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Nanoscale zero valent iron (nZVI) is among the most widely studied types of nanomaterials mainly because of the interest in using nZVI for water treatment, originally with anaerobic groundwaters, but increasingly with aerobic surface and process waters [1–5]. Advantages of nZVI in these processes include easy delivery due to the small particle size, high reactivity with many contaminants resulting from its high surface area, and sustainability due to the environmental compatibility of the iron-containing reaction products. Contaminants that can be removed from water by nZVI include inorganic compounds like heavy metals, metal oxyanions, and nitrate [6–11], as well as organic compounds like halogenated aliphatics (e.g., trichloroethylene [12]), halogenated aromatics (e.g., polychlorinated dibenzodioxins [13]), nitroaromatics (e.g., trinitrotoluene [14,15]), and azo dyes (e.g., Orange I [16]). More novel contaminants that have been targeted with nZVI include chemical warfare agents [17], antibiotics [18], contrast agents [19], and viruses [20].

Despite the promise of nZVI based remediation technologies, there are disadvantages that have limited their application at the full-scale. One major issue is that nZVI in aqueous media forms agglomerates due to intrinsic magnetic and van der Waals attractive interactions [21], which decreases the availability of the particle surface area to contaminants, thereby decreasing their reactivity. To prevent their agglomeration, stabilization of nZVI particles has been achieved with various organic and/or inorganic amendments [22,23]. Another issue is the high reactivity of nZVI in air, where the unprotected material can be pyrophoric [24], and in water, where much of the nZVI's reducing equivalents can be wasted on reduction of H_2O to H_2 [25]. These issues must be overcome for storage, transportation, handling, and deployment in routine application of the nanoparticles. Two possible ways to overcome these limitations have been invented: firstly, transportation and handling of nZVI as a slurry, though this causes aging and increases the cost of nZVI [26], and secondly, surface stabilization via creation of organic or inorganic shell.

Organic coatings on nZVI, which can be activating or passivating with respect to redox reactions at particle-solution interface [23], prevent agglomeration and sedimentation of nZVI particles [27]. Biodegradable surfactants like carboxymethyl cellulose, starch, and guar gum are very popular for nZVI stabilization due to functional groups (e.g., –OH, –CO–, –COOH) [28]. For example, on-site modification of nZVI by Tween 80 and consequent full-scale application on real locality was investigated e.g., by Soukupova et al. [29].

Inorganic nZVI stabilization includes carbon based coatings (i.e., carbon and/or iron carbide shells [30]) and surface passivation (i.e., creation of oxide shell). Considering the impossibility of absolute oxygen elimination even with maximal effort to keep anoxic conditions during storage and characterization, several authors have reported oxide shells even though they intended to use pristine nZVI [9,31,32]. Whereas the thickness of the shell created by targeted passivation is typically in the range 2–5 nm [33,34], the spontaneously created shell varies significantly up to 25 nm [9,31]. The essential condition for successful passivation arising from the exothermal nature of ZVI oxidation is a sufficient limitation of oxygen in the system. According to the Cabrera-Mott theory of metal oxidation [35], thin compact shell stabilizing particles under given conditions is created without increase of temperature preventing consequent grow of the shell. Already reported ways of oxygen limitation and preparation of stable nZVI include gradual supply of oxygen from ambient atmosphere [12,24,34], or defined oxygen containing gas mixtures [36], or eventually pure oxygen gas [37] under reduced pressure. Additionally, usage of inert/pseudoinert gasses including argon, nitrogen, and carbon dioxide for nZVI stabilization has been reported [38].

Although the shell offers benefits during manipulation and storage, a lack of electron transfer through the shell decreases the reduction capability of nZVI [39]. Several methods have been proposed to disruption/elimination of the shell, thereby restoring the reactivity of nZVI. One method uses ultrasound to provide better dispersion of nanoparticles and disruption of the shell by its fracturing [40,41]. However, the implementation of ultrasound for field scale applications is impractical. The second method is based on chemical activation; i.e., disruption/elimination of the shell in water environment. The exposure of nZVI to water induces aging manifested by creation of a surface shell whose nature is driven by the presence of oxygen; i.e., anaerobic environment leads to $FeOOH/Fe(OH)_2$ shell [42], whereas aerobic to Fe_xO_y/γ-FeOOH shell [43]. The negative effect of the shell on reactivity has been studied [12,44–46], however a few authors have noted a transient increase in reactivity on the time-scale of 1–2 days [47,48]. That observation motivated our previous detailed study focused on nZVI activation process which can increase reactivity up to 5 times compared to their non-activated counterparts [49].

Although several authors have already investigated the creation of oxide shells on nZVI particles [31], to our best knowledge, no study has focused on direct in situ monitoring of the shell formation process on dry nZVI (i.e., nZVI prepared by thermally-induced solid-gas reaction) or demonstrated the ability to control the shell thickness and character via optimization of the synthesis conditions. We report on detailed characterization of nZVI materials extended with two commercial products (i.e., NANOFER STAR, and NANOFER 25) including particle size and morphology, shell thickness, structure, magnetism and stability quantification. The long-term reactivity evaluation revealed the ability to control kinetics through the shell thickness. Moreover, we investigated the positive influence of the thicker shell on the reactivity (i.e., 7 and 10 nm) driven by fractures and other defects in the shell resulting in the effect similar to nZVI activation [49]. The nZVI materials with 7–10 nm oxide shell exhibit a similar ability in pollutant removal demonstrated on Cr(VI) and Cu(II) like activated nZVI. Therefore, they offer application of air-stable nZVI without the need of time-consuming activation. The advantage of the proposed synthesis of air-stable nZVI also consists in the possibility of upscaling the procedure into industrial scale in an easy way.

2. Materials and methods

2.1. nZVI synthesis

The bare nZVI particles were prepared by thermal reduction of iron oxide powder in hydrogen gas (for details see: [17,42]), which resulted in nZVI particles similar to the commercially available product NANOFER 25 (NANO IRON s.r.o, Czech Republic). The bare nZVI particles were labelled as nZVI_0. For purpose of comparison, two commercial nZVI materials NANOFER 25, batch 655 (pyrophoric nZVI without stabilization, labelled as NF_25) and NANOFER STAR, batch 197 (air-stable nZVI, labelled as NF_STAR) from NANO IRON were utilized within this study. Additionally, for the reactivity comparison, NF_STAR activated following the procedure of nZVI activation [49] was included.

2.2. Direct investigation of oxide shell creation

Three experimental methods were used for in situ monitoring of oxide shell creation: variable temperature X-ray powder diffraction (VT-XRD), thermogravimetric analysis (TGA), and temperature programmed oxidation (TPO). All experiments were performed in the mixture of 2 mol% of oxygen in nitrogen.

The VT-XRD was performed with reaction chamber XRK 900 (Anton Paar) mounted to the X-ray diffractometer (see Section 2.5.). The two independent experiments were performed: firstly, progressive heating of the bare nZVI particles with collection of XRD patterns each 25 °C (i.e., at room temperature (RT), 50, 75, …, 250 °C) for 10 min (total increment equals to 2.35 °C/min of continuous heating), and secondly, isothermal annealing of the bare nZVI particles at 150 °C for 360 min with repetitive collection of XRD patterns each 10 min. The patterns

were captured in 2θ range from 20 to 80° (2θ resolution 0.0167°, scan speed 6°/min).

Two independent experiments were performed employing TGA (see Section 2.5.) for monitoring of oxide shell grow. Firstly, isothermal treatment of bare nZVI at RT for 600 min; and secondly, isothermal treatment of bare nZVI at 150 °C for 360 min with increment of 10 °C/min to reach required temperature.

Similarly, for the in situ monitoring of the oxide shell creation on nZVI by TPO, Autosorb TCD controller accessory was employed in conjunction with Autosorb iQ machine (Quantachrome). Two experiments were conducted, at RT and 160 °C, respectively.

2.3. Preparation of nZVI materials for detailed characterization and reactivity evaluation

Following the preliminary in situ experiments (see Section 2.2.), the "large-scale" stabilization of the nZVI particles (i.e., in terms of several grams) was performed by controlled formation of oxide shells with varied thicknesses. The targeted thickness of the shell was achieved via varied temperatures of passivation. The treatment of nZVI was performed in a laboratory furnace at temperatures (selected on the basis of a large set of preliminary experiments; data not shown): 25, 100, 115, and 150 °C (samples labelled as nZVI_4, nZVI_5, nZVI_7, and nZVI_10, respectively) for 240 min in the mixture of 2 mol% of oxygen in nitrogen.

2.4. Reactivity evaluation

The reactivity of nZVI particles was evaluated in anaerobic batch experiments using Cu(II) and Cr(VI), which were selected, in part, because their suitability as model contaminants for ZVI testing has been systematically investigated in previous work [50]. The stock solutions of Cu(II) and Cr(VI) were prepared from copper sulfate pentahydrate ($CuSO_4{\cdot}5H_2O$, p.a., Sigma-Aldrich) and potassium chromate (K_2CrO_4, p.a., Sigma-Aldrich) using deoxygenized DI water. The initial Cu(II) and Cr(VI) concentrations were 1 mg/L as Cu or Cr in final volume of 310 mL. The experiments were performed in hermetically-closed glass bottles. In the efficiency experiments, Cu(II) and Cr(VI) solutions were mixed with different amounts of nZVI ranging between ca. 60 and 300 mg (i.e., with final concentration ranging between ca. 200 and 900 mg/L), the pH was adjusted to 7 by 2% solution of hydrochloric acid, the samples were sonicated for 1 min and subsequently shaken on a rotary shaker for 24 h. In the kinetic experiments, Cu(II) and Cr(VI) solutions were mixed with 100 mg of nZVI samples (i.e., final concentration of 322 mg/L as Fe). Immediately after mixing the Cu(II) and Cr(VI) solutions with nZVI, the samples were sonicated for 1 min and the pH of the solutions was adjusted to 7 by 2% solution of hydrochloric acid. The samples were continuously shaken on a rotary shaker and measured after 1, 2, 5, 7, 10, 14, 21 days. The measured samples were filtered through 0.45 μm syringe filters. Subsequently, the residual total concentrations of Cu and Cr were determined by the atomic absorption spectroscopy with electro thermal atomization (AAS-ETA) with graphite furnace using ContrAA 600 spectrometer (Analytik Jena AG) equipped with a high-resolution Echelle double monochromator (spectral band width of 2 pm at 200 nm) and with a continuum radiation source (Xe lamp). The absorption lines used for analyses were 324.8 and 357.9 nm for Cu and Cr, respectively. Standard Cu and Cr solutions were prepared using commercial standards TraceCERT purchased from Fluka. The range of calibration curves of the standards was between 5 and 50 μg/L of Cr and Cu. The limit of detection (LOD) and the limit of quantification (LOQ) were calculated to be 1.66/1.55 μg/L (LOD) and 6.75/6.05 μg/L (LOQ) for Cr/Cu, respectively.

2.5. Characterization techniques

The XRD was measured employing X'Pert PRO MPD powder diffractometer (PANalytical). The diffractometer operates in Brag-Brentano geometry and is equipped with CoK_α radiation source, position sensitive X'Celerator detector and programmable divergence and diffracted beam antiscatter slits. The diffraction patterns were captured typically at 2θ range from 10 to 105° (2θ resolution 0.0167°, scan speed 0.31°/min) at RT. The commercially available standards SRM640 (Si) and SRM660 (LaB_6) were used for the evaluation of the line positions and experimental line broadening, respectively. Phase identification and Rietveld refinement were carried out using High Score plus software in conjunction with PDF-4 + and ICSD databases.

TGA was performed on STA 449C Jupiter (Netzsch). The thermal stability of the nZVI particles with variable thicknesses of the oxide shell was performed by continuous heating approximately 20 mg of each sample up to 500 °C (heat rate 10 °C/min) in synthetic air with flow rate of 10 mL/min.

BET specific surface area (SSA) measurements were performed on Autosorb iQ (Quantachrome) machine. For determination of SSA, BET3 method was used in the range of p/p_0 between 0 and 0.5. The pore size distribution was calculated using BJH method from desorption curve. The samples were degassed before the measurement at RT for at least 12 h to eliminate redundant water and humidity. Nitrogen was used as an adsorption gas.

High-resolution transmission electron microscopy (HR-TEM) images with elemental mapping were captured employing FEI Titan G2 60-300 microscope equipped with X-FEG electron gun, objective lens image spherical aberration corrector, and chemiSTEM EDS detector. Accelerating voltage 160 kV was used for capturing images. Additionally, routine TEM images used for determination of the shell thickness were captured on microscope JEOL JEM-2100 with point to point resolution 0.19 nm at accelerating voltage 200 kV. The particle size and the shell thickness distributions were evaluated using the ImageJ software.

^{57}Fe Mössbauer spectra of the nZVI samples were captured before and after the batch experiments in constant acceleration mode in velocity range from −10 to 10 mm/s. The spectrometer MS96 [51] was equipped with ^{57}Co(Rh) radiation source and fast scintillation detector with $YAlO_3$:Ce crystal. Mosswin software was used for data processing. The isomer shift was calibrated against α-Fe foil at RT.

The magnetic data were collected using a Quantum Design physical properties measurement system (PPMS Dynacool system) with the VSM option. The experimental data were corrected for the diamagnetism and the signal of the sample holder. The hysteresis loops were recorded at a temperature of 300 K in external magnetic fields ranging from –9 to + 9 T.

The X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements were carried out with the PHI 5000 VersaProbe II XPS system (Physical Electronics) with monochromatic AlK_α source (15 kV, 50 W) and photon energy of 1486.7 eV. The powder samples were mounted to the holder by double-sided tape. All spectra were measured in the vacuum of 1.4×10^{-7} Pa. The analyzed area on each sample was spot of 200 μm in diameter. The survey spectra were measured with pass energy of 187.850 eV and electronvolt step of 0.8 eV, while for the high resolution spectra pass energy of 23.500 eV and electronvolt step of 0.2 eV were used. Dual beam charge compensation was used for all measurements. The spectra were evaluated with the MultiPak (Ulvac - PHI) software. All binding energy (BE) values were referenced to the adventitious carbon peak C1s at 284.80 eV.

3. Results and discussion

3.1. In situ monitoring of nZVI-surface oxidation

Three complementary experimental methods were employed for detailed in situ investigation of nZVI surface oxidation. Fig. 1 represents the evolution of the diffraction patterns (VT-XRD) and the phase abundances during the oxidation of bare ZVI nanoparticles based on a

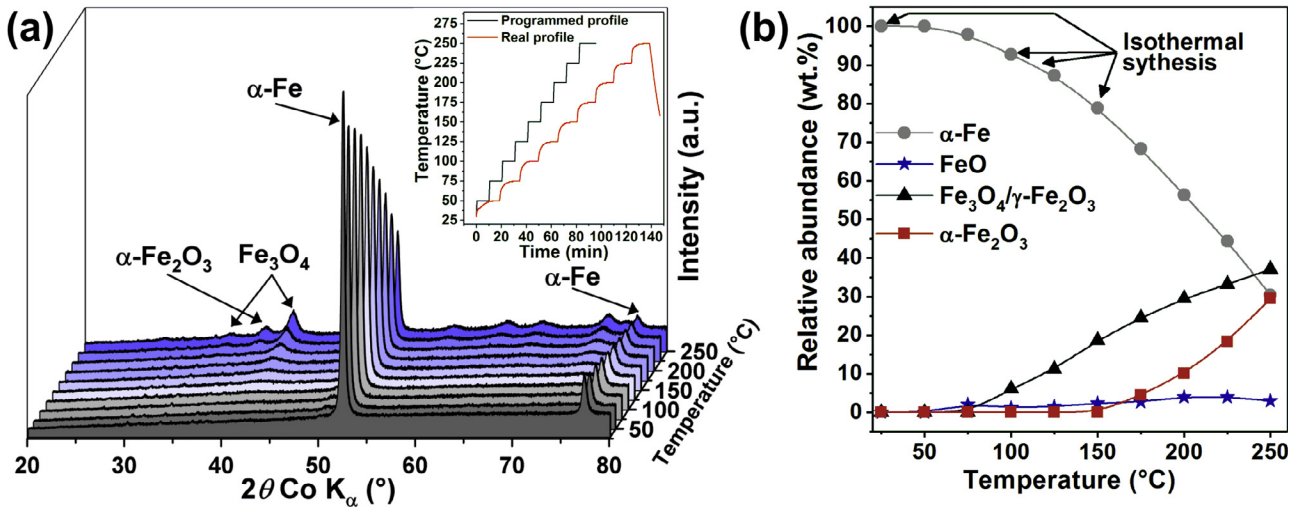


Fig. 1. (a) Evolution of X-ray diffraction patterns, and (b) relative phase abundance during oxide shell grow on nZVI particles investigated at progressive heating (according to profile inserted in the patterns evolution, (a)). Temperatures used for subsequent isothermal preparation of air-stable nZVI materials are highlighted.

progressive heating. Formation of wüstite (i.e., FeO) crystalizing in a defect fcc structure of NaCl type [52] was observed at a relatively low temperature (75 °C). Additionally, a cubic spinel structure of magnetite/maghemite phase occurs at 100 °C. Considering that the wüstite reaches equilibrium achieving 3 or 4 wt% and the amount of magnetite grows up to 37 wt% at 250 °C, we propose that the wüstite creates the interface between the ZVI cores and the magnetite shell during the nZVI ↔ magnetite transformation [53]. Moreover, at a temperature above 175 °C the nZVI oxidation to hematite occurred (Table S1). The total amount of nZVI decreased to the detriment of iron oxides from 100 to 30 wt% after heating to 250 °C.

Additionally to the progressive heating experiment, we investigated isothermal annealing of nZVI at 150 °C (Fig. 2a,b) for 360 min. The creation of the oxide shell composed of magnetite/maghemite was observed immediately; i.e., after the first 10 min of annealing. The amount of magnetite/maghemite grew to 17 wt% nearly linearly through the whole monitored period of time. No other iron oxide phases were observed in the patterns.

For deeper understanding of the oxide shell creation, which is difficult to quantify by XRD due to its nanocrystalline character, we utilized TGA. Oxidation of pristine ZVI nanoparticles to Fe_3O_4 or Fe_2O_3 is theoretically accompanied by weight increase of 38.19, and 42.97 wt% because of the incorporation of the oxygen into ZVI nanoparticles. We observed a rapid mass increment during the first few minutes of the flushing reaction volume with oxygen containing gas mixture (Fig. 2c). Although the total weight increase after 600 min was 2.5% (corresponding to 6.5 wt% of magnetite) for the RT experiment, more than 1.5% mass increment was achieved within the first 15 min. The total weight gain of 7.8% corresponding to 20.4 wt% of magnetite in the experiment at 150 °C was received during two separate temperature intervals (Fig. 2c). Although more than 5.5% of the weight increase was achieved within the first 15 min of heating the nZVI particles to the set temperature, further weight growth was gradual over the whole period. According to the Cabrera-Mott theory of oxidation of metals [35] this rapid weight increase immediately after the start of the experiment is caused by fast formation of a very thin layer of iron oxides on the surface of the particles. Subsequently, the weight gain slows as a result of limited iron diffusion through the oxide layer to the surface of the nanoparticles as demonstrated by Bardeen et al. [54], who proposed that metal ions diffuse from the nanoparticle cores to the surface instead of oxygen diffusing from the surface to the cores.

Similarly, pronounced differences in the signal intensity representing gas consumption were observed during the TPO experiments (Fig. 2d,e). The rapid increase in the signal intensity indicates the creation of the oxygen monolayer on the surface of the nanoparticles immediately after the start of both RT and 160 °C experiments [35]. The difference is in the kinetics of the oxide shell creation driven by a temperature dependent diffusion rate of iron atoms. A gradual decrease in the signal intensity from its maximum stretched to almost 150 min before reaching nearly zero value in the RT experiment, which follows the Cabrera-Mott theory of metal oxidation by exhibiting forthcoming oxygen saturation in the shell layer. Equilibrium of newly adsorbed oxygen and oxygen incorporated into iron oxide represents a fluctuating signal slightly above zero level. On the other side, during the experiment performed at 160 °C, the gas consumption rose quickly to its maximum value and remained nearly stable for 10 min. Subsequently, a rapid drop in consumed gas occurred followed by a slight decrease to zero much faster than in the RT experiment. This observed evolution is fully consistent with the above-presented TGA results supporting thus the validity of the proposed interpretation of nZVI-surface oxidation according to the Cabrera-Mott theory.

3.2. Properties of advanced air-stable ZVI nanoparticles

Although only lab scale quantities of the material was used for in situ monitored creation of oxide layer on the surface of nanoscale ZVI particles, the conditions for preparation of nZVI particles with controlled oxide shell thickness were optimized for production in the scale of dozens of grams (see Section 2.3.). Repeated experiments focused on preparation of all materials verified satisfying reproducibility (data not shown).

3.2.1. Structural, morphological and magnetic aspects

Structural and phase characterization clearly revealed the presence of bcc structure of elementary iron (i.e., zero-valent, α-Fe; Fig. 3) represented by lines belonging to 110 and 200 structural planes in all XRD patterns. Their relatively narrow shape points to good crystallinity with mean X-ray coherence length (MCL) varying between 69.6 and 55.9 nm for the materials nZVI_0 and nZVI_10, respectively (Table 1). Moreover, in conjunction with samples nZVI_4 (64.3 nm), nZVI_5 (64.8 nm), and nZVI_7 (56.7 nm), we observed the tendency of the MCL to decrease as the shell thickness increased (slight deviations from this trend are within experimental error; see Table 1). The cell parameter 0.2867 nm determined for all samples was in agreement with the reported values for α-Fe [55]. The XRD patterns of the samples with the shell contained broad diffraction lines belonging to 220 and 311 structural planes of magnetite/maghemite structure (see inset in Fig. 3), the intensity of which grew as the shell thickness increased.

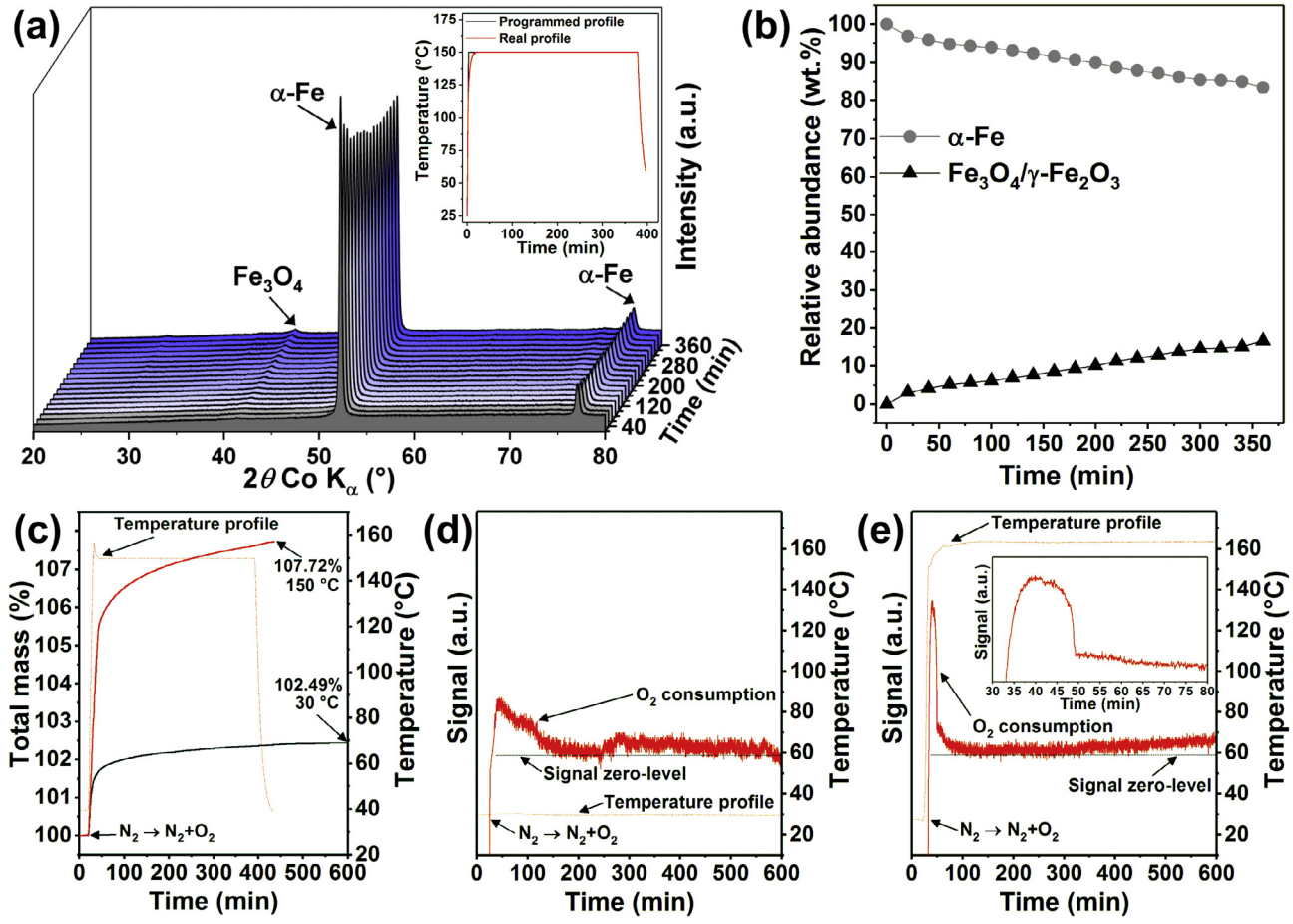


Fig. 2. Formation of oxide shell on nZVI particles investigated by (a) evolution of X-ray diffraction patterns and (b) phase abundance during isothermal annealing at 150 °C (VT-XRD), (c) TGA at 30 and 150 °C, and (d) TPO at 30 °C, and (e) 160 °C, respectively.

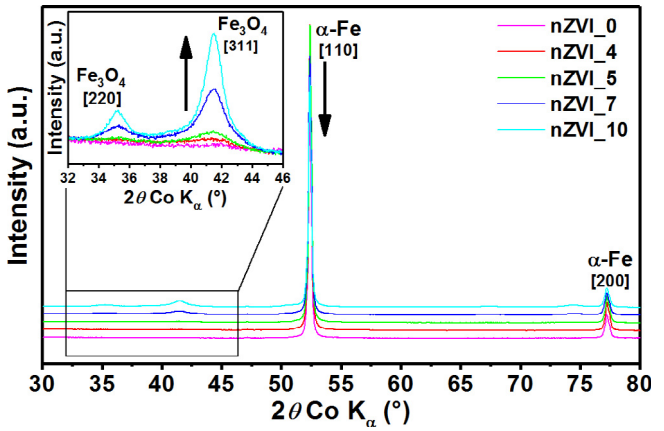


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of nZVI with controlled shell thickness with detailed view on the most intensive lines of magnetite.

Additionally, these lines were not observable for non-stabilized sample nZVI_0 because of the absence of the shell. The broadness of the magnetite/maghemite lines is a result of very low crystallinity of the shell caused by the thickness of the shell itself as well as by the surface effects. Nevertheless, the oxide crystallinity follows the trend determined by TEM; i.e., the crystallinity grows along with the increasing shell thickness from 3.3 to 9.3 nm for nZVI_4 and nZVI_10. From the phase quantification point of view, the amount of magnetite/maghemite increases with the increasing shell thickness from 2.8 to 21.3 wt% for nZVI_4 and nZVI_10, respectively (Table 1). Concerning the magnetite/maghemite identification, their isostructural character makes them hardly distinguishable by XRD. However, the cell parameters as high as 0.8351 and 0.8396 nm for maghemite and magnetite, respectively [56–58], provide an evidence of nearly stoichiometric magnetite structure in this particular case (see Table 1).

Additionally, the structural and the phase characterization of NF_STAR and NF_25 was carried out (Fig. S1a). In NF_STAR, two crystalline phases were observed; firstly, elementary (i.e., zero-valent) iron with MCL 67.1 nm, cell parameter 0.2867 nm, and relative content 91.0 wt%; and secondly magnetite. In this case, the situation was more complicated because the magnetite XRD lines had to be fitted by two structures with different crystallinity 27.7 and 3.4 nm, respectively. Considering the observation of the shell in TEM images and the calculated shell thickness (see Table 2, where the shell thickness is slightly higher than MCL of magnetite for all air stable samples), we propose that the structure with smaller crystallites represents the shell. On the other hand, the structure with larger crystallites, which is observed only in the commercial materials, including non-stabilized NF_25 (see Table 2), could represent remaining non-reduced iron oxides from manufacturing process of material. The cell parameters for both magnetite structures were close to the values reported for stoichiometric magnetite [57]. In the pattern of NF_25, three crystalline phases were identified. In addition to elementary iron and magnetite, a small amount of wüstite was observed (0.8 wt%) that presumably also originated from an incomplete reduction of iron oxides during the manufacturing process (see also [17,42]). The parameters calculated for elementary iron and magnetite were close to those previously observed: MCL 72.5 nm, cell parameter 0.2867 nm, and relative content 92.6 wt %. The MCL 27.5 nm for magnetite with abundance 6.6 wt% points to

Table 1
Structural and phase characteristics of fresh and one-year aged nZVI samples derived from Rietveld refinement of XRD patterns.

Sample	Fresh materials					Materials aged for 1 year				
	α-Fe		Fe_3O_4			α-Fe		Fe_3O_4		
	(wt.%)	MCL* (nm)	(wt.%)	MCL (nm)	a (nm)	(wt.%)	MCL* (nm)	(wt.%)	MCL (nm)	a (nm)
NF_25**	92.6	71.5	6.6	27.5	0.8396					
nZVI_0	100.0	69.6	—	—	—					
nZVI_4	97.2	64.3	2.8	3.3	0.8413	94.2	67.6	5.8	3.2	0.8410
nZVI_5	96.0	64.8	4.0	3.5	0.8411	94.4	67.6	5.6	3.5	0.8390
nZVI_7	87.2	56.7	12.8	5.7	0.8389	84.8	60.2	15.2	6.0	0.8390
nZVI_10	78.7	55.9	21.3	9.3	0.8390	76.2	56.1	23.8	9.5	0.8389
NF_STAR	91.0	67.1	6.1	3.4	0.8388	89.4	67.5	7.2	3.4	0.8388
			2.9	27.7	0.8410			3.4	27.7	0.8408

* Standard deviation of MCL calculated for α-Fe is 0.5 nm.
** Sample NF_25 contains additional 0.8 wt% of wüstite.

non-reduced iron oxides from manufacturing process.

A typical TEM image of nZVI (Fig. S2) contains a cluster of aggregated nanoparticles. The separate particles are nearly spherical in shape, but some of them are obviously firmly fused together. Ribas et al. [49] suggested creation of aggregates via intergrowth of individual particles through the passivation shell. Mean particle size 72.8 ± 1.1 nm calculated using log-normal distribution function (Fig. S2) was determined from samples nZVI_4 and nZVI_5 considering good statistical quality and similar preparation conditions and the shell thickness for both samples (temperature used for preparation of bare nZVI is much higher than that used for passivation). Within the values, the cores as well as the shells were included.

The ability to control the shell thickness was achieved by optimizing the preparation conditions (mainly temperature and gas) out of which the most crucial was the limitation of oxygen in the system. This prevented uncontrolled oxidation and resulted in the possibility of controlling the shell thickness, and additionally in a relatively narrow distribution of the shell (Fig. 4). While the distribution is very narrow for sample nZVI_4 (shell thickness between 2.0 and 5.4 nm), it becomes slightly broader for the thicker layers (between 6.8 and 14.6 nm for sample nZVI_10). However, the distribution is still narrow compared to previously reported interval 1 to 25 nm [9,38]. The mean values of shell thicknesses are 4.0, 4.9, 7.3, and 9.9 nm for samples nZVI_4, nZVI_5, nZVI_7, and nZVI_10 (Table 2). Moreover, the character of the shell changes alongside the shell thickness. In samples nZVI_4 and nZVI_5, and additionally NF_STAR, the shell covers homogeneously the whole particle without any observed fractures or disruptions, which is in agreement with the previous studies dealing with thin shell [9]. HR-TEM image with detailed elemental mapping of sample nZVI_4 (Fig. 5) confirmed that observation. However, the areas with disrupted compactness of the shell are typical for nZVI_7 sample and are far more frequent in the nZVI_10 sample. Moreover, HR-TEM revealed fractures and disruptions of the shell in nZVI_10 sample analogous to activated nZVI [49]. The elemental mapping proved that the cores contain mostly metallic iron whereas the shells iron and oxygen in any form of iron oxides. However, changes in stoichiometry of oxygen and iron in the shell pointing to location of wüstite were not observed [34]. Moreover, the relatively sharp interface between the cores and the shells points to a very thin and therefore poorly crystalline Fe-Fe_xO_y transition layer.

The character of the shell also affects the specific surface area and the porosity. Although nZVI materials can typically reach SSA 40 or 50 m^2/g when synthesized via borohydride method [38], the SSA of nZVI prepared by thermal reduction is lower [11]. The prepared stable materials exhibit SSA in the range between 18.4 and 24.4 m^2/g where the SSA increases as the shell thickness does (Table 2) because of the porosity of the shell. This confirms that both the pore size distribution (Fig. S3) and the derived pore surface area (Table 2) increase almost simultaneously with the SSA of the materials.

Another important characteristic of nZVI is its magnetic properties [59,60]. Typical values of saturation magnetization (M_s) for ZVI and magnetite in bulk form at room temperature are 215–220 and 90–100 emu/g [61,62], respectively. Therefore, we expect decreasing in M_s with increasing shell thickness. Additionally, considering the nanoparticulate character of the samples and its reducing effect on M_s in general, we expect lowered M_s compared to their bulk counterparts [63]. The highest M_s (201.9 emu/g) was observed for sample nZVI_0 as expected (Table 2, Fig. S4). The samples nZVI_4 and nZVI_5 exhibited close values of M_s 186.9 and 188.1 emu/g. We suggest that the higher value for sample nZVI_5 is caused by better ordering of the shell. However, the lowest M_s of the prepared samples (160.2 emu/g) was observed for nZVI_10 as a result of the high magnetite content. Overall, the trend is for decreasing M_s with increasing shell thickness. In the commercial samples

Table 2
Properties of nZVI samples derived from TEM (shell thickness), BET SSA (SSA and Pore SA), PPMS (saturation magnetization – M_s), Mössbauer spectroscopy (relative spectral areas of all subspectra; see the text for the interpretation of particular spectral components S, D and G), and TGA (calculated content of α-Fe and Fe_3O_4, and threshold temperature of stability).

Sample	TEM	BET SSA		PPMS	MS					TGA		
	Shell	SSA	Pore SA	M_s	$S1_{RA}$	$S2_{RA}$	$S3_{RA}$	$D1_{RA}$	$G1_{RA}$	α-Fe	Fe_3O_4	Stab.
	(nm)	(m^2/g)		(emu/g)	(%)					(wt%)		(°C)
NF_25	—	—	—	189.4	80	2	3	1	14	—	—	—
nZVI_0	—	—	—	201.9	89	—	—	1	10	—	—	—
nZVI_4	4.0	18.4	11.9	186.9	81	—	—	—	19	80.1	19.9	120
nZVI_5	4.9	18.8	13.7	188.1	79	—	—	3	18	79.9	20.1	120
nZVI_7	7.3	23.3	16.6	168.2	69	2	3	—	26	69.8	30.2	160
nZVI_10	9.9	24.4	18.1	160.2	61	4	6	—	29	61.6	38.4	180
NF_STAR	4.8	18.5	13.6	175.5	76	1	2	2	19	74.9	25.1	120

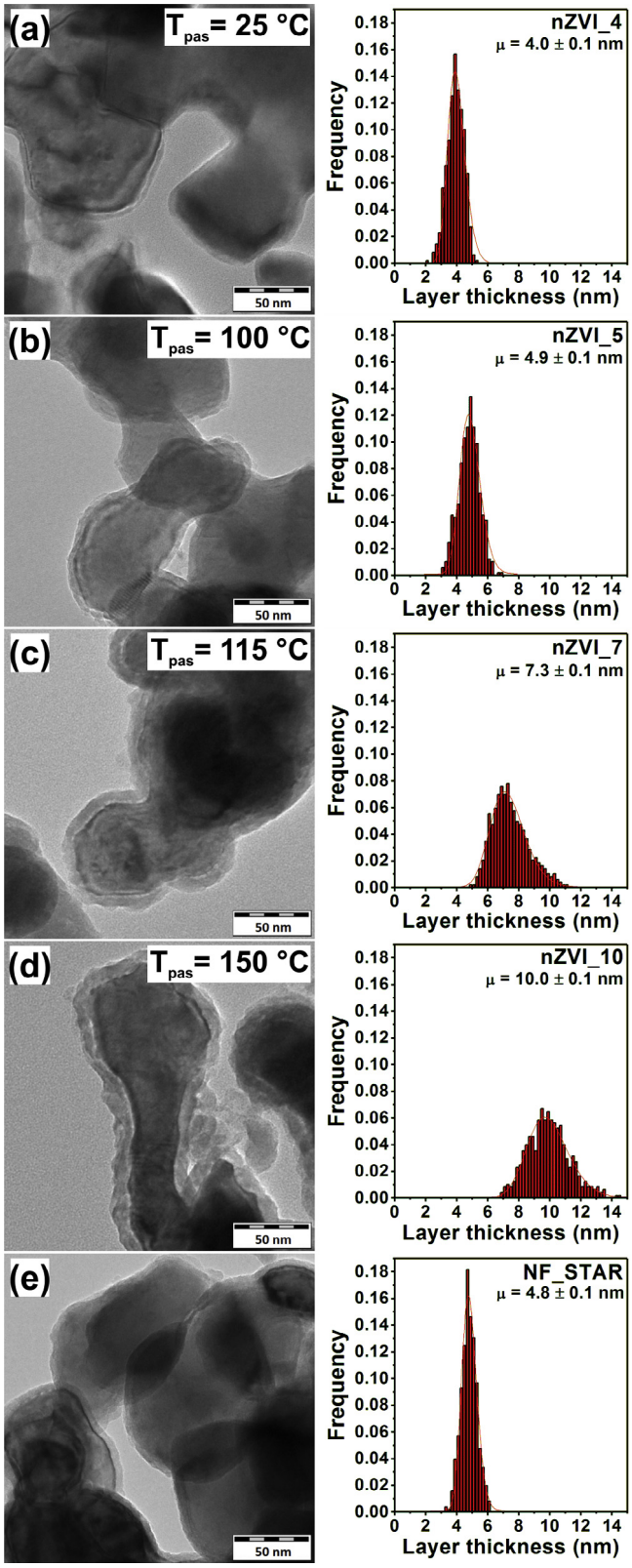


Fig. 4. Representative TEM images of prepared nZVI particles with (a) 4, (b) 5, (c) 7, and (d) 10 nm thick oxide shell and (e) particles of commercial NF_STAR with calculated shell thickness distribution. The specific temperatures of preparation are also shown.

the M_s values decreased to 189.4 and 175.5 emu/g for NF_25 and NF_STAR, respectively, this resulted from the content of non-reduced magnetite and wüstite from manufacturing process (see above; [17,42]).

In RT Mössbauer spectra of all samples (Fig. S5), sextet S1 with hyperfine parameters δ = 0.00 mm/s and B_{fh} close to 33.0 T (Table 2, and Table S2) representing α-Fe was observed as a major component [17]. Its amount decreased with increasing shell thickness from 89 at.% to 61 at.% for nZVI_0 and nZVI_10 samples, respectively. The relaxing component (G1) representing magnetically non-ordered Fe in the shell and in the interface between shells and cores was another significant component observed in all spectra. Although its isomer shift points that majority of iron is in Fe^{3+} state, Fe^{2+} and Fe^0 may also contribute to this subspectrum. The relative spectral area of the relaxing component increased from 10% for nZVI_0 to 29% for nZVI_10 with increasing shell thickness. In the samples with 7 and 10-nm-thick oxide shell, sextets S2 and S3 were additionally observed (for hyperfine parameters see Table S2), which can be ascribed to tetrahedral (T-sites) and octahedral (O-sites) sites of iron in magnetite [61]. With respect to the shell thickness and the structural defects resulting in distorted and non-equivalent neighbourhood of iron atoms, the non-zero quadrupole splitting and the lowered hyperfine magnetic field compared to its bulk counterparts are correct. The spectral area for S2 and S3 together is 5% for sample nZVI_7 and 10% for nZVI_10. In samples nZVI_0 and nZVI_5, doublet D1 with isomer shift close to 0.3 mm/s and quadrupole splitting close to 0.9 mm/s representing magnetically non-ordered Fe^{3+} was observed. Its relative spectral area is 3% at the most. In the case of commercial samples NF_25 and NF_STAR, the content of α-Fe is slightly lower compared to samples nZVI_0, nZVI_4 and nZVI_5, which is due to the presence of the magnetite represented by sextets S2 and S3. The hyperfine parameters of sextets S2 and S3 correspond with the parameters reported for magnetite [52] in the case of the commercial samples, but not in the case of the samples with 7 and 10-nm-thick shell layer. This observation supports the assumption that commercial materials contain non-reduced magnetite resulting from manufacturing process. In both samples also the doublet D1 representing Fe^{3+} with a relative area of 2% at the most was observed.

3.2.2. *Thermal and long-term stability*

Thermal stability of the air-stable materials was investigated employing TGA. Theoretical weight gain related to oxidation of Fe and Fe_3O_4 to Fe_2O_3 mentioned in Section 3.1. was used for the calculation of metallic iron content. For this purpose, the assumption that the particles contain only metallic iron and magnetite has to be taken into account. The weight gain varied in the range between 35.1% for sample nZVI_4 and 27.8% for nZVI_10 (Fig. 6, Table 2) which corresponds to 80.1 and 61.6 wt% of metallic iron, respectively. The smaller weight gain (i.e., 33.1%) observed for NF_STAR supports the idea of residual iron oxides from manufacturing process. Generally, the content of metallic iron is about 15 wt% lower compared to XRD independently on the sample. We propose that such discrepancy originates in the surface layers formed by non-crystalline oxides, which are therefore not detectable by XRD. In addition to phase composition, we estimated the temperature of material stability; i.e., the temperature at which the oxidation of ZVI to any form of iron oxides starts. Depending on the shell thickness, the temperature varied from 120 °C for materials with a thin shell (i.e., nZVI_4, nZVI_5, and NF_STAR) to 180 °C for nZVI with a thick shell (nZVI_10).

The other important aspect of ZVI materials is their long-term stability in air. From the structural and the phase composition point of view (Table 1), the characteristics of one-year aged materials are nearly identical to their fresh counterparts. Contrary to Kim et al. [64], no wüstite was observed in the diffraction patterns of aged prepared and commercial air-stable samples (Fig. S1b). Independently of the shell thickness, the materials contained in maximum about 3 wt% less of α-Fe to the detriment of magnetite, which points to preservation of their applicability for the monitored period of time. Moreover, the observed MCL of α-Fe and magnetite were almost unchanged for all aged samples (Table 1), leading to the assumption that the cores keep their size as well as the shells keep their thickness.

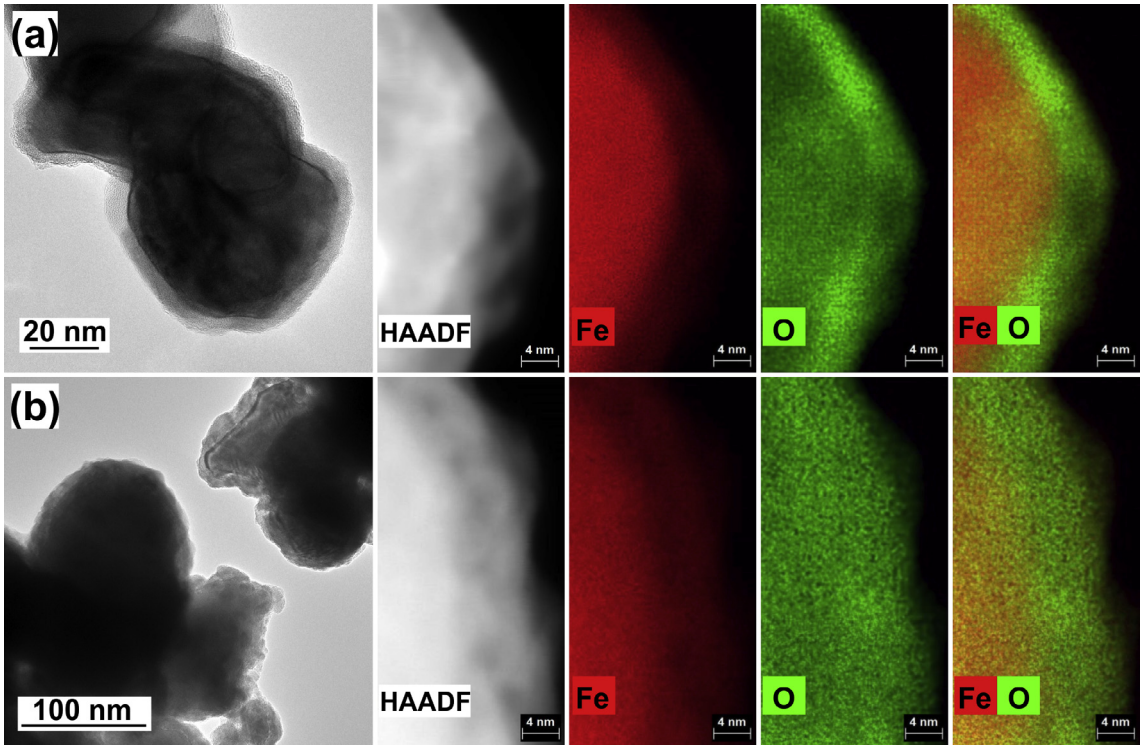


Fig. 5. HR-TEM images and elemental mapping of Fe and O showing (a) 4 and (b) 10 nm oxide shell on the surface of the particles in samples nZVI_4 and nZVI_10, respectively.

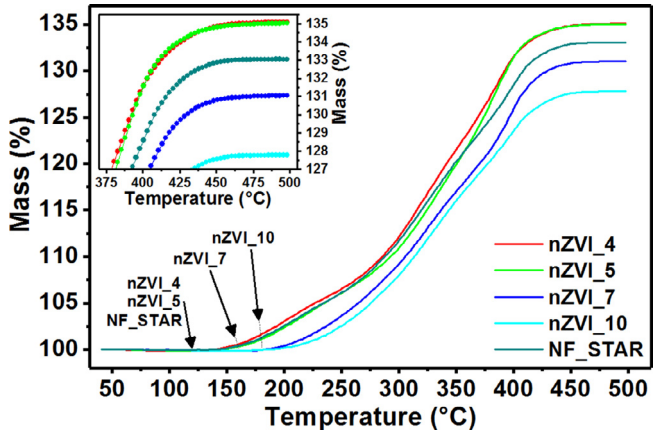


Fig. 6. TGA curves of nZVI materials with different shell thickness enriched with NF_STAR heated under oxygen conditions.

3.3. Reactivity evaluation

While many contaminants can be degraded or sequestered by ZVI, a few are particularly attractive for preliminary reactivity assays. Two such probe compounds are Cu(II) and Cr(VI), both of which are readily reduced and sequestered by ZVI, resulting in the disappearance of the parent compounds from solution that is easily and unambiguously monitored. The mechanisms, kinetics, and practical utility of these reactions have been studied extensively in previous works (e.g., [65]), and their representativeness when used as reactivity assays has been systematically evaluated [50]. In the latter study, it was shown that Cu (II) and Cr(VI) were removed very fast and moderately fast, respectively (compared with a wide range of contaminants); the rates of Cu(II) sequestration correlated surprisingly well with the rates of TCE reduction (considering that the two reactions are fundamentally different in many ways); and the rates of Cr(VI) sequestration were greatest with impure ZVI that was coated with significant iron oxide (in contrast to non-oxyanion contaminants, which are generally are more rapidly reduced by ZVI that is more pure Fe(0)).

The results of reactivity assay experiments performed on the nZVIs included in this study are shown in Fig. 7 for Cr(VI) and Fig. S6 for Cu (II). The kinetic experiments (Fig. 7a and Fig. S6a) involved measuring contaminant concentration vs. time, all starting with 332 mg/L of nZVI, which falls in the range of nZVI concentrations used in prior lab studies [66–68]. The capacity experiments (Fig. 7b and Fig. S6b) involved measuring contaminant concentration vs. dose of nZVI, all with 24 h of contact time, which was chosen mainly as a typical and convenient exposure time for laboratory-based reactivity assays. The time series data in the kinetics experiments and the dose series data in the capacity experiments exhibit a variety of complications that make them unsuitable for fitting to a comprehensive model, and even the method of fitting initial rates, which is often used for these reactions [50,65], could not be applied reliably to these data. However, there are qualitative trends in the data that are clear and consistent and with significant implications for the design of nZVI with optimal properties for water treatment.

The kinetic data for Cr(VI) can be divided into four groups: the fastest removal was by nZVI without protective oxide (nZVI_0 and NF_25), the slowest removal was by nZVI with thin oxide layers (nZVI_4, nZVI_5); and intermediate removal rates were obtained with nZVI that has thick oxide coatings (nZVI_7, nZVI_10). Intermediate kinetics of Cr(VI) removal were also produced by two NF_STAR samples (NF_STAR and NF_STAR activated). The overall and most significant implication of these results is that air-stable nZVI prepared with a thick oxide coating can still have high reactivity toward contaminants, presumably because of the high prevalence of defects in the oxide layer, as evidenced by the material characterization data presented above. In contrast, nZVI with thin oxide coatings can be relatively unreactive with contaminants because the oxide layer tends to be more compact and free of defects.

The capacity data for Cr(VI), in Fig. 7b, shows that the same overall

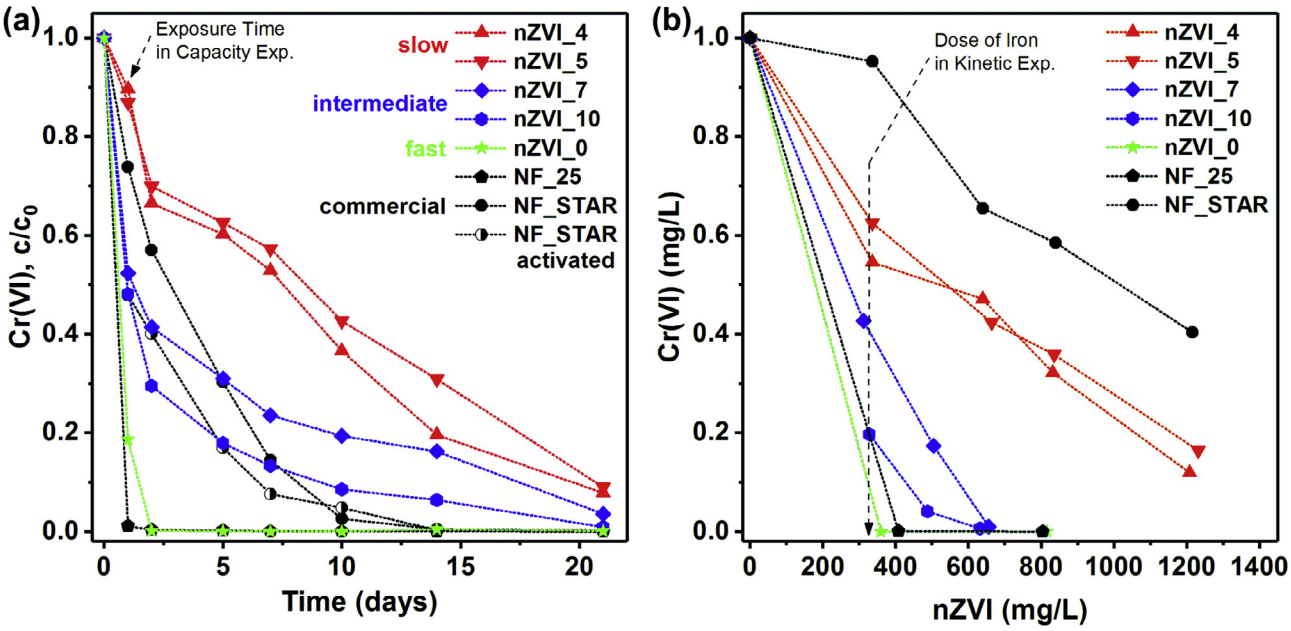


Fig. 7. Removal of Cr(VI) by nZVI in well mixed anaerobic batch reactors: (a) vs. time with 322 mg/L of each nZVI and (b) vs. dose of each nZVI with 24 hr of exposure time. All experiments were done in unbuffered DI water with initial pH adjusted to 7.0. The nominal initial concentration of Cr(VI) was used for c_0.

trend seen in the kinetic data applies at lower doses of nZVI (i.e., nZVI with thin oxide coatings are least reactive, while nZVI with thick oxide coatings can be as reactive with contaminants as oxide-free nZVI). One notable difference is that the capacity data for NF_STAR is lower relative to NF_25 and the other nZVIs when compared to the trend in the kinetic data (cf. Fig. 7a). This is likely due to the short exposure time of the capacity experiments (24 h), as it has been noted previously that NF_STAR needs an activation period of 24–48 h to achieve full reactivity [49].

The products of Cr(VI) removal by the nZVI samples were verified by surface and structural characterization of the solids collected by filtration after 7-days of reaction. XPS measurements indicated that 100% of Cr(VI) adsorbed to nZVI particles was reduced to Cr(III) in all samples (Fig. S7), and Mössbauer spectroscopy showed that nZVI was partly oxidized to Fe(III) containing phases during the reaction (Fig. S8). However, fitting the Mössbauer spectra gave hyperfine parameters for α-Fe (Table S3) that generally did not change significantly over the course of the reaction. Only the spectral area meaning that the total content of ZVI in the materials was reduced by 10% (in the case of NF_25 by 20%) to the detriment of relaxing component representing mostly Fe(III). Considering these results, reduction of Cr(VI) to Cr(III) was confirmed for all tested materials, and additionally, with different absorption efficiency of Cr(VI) removal.

4. Conclusion

Air stability and high reactivity are the two key points of nZVI materials. We introduced a simple way of nZVI passivation by creation of oxide shell with controlled thickness. The preparation conditions control the shell thickness as well as its character, which significantly influences the kinetic rates of materials demonstrated towards Cr(VI) removal. Therefore, the ability to control the shell characteristic provides the ability to control nZVI reactivity. The appropriate choice of synthesis conditions leads to preparation of air-stable nZVI materials with reactivity comparable to activated NF_STAR without the necessary activation step. Such nZVI material exhibits long term air stability for one year without loss of Fe^0 making the handling and storage easier while keeping its immediate high reactivity without need of activation.

Acknowledgement

The authors gratefully acknowledge the support by the Technology Agency of the Czech Republic “Competence Centres” (TE01020218), the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic (projects no. LO1305 and CZ.02.1.01/0.0/0.0/16_019/0000754 of the Operational Programme Research, Development and Education - European Regional Development Fund), and the internal IGA grant of Palacký University (IGA_PrF_2018_015). The authors also thank to Dr. J. Ugolotti and Mgr. Z. Marušák for TGA measurements, doc. J. Pechoušek and Mgr. T. Opletal for BET-TPO and BET surface area and porosity measurements, and Mgr. Jana Stráská for measurement of TEM images.

5. Author Contributions

The manuscript was written through contributions of all authors. All authors have given approval to the final version of the manuscript.

Declarations of interest.

None.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.08.015.

References

[1] N.C. Mueller, J. Braun, J. Bruns, M. Černík, P. Rissing, D. Rickerby, B. Nowack, Application of nanoscale zero valent iron (NZVI) for groundwater remediation in Europe, Environ. Sci. Pollut. Res. 19 (2012) 550–558.
[2] W.X. Zhang, Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview, J. Nanopart. Res. 5 (2003) 323–332.
[3] R. Mukherjee, R. Kumar, A. Sinha, Y. Lama, A.K. Saha, A review on synthesis, characterization, and applications of nano zero valent iron (nZVI) for environmental remediation, Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 46 (2016) 443–466.
[4] K.D. Grieger, A. Fjordbøge, N.B. Hartmann, E. Eriksson, P.L. Bjerg, A. Baun, Environmental benefits and risks of zero-valent iron nanoparticles (nZVI) for *in situ* remediation: risk mitigation or trade-off? J. Contam. Hydrol. 118 (2010) 165–183.
[5] R.A. Crane, T.B. Scott, Nanoscale zero-valent iron: future prospects for an emerging water treatment technology, J. Hazard. Mater. 211–212 (2012) 112–125.
[6] Y. Zou, X. Wang, A. Khan, P. Wang, Y. Liu, A. Alsaedi, T. Hayat, X. Wang,

Environmental remediation and application of nanoscale zero-valent iron and its composites for the removal of heavy metal ions: a review, Environ. Sci. Technol. 50 (2016) 7290–7304.
[7] M. Habuda-Stanić, M. Nujić, Arsenic removal by nanoparticles: a review, Environ. Sci. Pollut. Res. 22 (2015) 8094–8123.
[8] F. Fu, D.D. Dionysiou, H. Liu, The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: a review, J. Hazard. Mater. 267 (2014) 194–205.
[9] W. Yan, A.A. Herzing, C.J. Kiely, W.X. Zhang, Nanoscale zero-valent iron (nZVI): aspects of the core-shell structure and reactions with inorganic species in water, J. Contam. Hydrol. 118 (2010) 96–104.
[10] R. Singh, V. Misra, R.P. Singh, Removal of hexavalent chromium from contaminated ground water using zero-valent iron nanoparticles, Environ. Monit. Assess. 184 (2012) 3643–3651.
[11] S. Klimkova, M. Cernik, L. Lacinova, J. Filip, D. Jancik, R. Zboril, Zero-valent iron nanoparticles in treatment of acid mine water from *in situ* uranium leaching, Chemosphere 82 (2011) 1178–1184.
[12] Y. Liu, S.A. Majetich, R.D. Tilton, D.S. Sholl, G.V. Lowry, TCE dechlorination rates, pathways, and efficiency of nanoscale iron particles with different properties, Environ. Sci. Technol. 39 (2005) 1338–1345.
[13] J.H. Kim, P.G. Tratnyek, Y.S. Chang, Rapid dechlorination of polychlorinated dibenzo-p-dioxins by bimetallic and nanosized zerovalent iron, Environ. Sci. Technol. 42 (2008) 4106–4112.
[14] J.Z. Bandstra, R. Miehr, R.L. Johnson, P.G. Tratnyek, Reduction of 2,4,6-trinitrotoluene by iron metal: Kinetic controls on product distributions in batch experiments, Environ. Sci. Technol. 39 (2005) 230–238.
[15] X. Zhang, Y.M. Lin, X.Q. Shan, Z.L. Chen, Degradation of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) from explosive wastewater using nanoscale zero-valent iron, Chem. Eng. J. 158 (2010) 566–570.
[16] C. Xu, B. Zhang, Y. Wang, Q. Shao, W. Zhou, D. Fan, J.Z. Bandstra, Z. Shi, P.G. Tratnyek, Effects of sulfidation, magnetization, and oxygenation on azo dye reduction by zerovalent iron, Environ. Sci. Technol. 50 (2016) 11879–11887.
[17] R. Zboril, M. Andrle, F. Oplustil, L. Machala, J. Tucek, J. Filip, Z. Marusak, V.K. Sharma, Treatment of chemical warfare agents by zero-valent iron nanoparticles and ferrate(VI)/(III) composite, J. Hazard. Mater. 211–212 (2012) 126–130.
[18] Z. Fang, J. Chen, X. Qiu, X. Qiu, W. Cheng, L. Zhu, Effective removal of antibiotic metronidazole from water by nanoscale zero-valent iron particles, Desalination 268 (2011) 60–67.
[19] M. Stieber, A. Putschew, M. Jekel, Treatment of pharmaceuticals and diagnostic agents using zero-valent iron – kinetic studies and assessment of transformation products assay, Environ. Sci. Technol. 45 (2011) 4944–4950.
[20] R. Cheng, G. Li, L. Shi, X. Xue, M. Kang, X. Zheng, The mechanism for bacteriophage f2 removal by nanoscale zero-valent iron, Water Res. 105 (2016) 429–435.
[21] T. Phenrat, N. Saleh, K. Sirk, R.D. Tilton, G.V. Lowry, Aggregation and sedimentation of aqueous nanoscale zerovalent iron dispersions, Environ. Sci. Technol. 41 (2007) 284–290.
[22] J. Adusei-Gyamfi, V. Acha, Carriers for nano zerovalent iron (nZVI): Synthesis, application and efficiency, RSC Adv. 6 (2016) 91025–91044.
[23] P.G. Tratnyek, A.J. Salter-Blanc, J.T. Nurmi, J.E. Amonette, J. Liu, C. Wang, A. Dohnalkova, D.R. Baer, Reactivity of zerovalent metals in aquatic media: Effects of organic surface coatings, in: P.G. Tratnyek, T.J. Grundl, S.B. Haderlein (Eds.), Aquatic redox chemistry, American Chemical Society, Washington, DC, 2011, pp. 381–406.
[24] K. Sohn, S.W. Kang, S. Ahn, M. Woo, S.K. Yang, Fe(0) nanoparticles for nitrate reduction: stability, reactivity, and transformation, Environ. Sci. Technol. 40 (2006) 5514–5519.
[25] D. Fan, G.O. Johnson, P.G. Tratnyek, R.L. Johnson, Sulfidation of nano zerovalent iron (nZVI) for improved selectivity during in-situ chemical reduction (ISCR), Environ. Sci. Technol. 50 (2016) 9558–9565.
[26] Y. Liu, G.V. Lowry, Effect of particle age (Fe^0 content) and solution pH on NZVI reactivity: H_2 evolution and TCE dechlorination, Environ. Sci. Technol. 40 (2006) 6085–6090.
[27] X. Zhao, W. Liu, Z. Cai, B. Han, T. Qian, D. Zhao, An overview of preparation and applications of stabilized zero-valent iron nanoparticles for soil and groundwater remediation, Water Res. 100 (2016) 245–266.
[28] Q. Wang, H. Qian, Y. Yang, Z. Zhang, C. Naman, X. Xu, Reduction of hexavalent chromium by carboxymethyl cellulose-stabilized zero-valent iron nanoparticles, J. Contam. Hydrol. 114 (2010) 35–42.
[29] J. Soukupova, R. Zboril, I. Medrik, J. Filip, K. Safarova, R. Ledl, M. Mashlan, J. Nosek, M. Cernik, Highly concentrated, reactive and stable dispersion of zero-valent iron nanoparticles: direct surface modification and site application, Chem. Eng. J. 262 (2015) 813–822.
[30] O. Schneeweiss, R. Zbořil, B. David, M. Heřmánek, M. Mashlan, Solid-state synthesis of α-Fe and iron carbide nanoparticles by thermal treatment of amorphous Fe_2O_3, Hyperfine Interact. 189 (2009) 167–173.
[31] J.E. Martin, A.A. Herzing, W. Yan, X.Q. Li, B.E. Koel, C.J. Kiely, W.X. Zhang, Determination of the oxide layer thickness in core-shell zerovalent iron nanoparticles, Langmuir 24 (2008) 4329–4334.
[32] R.A. Crane, M. Dickinson, T.B. Scott, Nanoscale zero-valent iron particles for the remediation of plutonium and uranium contaminated solutions, Chem. Eng. J. 262 (2015) 319–325.
[33] L.T. Kuhn, A. Bojesen, L. Timmermann, M.M. Nielsen, S. Mørup, Structural and magnetic properties of core-shell iron-iron oxide nanoparticles, J. Phys.-Condens. Matter. 14 (2002) 13551–13567.
[34] J. Filip, R. Zboril, O. Schneeweiss, J. Zeman, M. Cernik, P. Kvapil, M. Otyepka, Environmental applications of chemically pure natural ferrihydrite, Environ. Sci. Technol. 41 (2007) 4367–4374.
[35] N. Cabrera, N.F. Mott, Theory of the oxidation of metals, Rep. Prog. Phys. 12 (1948) 163–184.
[36] E. Bonetti, L. Savini, A. Deriu, G. Albanese, J. Moya, X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy of the core/shell iron/iron oxide system, J. Magn. Magn. Mater. 262 (2003) 132–135.
[37] L. Signorini, L. Pasquini, L. Savini, R. Carboni, F. Boscherini, E. Bonetti, A. Giglia, M. Pedio, N. Mahne, S. Nannarone, Size-dependent oxidation in iron/iron oxide core-shell nanoparticles, Phys. Rev. B 68 (2003) 195423.
[38] Q. Wang, S. Lee, H. Choi, Aging study on the structure of Fe^0-nanoparticles: Stabilization, characterization, and reactivity, J. Phys. Chem. C 114 (2010) 2027–2033.
[39] M.M. Scherer, B.A. Balko, P.G. Tratnyek, The role of oxides in reduction reactions at the metal-water interface, in: D.L. Sparks, T.J. Grundl (Eds.), Mineral-water interfacial reactions, American Chemical Society, Washington, DC, 1999, pp. 301–322.
[40] X. Zhou, B. Lv, Z. Zhou, W. Li, G. Jing, Evaluation of highly active nanoscale zero-valent iron coupled with ultrasound for chromium(VI) removal, Chem. Eng. J. 281 (2015) 155–163.
[41] B. Ileri, O. Ayyildiz, O. Apaydin, Ultrasound-assisted activation of zero-valent magnesium for nitrate denitrification: identification of reaction by-products and pathways, J. Hazard. Mater. 292 (2015) 1–8.
[42] J. Filip, F. Karlický, Z. Marušák, P. Lazar, M. Černík, M. Otyepka, R. Zbořil, Anaerobic reaction of nanoscale zerovalent iron with water: mechanism and kinetics, J. Phys. Chem. C 118 (2014) 13817–13825.
[43] A. Liu, J. Liu, J. Han, W.X. Zhang, Evolution of nanoscale zero-valent iron (nZVI) in water: microscopic and spectroscopic evidence on the formation of nano- and micro-structured iron oxides, J. Hazard. Mater. 322 (2017) 129–135.
[44] H.S. Kim, T. Kim, J.Y. Ahn, K.Y. Hwang, J.Y. Park, T.T. Lim, I. Hwang, Aging characteristics and reactivity of two types of nanoscale zero-valent iron particles (Fe^{BH} and Fe^{H2}) in nitrate reduction, Chem. Eng. J. 197 (2012) 16–23.
[45] H. Woo, J. Park, S. Lee, S. Lee, Effects of washing solution and drying condition on reactivity of nano-scale zero valent irons (nZVIs) synthesized by borohydride reduction, Chemosphere 97 (2014) 146–152.
[46] Y. Liu, H. Choi, D. Dionysiou, G.V. Lowry, Trichloroethene hydrodechlorination in water by highly disordered monometallic nanoiron, Chem. Mater. 17 (2005) 5315–5322.
[47] V. Sarathy, P.G. Tratnyek, J.T. Nurmi, D.R. Baer, J.E. Amonette, C.L. Chun, R.L. Penn, E.J. Reardon, Aging of iron nanoparticles in aqueous solution: effects on structure and reactivity, J. Phys. Chem. C 112 (2008) 2286–2293.
[48] Y. Xie, D.M. Cwiertny, Influence of anionic cosolutes and pH on nanoscale zerovalent iron longevity: time scales and mechanisms of reactivity loss toward 1,1,1,2-tetrachloroethane and Cr(VI), Environ. Sci. Technol. 46 (2012) 8365–8373.
[49] D. Ribas, M. Černík, J.A. Benito, J. Filip, V. Marti, Activation process of air stable nanoscale zero-valent iron particles, Chem. Eng. J. 320 (2017) 290–299.
[50] R. Miehr, P.G. Tratnyek, J.Z. Bandstra, M.M. Scherer, M.J. Alowitz, E.J. Bylaska, Diversity of contaminant reduction reactions by zerovalent iron: Role of the reductate, Environ. Sci. Technol. 38 (2004) 139–147.
[51] J. Pechoušek, D. Jančík, J. Frydrych, J. Navařík, P. Novák, Setup of Mössbauer spectrometers at RCPTM, in: J. Tuček, L. Machala (Eds.), Mössbauer Spectroscopy in Materials Science – 2012, American Institute of Physics, Melville, 2012, pp. 186–193.
[52] R.M. Cornell, U. Schwertmann, The iron oxides: Structure, properties, reactions, occurrences and uses, second ed., WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2003.
[53] W.K. Jozwiak, E. Kaczmarek, T.P. Maniecki, W. Ignaczak, W. Maniukiewicz, Reduction behavior of iron oxides in hydrogen and carbon monoxide atmospheres, Appl. Catal. A-Gen. 326 (2007) 17–27.
[54] J. Bardeen, W.H. Brattain, W. Shockley, Investigation of oxidation of copper by use of radioactive Cu tracer, J. Chem. Phys. 14 (1946) 714–721.
[55] O. Crisan, A.D. Crisan, Phase transformation and exchange bias effects in mechanically alloyed Fe/magnetite powders, J. Alloy. Compd. 509 (2011) 6522–6527.
[56] L. Machala, J. Tuček, R. Zbořil, Polymorphous transformations of nanometric iron (III) oxide: a review, Chem. Mat. 23 (2011) 3255–3272.
[57] H.T. Hai, H. Kura, M. Takahashi, T. Ogawa, Facile synthesis of Fe_3O_4 nanoparticles by reduction phase transformation from γ-Fe_2O_3 nanoparticles in organic solvent, J. Colloid Interface Sci. 341 (2010) 194–199.
[58] C.A. Gorski, M.M. Scherer, Determination of nanoparticulate magnetite stoichiometry by Mössbauer spectroscopy, acidic dissolution, and powder X-ray diffraction: a critical review, Am. Miner. 95 (2010) 1017–1026.
[59] T. Phenrat, T. Thongboot, G.V. Lowry, Electromagnetic induction of zerovalent iron (ZVI) powder and nanoscale zerovalent iron (NZVI) particles enhances dechlorination of trichloroethylene in contaminated groundwater and soil: proof of concept, Environ. Sci. Technol. 50 (2016) 872–880.
[60] L. Liang, X. Guan, Z. Shi, J. Li, Y. Wu, P.G. Tratnyek, Coupled effects of aging and weak magnetic fields on sequestration of selenite by zero-valent Iron, Environ. Sci. Technol. 48 (2014) 6326–6334.
[61] A.C. Doriguetto, N.G. Fernandes, A.I.C. Persiano, E. Nunes, J.M. Greneche, J.D. Fabris, Characterization of a natural magnetite, Phys. Chem. Miner. 30 (2003) 249–255.
[62] J. Crangle, G.M. Goodman, The magnetization of pure iron and nickel, Proc. Roy. Soc. Lond. A Math. Phys. Sci. 321 (1971) 477–491.
[63] X. Batlle, A. Labarta, Finite-size effects in fine particles: Magnetic and transport properties, J. Phys. D-Appl. Phys. 35 (2002) R15–R42.
[64] H.S. Kim, J.Y. Ahn, K.Y. Hwang, I.K. Kim, I. Hwang, Atmospherically stable nanoscale zero-valent iron particles formed under controlled air contact: characteristics and reactivity, Environ. Sci. Technol. 44 (2010) 1760–1766.

[65] M.J. Alowitz, M.M. Scherer, Kinetics of nitrate, nitrite, and Cr(VI) reduction by iron metal, Environ. Sci. Technol. 36 (2002) 299–306.
[66] K. Siskova, J. Tucek, L. Machala, E. Otyepkova, J. Filip, K. Safarova, J. Pechousek, R. Zboril, Air-stable nZVI formation mediated by glutamic acid: Solid-state storable material exhibiting 2D chain morphology and high reactivity in aqueous environment, J. Nanopart. Res. 14 (2012) 805.
[67] B. Jarošová, J. Filip, K. Hilscherová, J. Tuček, Z. Šimek, J.P. Giesy, R. Zbořil, L. Bláha, Can zero-valent iron nanoparticles remove waterborne estrogens? J. Environ. Manage. 150 (2015) 387–392.
[68] W. Yan, M.A.V. Ramos, B.E. Koel, W.X. Zhang, As(III) sequestration by iron nanoparticles: study of solid-phase redox transformations with X-ray photoelectron spectroscopy, J. Phys. Chem. C 116 (2012) 5303–5311.

SCIENTIFIC REPORTS

OPEN

Synthesis of flower-like magnetite nanoassembly: Application in the efficient reduction of nitroarenes

Received: 12 June 2017
Accepted: 26 July 2017
Published online: 14 September 2017

Kasibhatta J. Datta, Anuj K. Rathi, Pawan Kumar, Josef Kaslik, Ivo Medrik, Vaclav Ranc, Rajender S. Varma, Radek Zboril & Manoj B. Gawande

A facile approach for the synthesis of magnetite microspheres with flower-like morphology is reported that proceeds *via* the reduction of iron(III) oxide under a hydrogen atmosphere. The ensuing magnetic catalyst is well characterized by XRD, FE-SEM, TEM, N_2 adsorption-desorption isotherm, and Mössbauer spectroscopy and explored for a simple yet efficient transfer hydrogenation reduction of a variety of nitroarenes to respective anilines in good to excellent yields (up to 98%) employing hydrazine hydrate. The catalyst could be easily separated at the end of a reaction using an external magnet and can be recycled up to 10 times without any loss in catalytic activity.

The selective reduction of nitroarenes has attracted a great deal of attention as the resulting anilines are important intermediates for the manufacture of pharmaceuticals, dyes, polymers, and fine chemicals[1–3]. Generally, the synthesis of anilines entails catalytic[4–6] and non-catalytic methods employing different reducing agents[7–9]. The non-catalytic processes use either Bechamp or sulphide reduction technology which generates large amounts of undesirable waste that is detrimental to the environment[10]. On the other hand, catalytic process is a well-established technology but relies on mainly expensive precious metal catalysts, namely Pd, Pt, and Ru which lack chemoselectivity in the presence of other common reducible functional groups[6,11–14]. Furthermore, when hydrogen is used as the reducing agent, high temperature and pressure are usually needed with requirement of the specialized equipment. These limitations can be circumvented using various hydrogen donors such as formic acid[4,5], hydrazine hydrate[9,15–19], ammonium salts[20], and sodium borohydride[21], among others, in presence of various metal catalysts.

Amongst hydrogen donors, hydrazine monohydrate is particularly noteworthy as it produces only harmless by-products, such as nitrogen gas and water, and is relatively safe and easy to handle compared to its anhydrous form. From a sustainability perspective, substitution of precious metals by earth-abundant base metals is a highly desirable pursuit for heterogeneous catalysis. In this aspect, magnetic materials especially iron-based catalysts in organic synthesis have received significant attention, as iron is plentiful, cost effective, and relatively environmentally benign element[22–27]. Consequently, it is not surprising that the reduction of nitroarenes has been reported utilizing a combination of hydrazine and iron catalysts namely various iron salts, its complexes, and oxide forms and as a supported catalysts[9,15,17–19,28,29]. The readily available magnetic iron oxide nanoparticles stand out to be very attractive candidates as they are cost-effective nanocatalysts;[30–36] being recoverable effortlessly with an external magnet due to the paramagnetic behaviour thus avoiding cumbersome filtration/separation processes[12,29,37–39]. This strategy could significantly improve the catalytic efficiency and decrease the operational cost which is crucial for practical applications.

Herein, we report a simple approach for the synthesis of magnetite *via* thermally induced solid state reaction of iron (III) oxide under hydrogen a atmosphere (Fig. 1). It is interesting to note that the flower/rod like morphology of the precursor is well preserved even after the hydrogen treatment. The as-prepared magnetite catalyst is characterized by several techniques, namely XRD, FE-SEM, TEM, nitrogen adsorption-desorption isotherm and Mössbauer spectroscopy. The magnetite acts as a catalyst for the transfer hydrogenation of nitroarenes with hydrazine hydrate as the reducing agent in a microwave reactor affording nearly quantitative yields. The salient features of this work are the excellent catalytic performance, simple procedure, easy separation, and the excellent reusability of the catalyst.

Regional Centre of Advanced Technologies and Materials, Department of Physical Chemistry, Faculty of Science, Palacký University, Šlechtitelů 27, 783 71, Olomouc, Czech Republic. Kasibhatta J. Datta and Anuj K. Rathi contributed equally to this work. Correspondence and requests for materials should be addressed to R.Z. (email: radek.zboril@upol.cz) or M.B.G. (email: manoj.gawande@upol.cz)

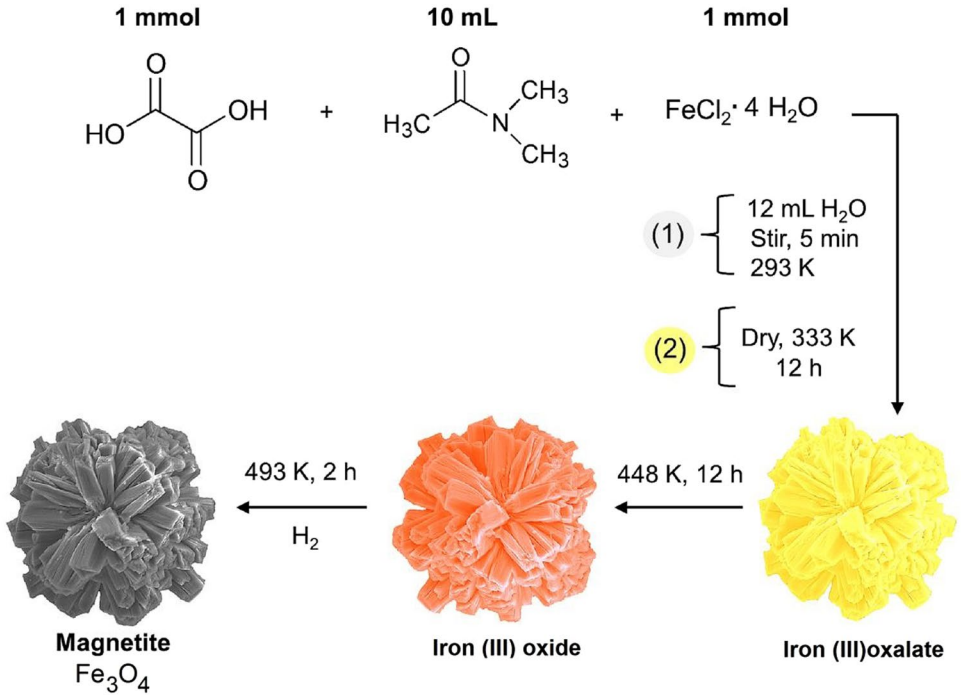


Figure 1. Schematic illustration of the synthesis of Fe_3O_4 nanoflower.

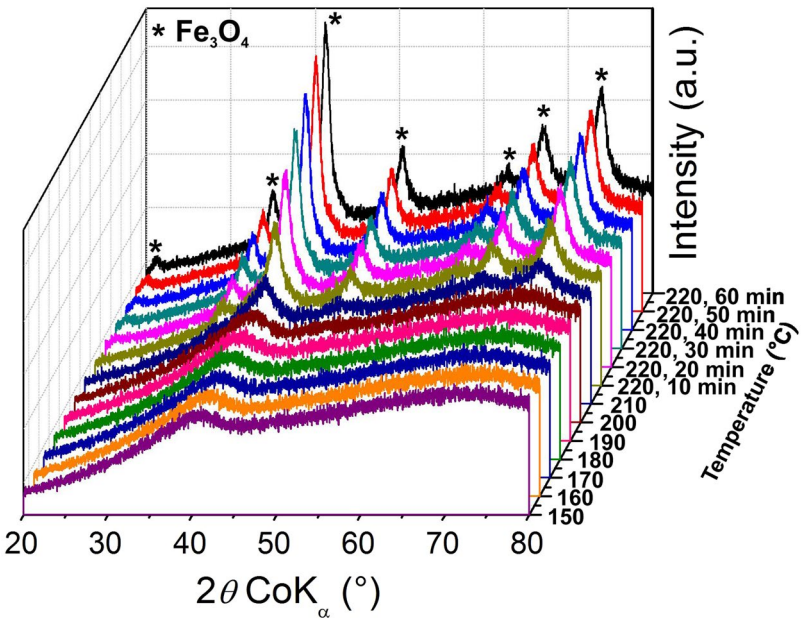


Figure 2. Evolution of X-ray diffraction patterns during *in situ* monitored thermally induced transformation of iron(III) oxide with ultra-small particles to magnetite in hydrogen gas atmosphere.

Results and Discussion

The preparation of magnetite microspheres by reduction of iron(III) oxide under a hydrogen atmosphere has been well investigated[40,41]. Herein, we report a novel method for the synthesis of magnetite with a unique flower-like morphology from iron(III) oxalate *via* a simple two-step approach. Firstly, thermally induced solid state decomposition of iron oxalate was used to produce iron(III) oxide (Fe_2O_3) with ultra-small nanostructured particles; and secondly, the subsequent thermally induced reduction of the prepared iron(III) oxide under a hydrogen atmosphere afforded magnetite (Fe_3O_4). Figure 2 depicts the stepwise transformation of iron(III) oxide to magnetite by hydrogen reduction process *via in situ* monitoring by XRD. The two shoulders (around 40° and 74° of 2θ) are clearly visible in the diffraction patterns up to 210 °C confirming that the material is iron(III) oxide with ultra-small particles. At 220 °C, the diffraction lines belonging to *fcc* structure of magnetite/maghemite start to

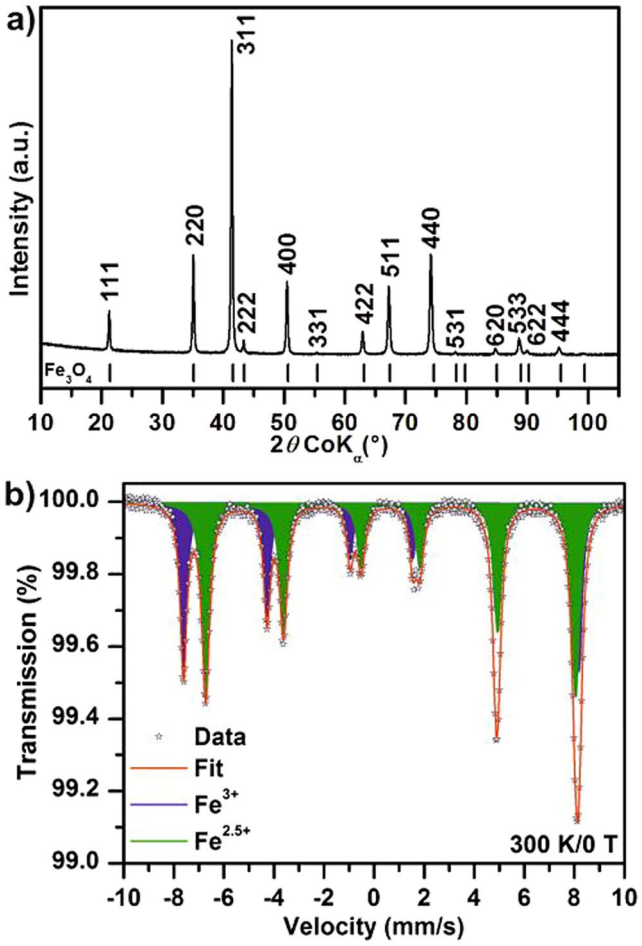


Figure 3. (**a**) XRD pattern and (**b**) Mössbauer spectrum of magnetite.

emerge and their intensities gradually increased during the 60 min period of isothermal treatment. Thus, we choose temperature 220 °C for 2 hours as the optimum condition for the preparation of magnetite from iron(III) oxide with ultra-small particles using a tube furnace under a hydrogen atmosphere.

Figure 3a depicts XRD pattern of magnetite sample. All of the diffraction lines can be clearly ascribed to standard face-centered cubic (*fcc*) structure of Fe_3O_4 (space group: *Fd3m* (227), JCPDS card No. 01-089-3854). Although the isostructural character of magnetite and maghemite cause difficulties in direct and precise identification of these phases by XRD point of view, the cell parameter indicates correct suggestion; it varies from 0.8351 nm for maghemite and 0.8396 nm for stoichiometric magnetite[42,43]. The cell parameter of cubic structure in the prepared sample is a = 0.8394 nm, which is in good agreement with values described for magnetite in the literature[44]. Nevertheless, the Mössbauer spectroscopy is a powerful experimental technique which provides precise identification of valence state of iron atoms and cations distribution and more specifically, for the identification of iron compounds. Consequently, Mössbauer spectroscopy was used for direct identification of iron oxide's state (Fig. 2b). The acquired spectrum is composed of two magnetically split subspectra (i.e., sextets). The first sextet component with an isomer shift (δ) value of 0.27 mm s^{-1}, quadrupole shift (ε_Q) value of −0.01 mm/s and hyperfine magnetic field (B_{hf}) value of 49.0 T corresponds to Fe^{3+} ions occupying all the tetrahedral positions in the Fe_3O_4 crystal structure and with a contribution from Fe^{3+} ions sitting in the octahedral sites having Fe^{3+} ions as the nearest neighbours (i.e. Fe^{3+}–O–Fe^{3+} pathway). On the other hand, the second sextet with $\delta = 0.67$ mm/s, $\varepsilon_Q = 0.00$ mm/s, and $B_{hf} = 46.0$ T is ascribed to Fe^{2+} and Fe^{3+} ions occupying the octahedral positions in the Fe_3O_4 crystal structure among which the electron hopping occurs (i.e., an Fe^{2+} ion with a neighbouring Fe^{3+} ion and *vice versa*; Fe^{2+}–O–Fe^{3+} pathway) with a frequency faster than the characteristic time of the Mössbauer technique and thus manifested as a component with δ value lying in the range typical of an average valence state of + 2.5[45]. Relative spectral area of Fe^{3+} and $Fe^{2.5+}$ sextet is 41 and 59%, respectively. This difference from ideal spectral area of 33 (Fe^{3+} sextet) and 67% ($Fe^{2.5+}$ sextet) for stoichiometric magnetite indicates a nonstoichiometry in magnetite. In particular, Fe^{3+} ions having Fe^{3+} as the nearest neighbours in the octahedral sites, which thus do not participate in the electron hopping process, forms their own subspectrum with hyperfine parameters values very close to those of the subspectrum representing Fe^{3+} in the tetrahedral sites. Therefore, these two subspectra with nearly identical parameters are fitted as one and its relative area is increased to the detriment of subspectra representing mixed valence $Fe^{2.5+}$ in octahedral sites.

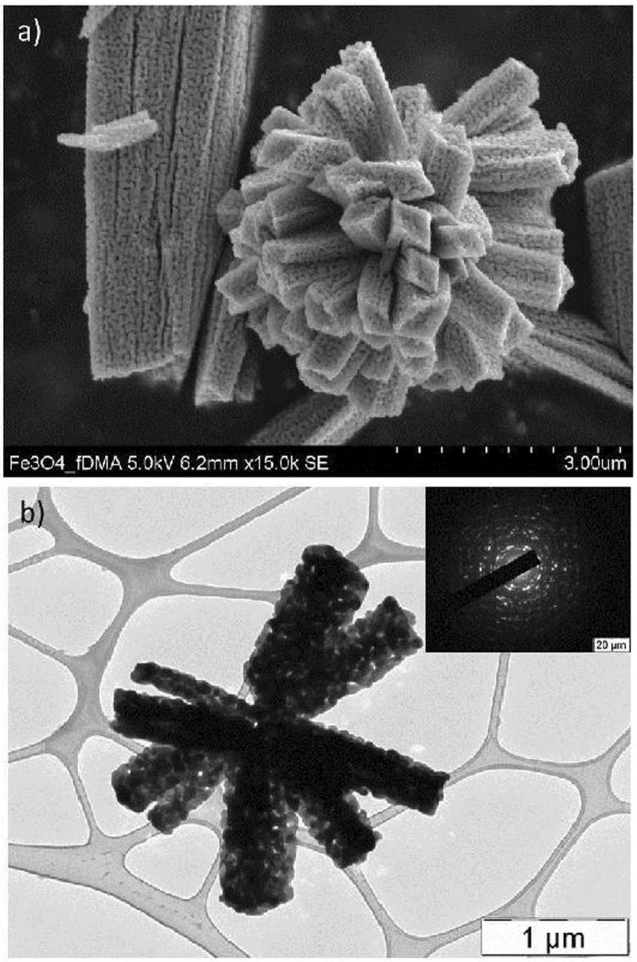


Figure 4. (**a**) SEM and (**b**) TEM image of magnetite.

The morphology of the prepared samples was obtained using scanning electron microscope (SEM) and transmission electron microscope (TEM). The SEM image (Fig. 4a) of magnetite revealed the retention of rod/flower like pattern as found in the case of iron(III) oxide[46]. From the TEM image (Fig. 4b), it can be seen that the individual nanorods possess an average breadth of size 300 nm while the self-assembled floral pattern has a diameter of about 3 μm.

TEM image (Fig. 4b) also showed the porous nature of the rods composed of interconnected microspheres. The sharp diffraction spot due to various planes of Fe_3O_4 in selected area electron diffraction (SAED) pattern (Fig. 4b inset) of the particles reveals well crystalline nature of materials. The width of the nanorods forming rod/flower like pattern was found to be uniform along its entire length as evidenced from the TEM image. The pores might be formed during recrystallization process or from the elimination of water during the reduction process.

The N_2 adsorption–desorption isotherms show Type II isotherm for the magnetite with a small hysteresis (Fig. 5) which reveal macroporous nature with cylindrical pores. The specific surface area obtained from BET method is 20 m^2/g.

Furthermore to examine the efficiency of the catalyst, we evaluated its reduction prowess for a variety of nitro compounds to their corresponding industrially important amine derivatives in ethanol under microwave (MW) irradiation. Initially, to optimize the reaction conditions, various parameters such as effect of temperature, catalyst loading, solvent, and different hydrogen source including the amount of hydrazine hydrate were studied by choosing nitrobenzene as a model substrate. As expected, no reaction occurred in the absence of magnetite and hydrazine hydrate (Table 1, entries 1–3). Firstly, the reaction was carried out under conventional heating condition using magnetite (30 mg) as a catalyst and 150 μL hydrazine hydrate as hydrogen source in ethanol at 90 °C; complete conversion occurred in 3 h (Table 1, entry 14). Interestingly, when the reaction was performed under MW irradiation condition, the complete conversion could be achieved within 15 min (Table 1, entry 7) and no trace of substrate, intermediates or side product was evident by GC analysis. To explore the optimum amount of needed catalyst, different catalyst loadings (10, 20, and 30 mg) were investigated which revealed that 30 mg catalyst was the optimum loading that afforded > 99% conversion of nitrobenzene (Table 1, entry 5). The quantity of hydrazine hydrate did impact the conversion rate; reaction using 60 μL resulted in only 90% conversion (Table 1, entry 9), while 100 μL delivered quantitative conversion (Table 1, entry 7).

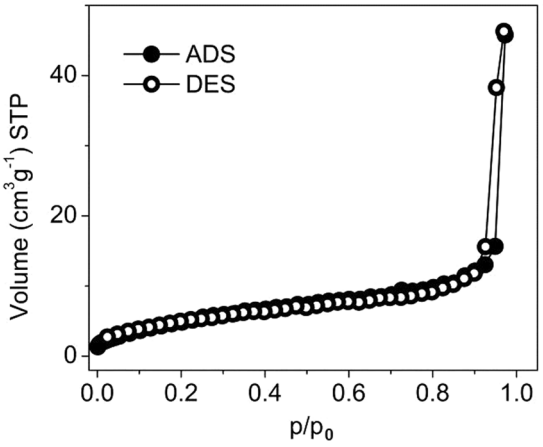
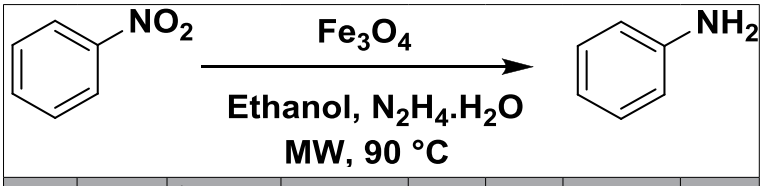


Figure 5. N_2 adsorption-desorption isotherm of magnetite.



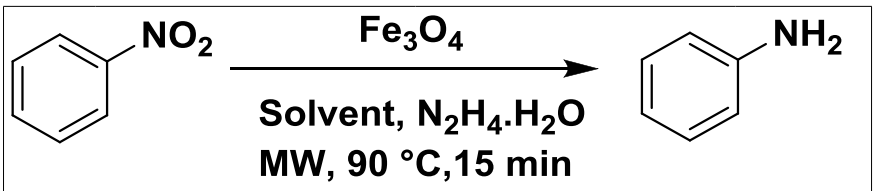
Entry	Catalyst	Amount of catalyst (mg)	Hydrazine hydrate (μL)	Temp. (°C)	Time (Min)	[b]Conversion (%)	[b]Yield (%)
1	----	----	-----	90	30	0	0
2	-----	----	150	90	30	0	0
3	Fe_3O_4	30	----	90	30	0	0
4	Fe_3O_4	10	150	90	30	>97	95
5	Fe_3O_4	30	150	90	30	>99	98
6	Fe_3O_4	30	150	90	15	>99	98
7	Fe_3O_4	30	100	90	15	>99	98
8	Fe_3O_4	20	100	90	15	93	89
9	Fe_3O_4	30	60	90	15	>90	87
10	Fe_3O_4	30	100	50	15	35	25
11	Fe_3O_4	30	100	70	15	72	66
12	Fe_3O_4	30	100	90	10	>94	91
13	Fe_3O_4	30	-----[c]	90	15	0	----[c]
14	Fe_3O_4	30	100	90	180	99	97[d]
15	Fe_3O_4	30	100	rt	360	----	----

Table 1. Magnetite catalyzed catalytic reduction of nitrobenzene under microwave irradiation[a]. [a]**Reaction conditions**: Nitrobenzene (0.5 mmol), Hydrazine hydrate (100 μL), Fe_3O_4 (30 mg), EtOH (1.5 mL), Temp 90°C. [b]Determined by GC using dodecane as an internal standard, [c]Isopropyl alcohol, [d]Conventional heating.

Next, the effect of temperature on reduction reactions was determined and at 50 °C, 35% conversion and at 70 °C, 72% conversion was observed (Table 1, entries 10, and 11); increasing the temperature to 90 °C, however, afforded quantitative conversion within 15 min (Table 1, entry 7). Time variation, a crucial factor, was investigated next for complete conversion; 10 minutes delivered 94% conversion and 91% yield (Table 1, entry 12). Notably, with isopropyl alcohol as a hydrogen donor, no reaction occurred (Table 1, entry 13). The catalyst could catalyse the reaction under conventional heating conditions as well; however, an extended reaction time was required up to 240 min (Table 1, entry 14). Further, we observed that the reaction did not occur at room temperature and heating was essential for accomplishing this reaction (Table 1, entry 15).

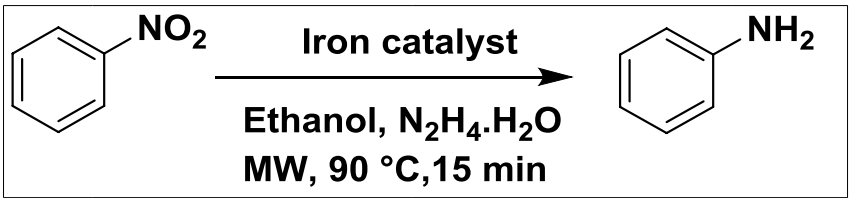
The effect of different solvents on the reduction of nitrobenzene was also investigated and it was discerned that ethanol, 2-propanol, and acetonitrile afforded good conversion and yields (Table 2, entries 1, 3, and 5). For THF, the efficiency of the reduction significantly decreased and only 4% conversion was obtained while a mixture of EtOH:H_2O (1:1) showed moderate conversion (Table 2, entry 2).

Assorted iron catalysts for the reduction of nitrobenzene with hydrazine hydrate were also examined under the optimized conditions. Notably, commercial Fe powder, $FeSO_4.7H_2O$, $FeCl_3.6H_2O$ (Table 3, entries 1, 2 and 4)



Entry	Solvents	[b]Conversion (%)	[b]Yield (%)
1	Ethanol	>99	98
2	EtOH:H_2O	80	74
3	ACN	95	92
4	THF	4	-
5	2-propanol	95	91

Table 2. Evaluation of different solvents for the reduction of nitrobenzene[a]. [a]**Reaction conditions:** Nitrobenzene (0.5 mmol), Hydrazine hydrate (100 μL), Fe_3O_4 (30 mg), solvent (1.5 mL), temperature (90 °C), time (15 min). [b]Determined by GC using dodecane as an internal standard.



Entry	Catalyst	[b]Conversion (%)	[b]Yield (%)
1	Fe powder	0	0
2	$FeSO_4.7H_2O$	0	0
3	$Fe(acac)_3$	>99	98
4	$FeCl_3.6H_2O$	0	0
5	$FeCl_3.4H_2O$	18	14
6	Fe_3O_4	>99	98

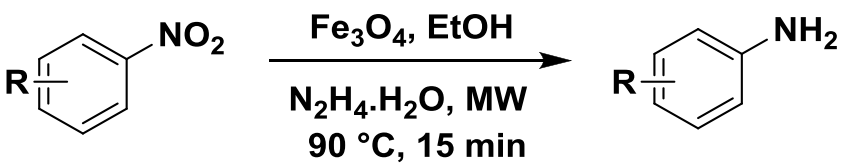
Table 3. Comparative evaluation of different iron species for the reduction of nitrobenzene[a]. [a]**Reaction conditions:** Nitrobenzene (0.5 mmol), Hydrazine hydrate (100 μL), catalyst (30 mg), EtOH (1.5 mL), temperature (90 °C), time (15 min). [b]Determined by GC using dodecane as an internal standard.

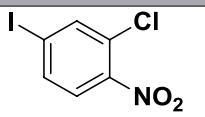
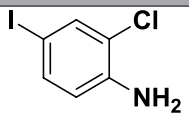
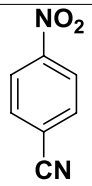
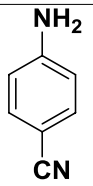
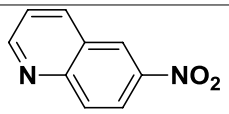
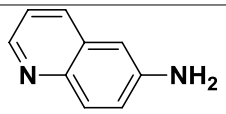
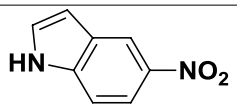
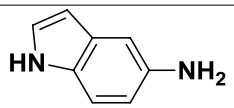
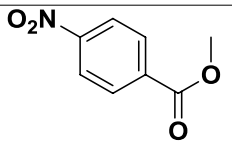
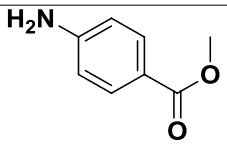
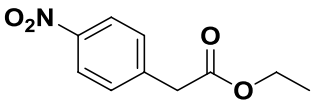
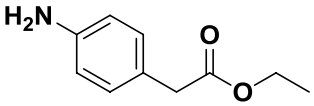
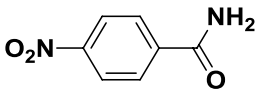
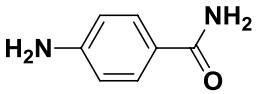
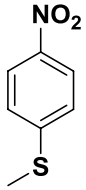
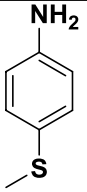
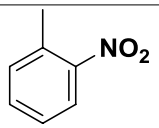
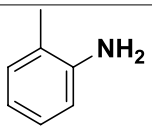
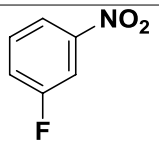
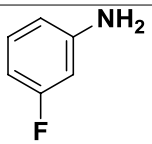
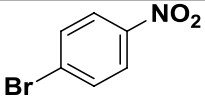
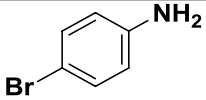
did not show any activity under these conditions, while $FeCl_3.4H_2O$, $Fe(acac)_3$ and magnetite exhibited 18%, > 99%, and > 99% conversion, respectively (Table 3, entries 3, 5, and 6). Although, as-prepared magnetite and $Fe(acac)_3$ have the same conversion and selectivity, but due to the homogeneous nature of $Fe(acac)_3$, it cannot be recycled which limits its applications. In contrast, magnetite is a heterogeneous catalyst and has shown superiority due to its magnetic separation property and importantly, the ease of recyclability.

These optimized reaction conditions were then applied to an array of selected substituted nitroarenes bearing additional reducible groups to ascertain the chemoselectivity aspect and wider scope of the catalyst (Table 4). In most of the cases, quantitative (> 99%) conversion of the substrates to the desired amine derivatives occurred within 15 min.

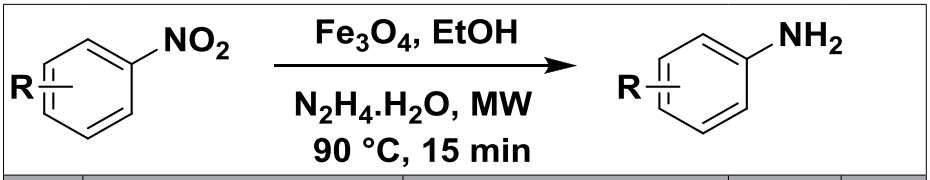
It was observed that for 5-nitro-1H-indole, sterically hindered 1-methyl-2-nitrobenzene and 6-nitro-2,3-dihydrobenzo[1,4]dioxine, the reactions were completed in 25 min (Table 4, entries 4, 9, and 15), while 3-fluoro nitrobenzene 4-methoxy nitrobenzene, and 4-methyl nitrobenzene exhibited 99% conversion in 22 min (Table 4, entries 10, 13 and 14). The sole exception was 4-nitrobenzamide which showed 42% conversion in 25 min (Table 4, entry 7) presumably due to the polar nature of the amidic compound. Interestingly, halogenated nitroarenes such as 2-chloro-4-iodo-1-nitrobenzene, 3-fluoro nitrobenzene, 4-bromo nitrobenzene, and 4-chloro nitrobenzene showed excellent conversions (Table 4, entries 1, 10, 11, and 12) without any dehalogenated product being observed. Easily reducible ester groups were well accommodated in this catalytic system (Table 4, entries 5 and 6). The catalytic prowess became apparent in the reduction of 4-nitrobenzonitrile, 6-nitroquinoline, and methyl (4-nitrophenyl)sulfane with excellent yield of the corresponding desired products (Table 4, entries 2, 3, and 8).

The catalyst recycling is certainly very essential in heterogeneous catalytic reactions. Therefore, we examined the recyclability of our developed catalyst for reduction reaction by using nitrobenzene as a model substrate under the optimized conditions. After completion of the reaction, the catalyst could be easily separated using an external magnet. The separated spent catalyst was then washed with ethanol and dried before reuse. This process was repeated 10 times successfully without any noticeable decrease in catalytic activity (Fig. 6) suggesting that the catalyst could find application in the practical reduction of nitroarenes on industrial scale. The leaching aspect of any iron after recycling was examined by determining the metal content of reaction solution using AAS (atomic



Entry	Nitro compound	Product	[a]Conversion %	[b]Yield %
1			>99	96
2			>99	96
3			>99	95
4			>96	92[c]
5			>97	96
6			93	92
7			>42	37[c]
8			>99	98
9			>97	94[c]
10			99	96[d]
11			99	96

Continued



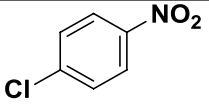
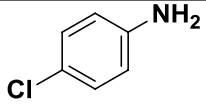
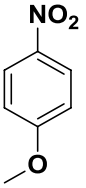
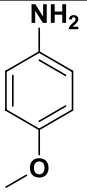
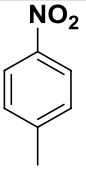
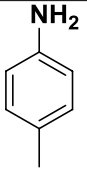
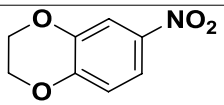
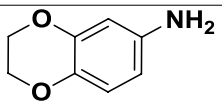
Entry	Nitro compound	Product	[a]Conversion %	[b]Yield %
12			99	96
13			99	96[e]
14			99	95[f]
15			99	95[c]

Table 4. Catalytic reduction of nitro compounds[a]. [a]**Reaction conditions**: Nitrobenzene (0.5 mmol), Hydrazine hydrate (100 μL), Fe_3O_4 (30 mg), EtOH (1.5 mL), temperature (90 °C), time (15 min). [b]Determined by GC using dodecane as an internal standard. [c]reaction time (25 min), [d]reaction time (20 min), [e]reaction time (22 min), [f]isolated yield.

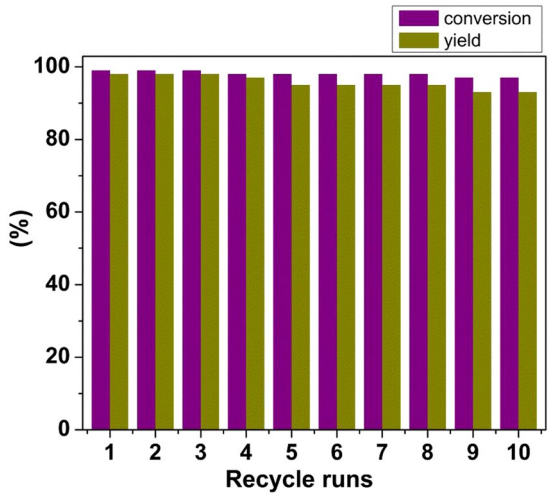


Figure 6. Reaction conditions: Nitrobenzene (1 mmol), Hydrazine hydrate (200 μL), Fe_3O_4 (60 mg), EtOH (3 mL), temperature (90 °C), MW. Determined by GC using dodecane as an internal standard.

absorption spectroscopy) after removing of the catalyst; metal content was found to be 0.0735 ± 20% mg/L, which shows negligible leaching of iron from the catalyst which bodes well for its robustness and reusability.

As mentioned in previous reports, that reduction of nitroarenes can proceed *via* two common routes[10,47,48]. The first direct route proceeds *via* nitrosobenzene and *N*-phenylhydroxylamine intermediates, (Fig. 7a). In contrast, the second route involves the condensation of nitrosobenzene and *N*-phenylhydroxylamine which advances

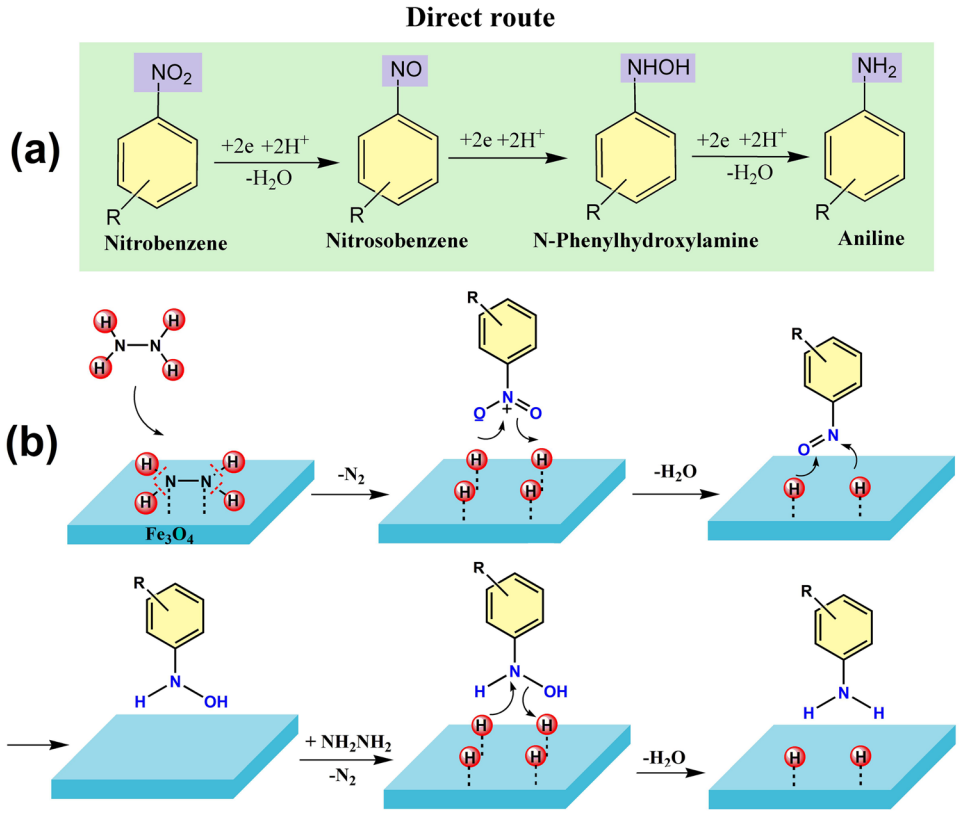


Figure 7. Schematics of (**a**) direct reaction route for reduction of nitroarene to anilines and (**b**) mechanism of nitroarenes reduction over the surface of magnetite *via* direct route using hydrazine hydrate as hydrogen source.

through the intermediacy of azoxybenzene, azobenzene, and hydrazobenzene. In order to determine the exact route for this reduction of nitrobenzene, a reaction under identical reaction conditions was conducted for azobenzene. At the end of reaction, only hydroazobenzene could be isolated and no trace of aniline was detected which confirmed that reduction of nitroarene proceeded *via* first direct route.

In view of experimental validation of the direct route and on the basis of previous literature reports, a plausible mechanism is proposed[49–52]. The reaction initiates with the adsorption of hydrazine on the surface of magnetite nanoflowers followed by bond dissociation which produces nitrogen and surface-bound hydrogen as metal hydride. The nitroarenes adsorbed on the surface of magnetite thus get transformed to nitrosoarenes after reaction with surface adsorbed hydrogen. These highly active nitroso moieties further react with hydrogen to form stable hydroxylamine; hydrogenation of hydroxylamine is slow and the rate determining step. In the next step, two proton transfers produce the desired aniline derivatives (Fig. 7).

Conclusion

In summary, we have established a robust, chemoselective and magnetically reusable catalyst for the reduction of industrially valuable nitroarenes substrates in the presence of other sensitive reducible functional groups. A diverse range of amines derivatives could be obtained expeditiously (15 min) in excellent yields under the MW heating conditions at 90 °C using hydrazine hydrate as a hydrogen source which precludes the use of a precious metal catalysts and hydrogen gas in the preparation of amines derivatives. The magnetite with a unique morphology prepared by our method was found to be very stable and could be used ten times successfully with minor decrease in its catalytic activity. The excellent catalytic performance, simple and a safe procedure, easy separation, and the recyclability make this environmentally benign catalytic system a remarkable and useful alternative to other Fe-based catalytic systems.

Methods

Materials. All solvents, hydrazine hydrate (50–60%), iron (II) chloride tetrahydrate (99.99%), oxalic acid (98%), *N*,*N*-dimethylacetamide (DMA) ($\geq$99%), were purchased from Aldrich as analytical grade and were used without further purification.

Preparation of the magnetite catalyst. In a typical synthesis protocol, 1 mmol (0.126 g) of oxalic acid ($H_2C_2O_4.2H_2O$) was dissolved in 10 mL of DMA under continuous magnetic stirring and admixed with an equal mole ratio (0.198 g) of aqueous iron chloride ($FeCl_2.4H_2O$) followed by addition of 12 mL deionised water. After stirring for 10 min, the as-obtained yellow coloured product (iron oxalate) was separated by centrifugation and

washed with ethanol several times and dried at 333 K for 12 h. The as-prepared iron oxalate was thermally treated in air at the conversion temperature of 448 K for 12 h to obtain mesoporous iron(III) oxide (Fe_2O_3)[46]. Further, magnetite (Fe_3O_4) was prepared by thermally induced solid state reaction of iron(III) oxide in hydrogen gas at 220 °C for 2 h.

General procedure for the reduction of nitrobenzene. Into a 10 mL microwave vial equipped with a magnetic stir bar, was placed 0.5 mmol of nitro compound in ethanol (1.5 mL), 100 μL of hydrazine hydrate followed by 30 mg catalyst. The vial was sealed with a Teflon-lined septum and irradiated with microwaves in a Monowave 300 single-mode MW reactor (Anton Paar GmbH, Graz, Austria) at 90 °C for 15 min. Progress of the reaction was monitored by TLC (silica gel; hexane/ethyl acetate) and the conversion and yield were determined by GC (gas chromatography) using *n*-hexadecane as an internal standard.

Characterization. XRD patterns of materials were recorded on an X'Pert PRO diffractometer (PANanalytical) in Bragg-Brentano geometry with iron-filtered Co-Kα radiation (λ = 1.7903 Å) equipped with fast X'celerator detector. The reaction chamber XRK900 (Anton Paar) mounted to the diffractometer was employed for *in situ* monitoring of the preparation of the magnetite sample. Data were processed in High Score Plus Software in conjunction with PDF-4 + and ICSD databases.

The ^{57}Fe Mössbauer Spectroscopy measurements were carried out to investigate iron-bearing phase compositions in the studied samples. Mössbauer spectra were recorded with 1024 channels and measured at room temperature employing MS2006 Mössbauer spectrometer based on virtual instrumentation technique[53,54], operating at a constant acceleration mode and equipped with a ^{57}Co(Rh) source. The acquired Mössbauer spectra were processed (i.e., noise filtering and fitting) using the MossWinn software program[55]. The isomer shift values were referred against α-Fe foil sample at room temperature.

FESEM images were recorded on a Hitachi 6600 FEG microscope operating in the secondary electron mode and using an accelerating voltage of 5 kV. Detailed particle size and morphological studies of solid samples were performed by TEM on a JEOL JEM-2010 instrument equipped by a LaB_6 cathode (accelerating voltage of 160 kV; point-to-point resolution of 0.194 nm). A drop of high-purity ethanol was placed onto a holey carbon film supported by a copper-mesh TEM grid (SPI Supplies, USA) and air-dried at room temperature. The dimensions of the microspheres were measured using ITEM software.

Nitrogen adsorption-desorption isotherms at 77.4 K were measured up to the saturation pressure of nitrogen (molecular cross-sectional area 0.162 nm^2), and obtained by the static volumetric technique on an Autosorb-iQ-C analyzer (Quantachrome). Prior to the measurements, samples were degassed at room temperature for 12 h to reach pressure below 0.001 torr. Specific surface areas were calculated using the multipoint BET (Brunauer-Emmett-Teller) model. The best fits were obtained using adsorption data in the relative pressures of 0.08/0.25 (P/P_0). The analysis and evaluations were performed with the ASiQwin 2.0 software package (Quantachrome). For the reaction, 10 mL glass vial equipped with Teflon-lined cap was irradiated in a Monowave 300 single-mode microwave reactor (Anton Paar GmbH, Graz, Austria) having auto adjusting MW power to maintain the reaction temperature.

The nitroarenes reduction products were analyzed using an Agilent 6820 GC equipped with an Agilent DB-5 capillary column (30 m × 0.32 mm, 0.5 m) under the operation parameters: inlet temperature of 100 °C, temperature of flame ionization detector of 250 °C, temperature ramp of the oven from 100 to 250 °C at a rate of 10 °C min^{-1}.

References

1. Blaser, H. U., Steiner, H. & Studer, M. Selective catalytic hydrogenation of functionalized nitroarenes: An update. *ChemCatChem* **1**, 210–221 (2009).
2. Downing, R. S., Kunkeler, P. J. & vanBekkum, H. Catalytic syntheses of aromatic amines. *Catal. Today* **37**, 121–136 (1997).
3. Tafesh, A. M. & Weiguny, J. A review of the selective catalytic reduction of aromatic nitro compounds into aromatic amines, isocyanates, carbamates, and ureas using CO. *Chem. Rev.* **96**, 2035–2052 (1996).
4. Sorribes, I. *et al*. Chemoselective transfer hydrogenation to nitroarenes mediated by cubane-type Mo_3S_4 cluster catalysts. *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 7794–7798 (2012).
5. Wienhofer, G. *et al*. General and selective iron-catalyzed transfer hydrogenation of nitroarenes without base. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 12875–12879 (2011).
6. Corma, A. & Serna, P. Chemoselective hydrogenation of nitro compounds with supported gold catalysts. *Science* **313**, 332–334 (2006).
7. Cantillo, D., Baghbanzadeh, M. & Kappe, C. O. *In Situ* generated iron oxide nanocrystals as efficient and selective catalysts for the reduction of nitroarenes using a continuous flow method. *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 10190–10193 (2012).
8. Corma, A., Serna, P. & Garcia, H. Gold catalysts open a new general chemoselective route to synthesize oximes by hydrogenation of alpha,beta-unsaturated nitrocompounds with H_2. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 6358–6359 (2007).
9. Jagadeesh, R. V. *et al*. Efficient and highly selective iron-catalyzed reduction of nitroarenes. *Chem. Commun.* **47**, 10972–10974 (2011).
10. Yang, X. J., Chen, B., Zheng, L. Q., Wu, L. Z. & Tung, C. H. Highly efficient and selective photocatalytic hydrogenation of functionalized nitrobenzenes. *Green. Chem.* **16**, 1082–1086 (2014).
11. Li, M. *et al*. Direct hydrogenation of nitroaromatics and one-pot amidation with carboxylic acids over platinum nanowires. *Chem. Eur. J* **17**, 2763–2768 (2011).
12. Gawande, M. B., Luque, R. & Zboril, R. The rise of magnetically recyclable nanocatalysts. *ChemCatChem* **6**, 3312–3313 (2014).
13. Wu, H., Zhuo, L. M., He, Q., Liao, X. P. & Shi, B. Heterogeneous hydrogenation of nitrobenzenes over recyclable Pd(0) nanoparticle catalysts stabilized by polyphenol-grafted collagen fibers. *Appl. Catal. A. Gen* **366**, 44–56 (2009).
14. Amali, A. J. & Rana, R. K. Stabilisation of Pd(0) on surface functionalised Fe_3O_4 nanoparticles: magnetically recoverable and stable recyclable catalyst for hydrogenation and Suzuki-Miyaura reactions. *Green. Chem.* **11**, 1781–1786 (2009).
15. Kumarraja, M. & Pitchumani, K. Simple and efficient reduction of nitroarenes by hydrazine in faujasite zeolites. *Appl. Catal. A. Gen* **265**, 135–139 (2004).

16. Luo, P. F. *et al*. Highly efficient and selective reduction of nitroarenes with hydrazine over supported rhodium nanoparticles. *Catal. Sci. Technol* **2**, 301–304 (2012).
17. Sharma, U. *et al*. Phosphane-free green protocol for selective nitro reduction with an iron-based catalyst. *Chem. Eur. J* **17**, 5903–5907 (2011).
18. Vass, A., Dudas, J., Toth, J. & Varma, R. S. Solvent-free reduction of aromatic nitro compounds with alumina-supported hydrazine under microwave irradiation. *Tetrahedron Lett.* **42**, 5347–5349 (2001).
19. Kim, S., Kim, E. & Kim, B. M. Fe_3O_4 Nanoparticles: A conveniently reusable catalyst for the reduction of nitroarenes using hydrazine hydrate. *Chem. Asian J.* **6**, 1921–1925 (2011).
20. Berthold, H., Schotten, T. & Honig, H. Transfer hydrogenation in ionic liquids under microwave irradiation. *Synthesis*, 1607–1610 (2002).
21. Lin, X. B. *et al*. Platinum nanoparticles using wood nanomaterials: eco-friendly synthesis, shape control and catalytic activity for p-nitrophenol reduction. *Green. Chem.* **13**, 283–287 (2011).
22. Bolm, C. A new iron age. *Nat. Chem* **1**, 420–420 (2009).
23. Czaplik, W. M., Mayer, M. & Jacobi von Wangelin, A. Domino Iron Catalysis: Direct Aryl-Alkyl Cross-Coupling. *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 607–610 (2009).
24. Junge, K., Schroder, K. & Beller, M. Homogeneous catalysis using iron complexes: recent developments in selective reductions. *Chem. Commun.* **47**, 4849–4859 (2011).
25. Kumar, P. *et al*. Core–shell structured reduced graphene oxide wrapped magnetically separable rGO@ CuZnO@ Fe_3O_4 microspheres as superior photocatalyst for CO_2 reduction under visible light. *Appl. Catal. B: Environ* **205**, 654–665 (2017).
26. Yang, B. *et al*. Preparation of a magnetically recoverable nanocatalyst via cobalt-doped Fe3O4 nanoparticles and its application in the hydrogenation of nitroarenes. *Nano Research* **9**, 1879–1890 (2016).
27. Wang, L., Feng, X., Liu, D. & Yu, Z. *In situ* redox strategy for large-scale fabrication of surfactant-free M-Fe_2O_3 (M = Pt, Pd, Au) hybrid nanospheres. *Science China Mater* **59**, 191–199 (2016).
28. Jagadeesh, R. V. *et al*. Nanoscale Fe_2O_3-Based Catalysts for Selective Hydrogenation of Nitroarenes to Anilines. *Science* **342**, 1073–1076 (2013).
29. Gawande, M. B., Branco, P. S. & Varma, R. S. Nano-magnetite (Fe_3O_4) as a support for recyclable catalysts in the development of sustainable methodologies. *Chem. Soc. Rev.* **42**, 3371–3393 (2013).
30. Papadas, I. T., Fountoulaki, S., Lykakis, I. N. & Armatas, G. S. Controllable Synthesis of Mesoporous Iron Oxide Nanoparticle Assemblies for Chemoselective Catalytic Reduction of Nitroarenes. *Chem. Eur. J* **22**, 4600–4607 (2016).
31. Cantillo, D., Moghaddam, M. M. & Kappe, C. O. Hydrazine-mediated reduction of nitro and azide functionalities catalyzed by highly active and reusable magnetic iron oxide nanocrystals. *J. Org. Chem.* **78**, 4530–4542 (2013).
32. Koukabi, N. *et al*. Hantzsch reaction on free nano-Fe_2O_3 catalyst: excellent reactivity combined with facile catalyst recovery and recyclability. *Chem. Commun.* **47**, 9230–9232 (2011).
33. Gawande, M. B. *et al*. Copper and related nanoparticles: Synthesis and Applications in Catalysis and Electrocatalysis. *Chem. Rev.* **116**(6), 3722–3811 (2016).
34. Gawande, M. B. *et al*. Microwave-Assisted Chemistry: Synthetic Applications for Rapid Assembly of Nanomaterials and Organics. *Acc. Chem. Res.* **47**, 1338–1348 (2014).
35. Zeng, T. Q. *et al*. Fe_3O_4 nanoparticles: a robust and magnetically recoverable catalyst for three-component coupling of aldehyde, alkyne and amine. *Green. Chem.* **12**, 570–573 (2010).
36. Panwar, V., Kumar, P., Bansal, A., Ray, S. S. & Jain, S. L. PEGylated magnetic nanoparticles (PEG@Fe_3O_4) as cost effective alternative for oxidative cyanation of tertiary amines via C H activation. *Appl. Catal. A; Gen* **498**, 25–31 (2015).
37. Jang, Y. *et al*. Simple one-pot synthesis of Rh-Fe_3O_4 heterodimer nanocrystals and their applications to a magnetically recyclable catalyst for efficient and selective reduction of nitroarenes and alkenes. *Chem. Commun.* **47**, 3601–3603 (2011).
38. Yoon, H., Ko, S. & Jang, J. Nitrogen-doped magnetic carbon nanoparticles as catalyst supports for efficient recovery and recycling. *Chem. Commun*. 1468–1470 (2007).
39. Liu, Y. P. *et al*. Magnetically Recoverable Nanoflake-Shaped Iron Oxide/Pt Heterogeneous Catalysts and Their Excellent Catalytic Performance in the Hydrogenation Reaction. *Appl. Mater. Inter* **6**, 1887–1892 (2014).
40. Lu, J. & Tsai, C. Reduction kinetics of hematite to magnetite under hydrothermal treatments. *RSC Adv* **5**, 17236–17244 (2015).
41. Zhou, W., Tang, K., Zeng, S. & Qi, Y. Room temperature synthesis of rod-like $FeC_2O_4{\cdot}2H_2O$ and its transition to maghemite, magnetite and hematite nanorods through controlled thermal decomposition. *Nanotechnol* **19**, 065602 (2008).
42. Machala, L., Tucek, J. & Zboril, R. Polymorphous transformations of nanometric iron(III) oxide: A review. *Chem. Mater.* **23**, 3255–3272 (2011).
43. Hai, H. T., Kura, H., Takahashi, M. & Ogawa, T. Facile synthesis of Fe_3O_4 nanoparticles by reduction phase transformation from gamma-Fe_2O_3 nanoparticles in organic solvent. *J. Colloid Interf. Sci* **341**, 194–199 (2010).
44. Rubio-Zuazo, J., Onandia, L., Salas-Colera, E., Muñoz-Noval, A. & Castro, G. R. Incommensurate growth of thin and ultrathin films of single-phase Fe_3O_4 (001) on $SrTiO_3$ (001). *J. Phys. Chem. C.* **119**, 1108–1112 (2015).
45. Doriguetto, A. C. *et al*. Characterization of a natural magnetite. *Phys. Chem. Miner.* **30**, 249–255 (2003).
46. Datta, K. J. *et al*. Micro-mesoporous iron oxides with record efficiency for the decomposition of hydrogen peroxide: morphology driven catalysis for the degradation of organic contaminants. *J. Mater. Chem. A* **4**, 596–604 (2016).
47. Blaser, H.-U. A golden boost to an old reaction. *Science* **313**, 312 (2006).
48. Kumar, A., Kumar, P., Paul, S. & Jain, S. L. Visible light assisted reduction of nitrobenzenes using Fe(bpy)3 + 2/rGO nanocomposite as photocatalyst. *Appl. Surf. Sci.* **386**, 103–114 (2016).
49. Petkar, D. R., Kadu, B. S. & Chikate, R. C. Highly efficient and chemoselective transfer hydrogenation of nitroarenes at room temperature over magnetically separable Fe–Ni bimetallic nanoparticles. *RSC Adv* **4**, 8004–8010 (2014).
50. El-Hout, S. *et al*. A green chemical route for synthesis of graphene supported palladium nanoparticles: A highly active and recyclable catalyst for reduction of nitrobenzene. *Appl. Catal. A: Gen* **503**, 176–185 (2015).
51. Zuo, Y. *et al*. Synthesis of TiO_2-loaded Co0.85Se thin films with heterostructure and their enhanced catalytic activity for p-nitrophenol reduction and hydrazine hydrate decomposition. *Nanotechnol* **27**, 145701 (2016).
52. Li, M. & Chen, G. Revisiting catalytic model reaction p-nitrophenol/$NaBH_4$ using metallic nanoparticles coated on polymeric spheres. *Nanoscale* **5**, 11919–11927 (2013).
53. Pechoušek, J. *et al*. In *AIP Conference Proceedings*, Vol. 1489 *pp. 1*86–193. Czech Republic, Olomouc.
54. Malina, O. *et al*. Magnetic ground state of nanosized β-Fe_2O_3 and its remarkable electronic features. *RSC Adv.* **5**, 49719–49727 (2015).
55. Klencsár, Z., Kuzmann, E. & Vértes, A. User-friendly software for Mössbauer spectrum analysis. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **210**, 105–118 (1996).

Acknowledgements

The authors acknowledge the support of the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic (Project No. LO1305), and the Internal Grant of the Palacký University, Olomouc, Czech Republic (IGA_PrF_2016_010). The authors also thank Ondrej Tomanec for FE-SEM and Ms. J. Straska for TEM analysis.

Author Contributions

K.J.D. and A.K.R. planned the experiments, analysis, and collection of data. P.K. did additional substrate scope experiments. I.M. helped in programmed reduction of samples under hydrogen. J.K. helped with XRD measurement. V.R. analyzed all the samples by GC. R.S.V. helped in writing and editing of manuscript and constructive comments. M.B.G. and R.Z. were involved in interpretation and writing of the results. All authors have read and approved the final manuscript.

Additional Information

Competing Interests: The authors declare that they have no competing interests.

Publisher's note: Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

Open Access This article is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License, which permits use, sharing, adaptation, distribution and reproduction in any medium or format, as long as you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons license, and indicate if changes were made. The images or other third party material in this article are included in the article's Creative Commons license, unless indicated otherwise in a credit line to the material. If material is not included in the article's Creative Commons license and your intended use is not permitted by statutory regulation or exceeds the permitted use, you will need to obtain permission directly from the copyright holder. To view a copy of this license, visit http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/.

© The Author(s) 2017

Nanoscale

PAPER

View Article Online
View Journal | View Issue

Published on 20 June 2017. Downloaded by Univerzita Palackého v Olomouci on 15/09/2017 06:05:12.

Check for updates

Cite this: *Nanoscale*, 2017, **9**, 10440

A simple high-yield synthesis of high-purity Hägg carbide (χ-Fe_5C_2) nanoparticles with extraordinary electrochemical properties†

Ondřej Malina,‡ Petr Jakubec,‡ Josef Kašlík, Jiří Tuček * and Radek Zbořil *

Received 4th April 2017,
Accepted 17th June 2017

DOI: 10.1039/c7nr02383a

rsc.li/nanoscale

Iron carbides are of eminent interest in both fundamental scientific research and in the industry owing to their properties such as excellent mechanical strength and chemical inertness. They have been found very effective in Fischer–Tropsch synthesis exploring heterogeneous catalysis for the production of chemicals such as liquid fuel and they have also been employed as successful promoters for the oxygen reduction reaction (ORR) and hydrogen evolution reaction (HER). However, so far there have been only a few reports on the application of iron carbide nanoparticles in the field of electrochemical sensing. Here, we present a stable form of Hägg carbide nanoparticles synthesized from a rare form of iron(III) oxide (β-Fe_2O_3). The as-prepared nanomaterial was characterized employing X-ray powder diffraction and Mössbauer spectroscopy to prove its composition as well as an extraordinary high purity level. It turned out that Hägg carbide nanoparticles prepared by thermally treated β-Fe_2O_3 exhibited excellent electrochemical properties including low charge transfer resistivity (R_{ct}) compared to the other tested materials. Moreover, the Hägg carbide nanoparticles were tested as a promising electrocatalyst for voltammetric detection of the antibiotic metronidazole proving its practical applicability.

Introduction

Antibiotics belong to a group of the most useful chemical compounds for both human therapy and animal farming purposes. However, the fabrication of tons of antibiotics over the past few decades has caused many issues such as bacterial resistance[1–4] or contamination of the environment.[5–7] Therefore, selective, sensitive, and cost-effective analytical methods for detection of these compounds have to be developed. Metronidazole (2-methyl-5-nitroimidazole-1-ethanol) is an antibiotic with remarkable activity against anaerobic protozoa and bacteria.[8] A growing number of publications have shown that metronidazole can be helpful in the treatment of *Helicobacter pylori* infections,[9] trichomoniasis,[10] and Crohn's disease;[11] however, it is regarded as hazardous for the human health.[12] The presence of a nitro group within the chemical structure of metronidazole facilitates employing electrochemical methods for its determination.[13–15] However, electrochemical sensing of metronidazole using conventional electrodes suffers from a lack of sensitivity and reproducibility. Thus, catalysts such as DNA,[16] silver nanoparticles/sulfonate functionalized graphene,[17] 3D gold nanotube ensembles,[18] and single-walled carbon nanotubes (SWCNTs)[19] have been used to avoid problems with sensitivity and reproducibility. While their application can improve the sensitivity issue, the problem with reproducibility, simplicity or price is not effectively solved.

Iron carbides have gained interest in both fundamental scientific research and in industry owing to their properties, such as an excellent mechanical strength and chemical inertness.[20–22] Moreover, it has been found that they exhibit some unique features compared to iron oxide nanoparticles such as an extraordinary saturation magnetization[23] or chemical stability.[24] Usually, they are classified with respect to the positions of carbon atoms in trigonal-prismatic interstices (*i.e.*, cementite, θ-Fe_3C; Hägg carbide, χ-Fe_5C_2; and Eckström–Adcock carbide, Fe_7C_3) or in octahedral interstices including ε- and η-iron carbide (*i.e.*, $Fe_{2.4}C$ and Fe_2C).[25] The synthesis and potential applications of Hägg carbide have been rarely investigated so far. It is worth noting that the Hägg carbide was successfully tested as an active sacrificial support for the Fischer–Tropsch synthesis[26–32] or it has been found as an admixture in

Regional Centre of Advanced Technologies and Materials, Departments of Experimental Physics and Physical Chemistry, Faculty of Science, Palacký University in Olomouc, Šlechtitelů 27, 783 71 Olomouc, Czech Republic.
E-mail: jiri.tucek@upol.cz, radek.zboril@upol.cz

† Electronic supplementary information (ESI) available: Values of the Mössbauer hyperfine parameters derived from the zero-field ^{57}Fe Mössbauer spectrum and the table comparing various electrochemical methods for the quantification of metronidazole. See DOI: 10.1039/c7nr02383a

‡ These authors contributed equally to this work.

This journal is © The Royal Society of Chemistry 2017

Published on 20 June 2017. Downloaded by Univerzita Palackého v Olomouci on 15/09/2017 06:05:12.

various alloys or austenitic stainless steels.[33,34] Another potential applications of Hägg carbide nanoparticles have been reported recently. For example, Jin *et al.*[35] reported that χ-Fe_5C_2 nanoparticles can exhibit excellent antibacterial capability toward both Gram-negative *Escherichia coli* and Gram-positive *Staphylococcus aureus* under near-infrared (NIR) irradiation. Cowger *et al.*[36] and Huang *et al.*[37] proposed that χ-Fe_5C_2 nanoparticles can serve as effective T2 contrast agents for magnetic resonance imaging (MRI). Photochemothermal cancer therapy as well as a targeted theranostic platform for MRI mediated by Hägg carbide nanoparticles have also been reported.[38,39] However, so far, there has been no report on the application of χ-Fe_5C_2 nanoparticles in the field of electrochemical sensing.

Herein, we report a novel route for the synthesis of high purity Hägg carbide nanoparticles that involves the reaction of β-Fe_2O_3 in the presence of a CO atmosphere at mild temperatures (up to 700 °C). The morphology, chemical and phase composition of Hägg carbide have been monitored by scanning electron microscopy (SEM), X-ray powder diffraction (XRD), and Mössbauer spectroscopy. The electrochemical properties of glassy carbon electrodes modified with χ-Fe_5C_2 were characterized by cyclic voltammetry (CV), square wave voltammetry (SWV), and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). As a proof of concept, the as-prepared Hägg carbide was tested as a promising electrocatalyst for voltammetric detection of the antibiotic metronidazole.

Experimental

Reagents and materials

Potassium phosphate dibasic, potassium hexacyanoferrate(II), potassium hexacyanoferrate(III), and metronidazole were purchased from Sigma-Aldrich. Potassium phosphate monobasic was purchased from Penta. All chemicals were of analytical reagent grade and were used without further purification. All stock solutions were prepared using deionized water (18 MΩ cm^{-1}).

Synthesis of Hägg carbide

Firstly, β-Fe_2O_3 was prepared by thermal decomposition of $Fe_2(SO_4)_3{\cdot}5H_2O$ in the presence of NaCl. Briefly, $Fe_2(SO_4)_3{\cdot}5H_2O$ was mixed with NaCl and subsequently annealed for 1 h at 400 °C. The details of the β-Fe_2O_3 synthetic protocol can be found elsewhere.[40,41] Subsequently, 100 mg of the β-Fe_2O_3 sample were slightly pressed into a ceramic sample holder and inserted into an XRK900 reaction chamber (Anton Paar, GmbH) mounted on an X-ray powder diffractometer. Nitrogen gas as the purifying agent was used for 5 min prior to each measurement. The experiments were carried out in the temperature range of 75 to 700 °C (capturing XRD patterns at stable temperatures with a 25 °C difference, which is equivalent to a linear heating rate of 1.86 °C min^{-1}) in the presence of a carbon monoxide atmosphere (CO) with a constant flow rate of 30 ml min^{-1}.

Modification of GCE with iron oxides and carbides

Glassy carbon electrodes (GCE, 3 mm in diameter, 2Theta Company: Czech Republic) were first polished on a wet silicon carbide paper using 1 and 0.05 μm Al_2O_3 powder sequentially and then washed with water and ethanol for a few minutes, respectively. The modification of GCE was performed by using a drop-coating technique: 10 μl drop of a Hägg carbide suspension (5 g L^{-1}) was coated onto the GCE surface and allowed to dry at ambient temperature to form a thin film.

Characterization techniques

Scanning electron microscopy (SEM) images were captured on a HITACHI SU6600 FEG microscope with an accelerating voltage of 5.0 keV. The sample–detector distance was 7.3 mm.

All the XRD patterns were recorded employing the X'Pert PRO MPD diffractometer (PANalytical, B. V.) in the Bragg–Brentano geometry equipped with a Co X-ray tube (iron filtered CoK_α radiation: λ = 0.178901 nm), a fast X'Celerator detector and programmable divergence and diffracted beam antiscatter slits. The room temperature patterns were recorded in the 2θ range of 5–120° (2θ resolution of 0.017°). Commercially available standards, SRM640 (Si) and SRM660 (LaB_6) standards, from the NIST (National Institute of Standard and Technologies) were used for line positions and instrumental line broadening evaluation, respectively. The crystalline phase identification and Rietveld refinement were performed employing High Score Plus software in conjunction with the PDF-4+ and ICSD databases.

Zero-field ^{57}Fe Mössbauer spectrum was recorded at room temperature employing a Mössbauer spectrometer (MS2007) operating in a constant acceleration mode and equipped with a 50 mCi ^{57}Co(Rh) source.[42,43] The acquired ^{57}Fe Mössbauer spectrum were processed (*i.e.*, noise filtering and fitting) using the MossWinn software program.[44] The values of the isomer shift are referenced to an α-Fe foil sample at room temperature.

All electrochemical experiments were performed using a PGSTAT128N potentiostat (Metrohm Autolab B.V.) monitored by using NOVA software. A conventional three-electrode cell configuration was employed. Bare or iron oxide nanoparticle as well as iron carbide modified glassy carbon electrodes were used as working electrodes, a saturated Ag/AgCl (2Theta, Czech Republic) and a platinum wire were used as the reference and counter electrodes, respectively. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements were performed in 0.1 mol L^{-1} KCl containing a 5 mmol L^{-1} $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ redox probe, and as additional parameters, 5 mV AC amplitude, a bias potential of 220 mV and the frequency ranging from 0.1 Hz to 100 kHz were used; otherwise 0.1 mol L^{-1} phosphate buffer solution (pH = 7.0) was used as a supporting electrolyte.

Results and discussion

Characterization of Hägg carbide nanoparticles

A representative SEM image of the Hägg carbide and its large magnification are depicted in Fig. 1A and B, respectively. The

Published on 20 June 2017. Downloaded by Univerzita Palackého v Olomouci on 15/09/2017 06:05:12.

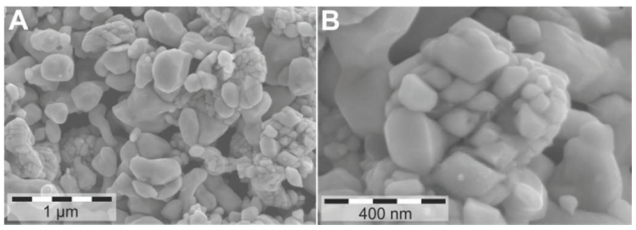


Fig. 1 (A, B) Representative SEM images of Hägg carbide nanoparticles after synthesis under a CO atmosphere.

mean X-ray coherent length (MCL) determined by the Rietveld refinement of diffraction patterns is equal to ~77 nm, which is higher than that observed for the β-Fe_2O_3 precursor (~27 nm). The increase in the MCL can be attributed to sintering of nanoparticles during the thermal processes. In our previous work, we have explored the origin and properties of pure β-Fe_2O_3 nanoparticles and we have pointed out that the system consists of two different fraction sizes.[45] The presence of nanoparticles with two different size fractions is also observable after the synthesis under a CO atmosphere and could be considered as one of the crucial factors for the formation of stable Hägg carbide nanoparticles.

The purity of the as-prepared Hägg carbide sample was characterized employing the XRD technique (see Fig. 2). The diffraction lines correspond to well-crystalized χ-Fe_5C_2 phase with a small amount (~5%) of θ-Fe_3C phase as an admixture.

The temperature evolution of the XRD diffraction patterns collected during the heating of β-Fe_2O_3 nanoparticles under a CO atmosphere is depicted in Fig. 3A; Fig. 3B shows the relative percentage of all the intermediates detected during the solid-state transformation upon increasing the temperature. A graphical representation of the crystal structure of β-Fe_2O_3, Fe_3O_4, α-Fe, θ-Fe_3C, and χ-Fe_5C_2 is shown in Fig. 3C. The thorough XRD monitoring sheds light on the understanding

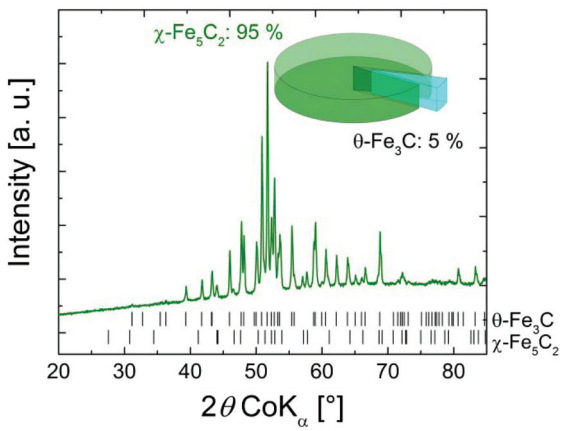


Fig. 2 XRD pattern of the sample prepared by the thermal treatment of β-Fe_2O_3 under a CO atmosphere with peaks corresponding to χ-Fe_5C_2 and θ-Fe_3C.

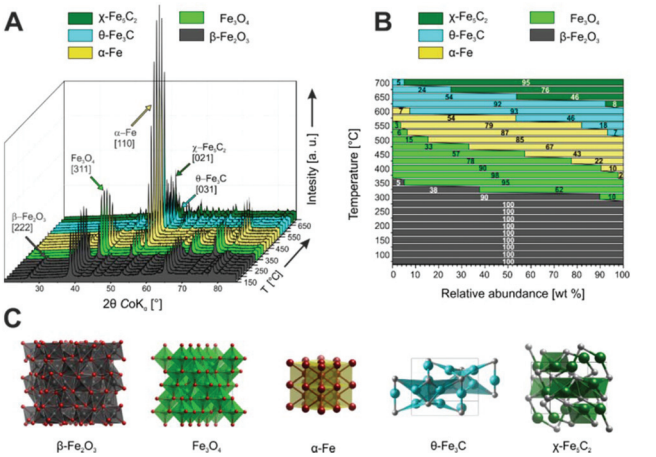


Fig. 3 (A) The temperature evolution of XRD diffraction patterns collected during the heating of β-Fe_2O_3 nanoparticles under a CO atmosphere. (B) Relative percentage of all the intermediates detected during the solid-state transformation upon increasing the temperature. (C) Graphical representation of the crystal structure of β-Fe_2O_3, Fe_3O_4, α-Fe, θ-Fe_3C, and χ-Fe_5C_2 (from left to right).

of the transformation mechanism and allows us to set up the proper conditions during the heating process. It should be noted that the thermal transformation of β-Fe_2O_3 in the presence of CO is a combination of reduction and carburizing processes, respectively. It is evident that several intermediate products such as α-Fe and θ-Fe_3C were formed around temperatures close to ~700 °C before obtaining the final product (χ-Fe_5C_2). A similar mechanism including the thermal decomposition of $Fe(CO)_5$ and further carburization of α-Fe has been observed by Yao *et al.*[46] However, the phase transformation of β-Fe_2O_3 nanoparticles to metastable χ-Fe_5C_2 is very unusual and such a transformation pathway has been observed for the first time. The transformation is probably associated with the rare structural and physical features of the starting material, β-Fe_2O_3. It is well known that β-Fe_2O_3 can exist only in the nanoworld due to the role of surface and free (Gibbs) energies.[47] The Gibbs energy of nanoparticles can be written as follows: $G(i) = G_B(i) + (6V_m/d)G_S(i)$, where G_B is the free energy in the bulk, G_S is the surface energy, V_m is the molar volume, d is the diameter of the nanoparticle, and i represents the particular phase.[48] Hence, it can be predicted that increasing the size as well as the presence of two size fractions of nanoparticles can induce the formation of the χ-Fe_5C_2 phase.

^{57}Fe Mössbauer spectroscopy was used to confirm the purity of the as-prepared χ-Fe_5C_2 nanoparticles in more detail. The room-temperature ^{57}Fe Mössbauer spectrum can be deconvoluted into four sextet spectral components (see Fig. 4) with the derived values of the hyperfine Mössbauer parameters listed in Table S1 in the ESI.† Three sextets, which comprise 95% of the relative spectral area, belong to three nonequivalent cation sites in the crystal structure of χ-Fe_5C_2; the last sextet component reflects the presence of θ-Fe_3C. The distinct

 This journal is © The Royal Society of Chemistry 2017

Published on 20 June 2017. Downloaded by Univerzita Palackého v Olomouci on 15/09/2017 06:05:12.

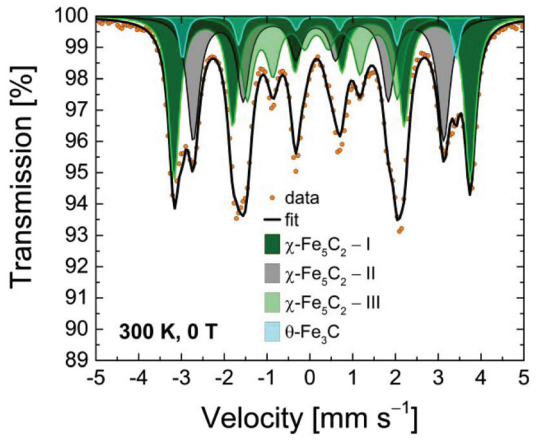


Fig. 4 Zero-field room-temperature ^{57}Fe Mössbauer spectrum of the sample prepared by the thermal decomposition of β-Fe_2O_3 at 700 °C under a CO atmosphere with sextet components identified for χ-Fe_5C_2 and θ-Fe_3C (for details, see Table S1 in the ESI†).

recognition of each sextet is based on the values of the hyperfine magnetic field and different values of quadrupole splitting.[49]

Electrochemical properties of Hägg carbide nanoparticles

The electrochemical features and impedance changes on electrode surfaces modified by β-Fe_2O_3 as well as iron carbides were studied by the EIS technique. All obtained data have been fitted using a modified Randles circuit (see the inset of Fig. 5A); here, R_u is the uncompensated resistance presented as the sum of the resistance of the electrolyte solution and that of the different tested modifiers, C_s is the stray capacitance which develops between wires connecting the working electrode to a current transducer, R_{ct} is the charge transfer resistance, and Z_w is the diffusion known as Warburg impedance. The constant phase element (CPE) describes the interfacial irregularities such as roughness, porosity and/or changes in the electrode geometry.[50,51] The impedance of CPE can be expressed as $Z_{CPE} = Q_{dl}^{-1}(j\omega)^{-n}$, where j is the imaginary unit, ω is the angular frequency, and Q_{dl} is the double-layer pseudo capacitance of a non-stationary interface. Hence, CPE was used instead of classical double-layer capacitance to express the electrochemical system more properly. Fig. 5A shows the Nyquist plots of bare GCE and GCE modified with different modifiers, labeled as GCE/β-Fe_2O_3, GCE/θ-Fe_3C, and GCE/χ-Fe_5C_2, respectively. It should be noted that the diameter of the semicircle in the EIS spectrum is equal to the charge transfer resistance (R_{ct}) which describes the electron transfer kinetics behavior of the redox probe at the electrode interface. The lowest value of R_{ct} was observed for a bare glassy carbon electrode (GCE) indicating no significant obstacle for the electron transfer reaction. Conversely to the bare GCE, when β-Fe_2O_3 as a precursor for the synthesis of Hägg carbide was tested, the value of R_{ct} rapidly increased up to 1580 Ω. Such an increase in the charge transfer resistance could be explained by the structural properties of β-Fe_2O_3. It is known that this iron(III) oxide polymorph exhibits a body-centered cubic "bixbyite" structure with the $Ia\bar{3}$ space group.[52,53] In the β-Fe_2O_3 unit cell, there are three times more d-sites than b-sites (24 Fe^{3+} d-site cations and 8 Fe^{3+} b-site cations), with all the cation sites filled and no free vacant positions remaining (Fig. 5B).[45] Hence, the optical bandgap of β-Fe_2O_3 was found to be around 1.8 eV showing the semiconducting properties. It can be concluded that the β-Fe_2O_3 nanoparticles present on the electrode surface form a barrier decreasing the electron transfer kinetics towards the electrode surface. A significant decrease in the R_{ct} value occurred after the modification of GCE with cementite (1205 Ω) or Hägg carbide (682 Ω). Such a change in the charge transfer resistance can be explained by the crystal structure of both carbides. Cementite (θ-Fe_3C) has a complex orthorhombic crystal structure (*Pnma* space group) with 12 Fe atoms and 4 C atoms per unit cell, where eight atoms (labelled as Fe′) are in "general" positions, four iron atoms (Fe″) are in "special" positions (Wyckoff sites 8*d* and 4*c*, respectively) and four atoms of carbon can be found in the interstices (see Fig. 5C).[54] The crystal structure of Hägg carbide is not explored well but monoclinic[25,55] or pseudo-monoclinic[56,57] structures have been proposed so far. The monoclinic structure (*C*2/*c* space group) consists of 28 atoms in the unit cell, where Fe atoms occupy the Wyckoff positions 8*f*, 8*f*, and 4*e*, while carbon atoms can be found in the Wyckoff position 8*f* (see Fig. 5D). It has been shown that the intercalation of carbon atoms can significantly enhance the electronic properties of carbon-doped materials.[58–61] The expansion of the metal lattice is usually associated with the broadening of the metal d-band, which can change the density of states (DOS) near the Fermi level if compared to the parent metal. Then, the redistribution of the DOS is responsible for the electro-catalytic properties resembling noble metals.[62] The influence of the intercalation of

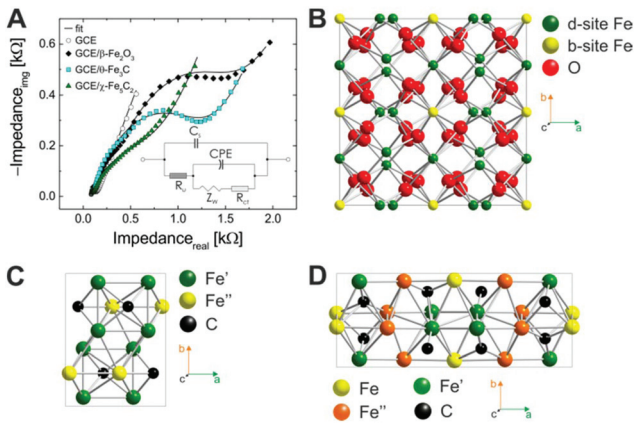


Fig. 5 (A) Nyquist plots of bare GCE (●), GCE/β-Fe_2O_3 (•), GCE/θ-Fe_3C (■), and GCE/χ-Fe_5C_2 (▲). All measurements were performed in 0.1 mol L^{-1} KCl containing 5 mmol L^{-1} $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ as a redox probe at an applied frequency ranging from 0.1 Hz to 100 kHz with an AC amplitude of 5 mV. The inset shows the Randles equivalent circuit for data fitting. The crystal structure of (B) β-Fe_2O_3, (C) θ-Fe_3C, and (D) χ-Fe_5C_2; the direction of projection and symbols for different atoms are illustrated for clarity as well.

Published on 20 June 2017. Downloaded by Univerzita Palackého v Olomouci on 15/09/2017 06:05:12.

atoms into the inner structure of transition metal carbides and/or carbonitrides on electronic properties has also been well described by Naguib *et al.*[63,64] A lower R_{ct} value of the Hägg carbide than that of cementite probably results from the presence of three nonequivalent iron atoms as well as the presence of a higher amount of carbon atoms in the crystal structure of Hägg carbide.

Electrochemical response of metronidazole at the glassy carbon electrode modified with Hägg carbide

As a proof of concept, GCE modified with Hägg carbide was used for the determination of the antibiotic metronidazole. Fig. 6A depicts typical cyclic voltammograms recorded using GCE modified with β-Fe_2O_3, θ-Fe_3C, and χ-Fe_5C_2 in the phosphate buffer solution (PBS, pH 7.0) containing 1.0 mmol L^{-1} metronidazole at a scan rate of 50 mV s^{-1}. As can be seen, one well-defined cathodic peak around −0.7 V was observed for all the tested modifiers. The electrochemical reduction of nitroaromatic compounds on the electrode surface is usually a complex process involving a number of nitro groups, their positions on rings as well as other substituents, which can be found as the components of the aromatic system. In the case of metronidazole, two main reaction processes can be recognized. Firstly, a direct electrochemical reduction of metronidazole on GCE/χ-Fe_5C_2 occurs which is then accompanied by a four-electron reduction of the nitro group into hydroxylamine and subsequent two-electron reduction of the hydroxylamine group into an amino derivative[65,66] (for details of the mechanism, see Fig. 6B). As shown in Fig. 6A, the current response obtained for GCE/χ-Fe_5C_2 is significantly higher than that observed for other modifiers. Such an observation is in perfect agreement with those obtained by electrochemical impedance.

In order to identify analytical parameters such as limit of detection (LoD), limit of quantification (LoQ), reproducibility, *etc.*, the square wave voltammetry (SWV) method was selected and used for further investigation. Fig. 7 shows a set of square wave voltammograms (after the background subtraction) of GCE modified with Hägg carbide nanoparticles in the presence of different concentrations of metronidazole. As can be seen, the SWV curves exhibit a clear cathodic peak around

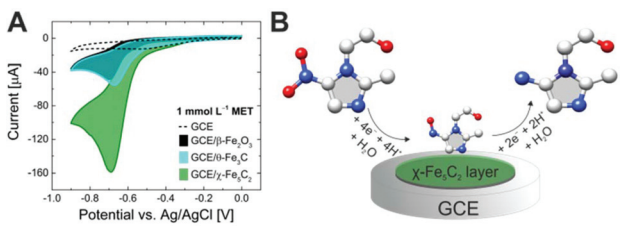


Fig. 6 (A) Cyclic voltammograms of bare GCE (black dashed line) and GCE modified with β-Fe_2O_3 (black line), θ-Fe_3C (blue line), and χ-Fe_5C_2 (green line) in the presence of 1 mmol L^{-1} metronidazole. All CV experiments were performed in the phosphate buffer (0.1 mol L^{-1}; pH = 7.0) at a scan rate of 50 mV s^{-1}. (B) The mechanism of the electrochemical behaviour of metronidazole.

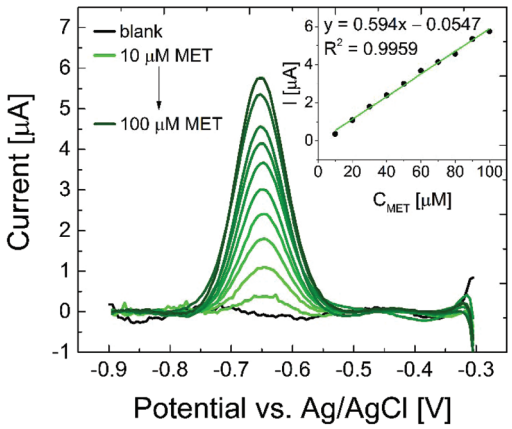


Fig. 7 Square wave voltammograms (after the background subtraction) of GCE/χ-Fe_5C_2 in PBS buffer solution (pH = 7.0) containing different concentrations of metronidazole (amplitude = 25 mV, step height = 5 mV, and frequency = 25 Hz). The inset shows the dependence of the metronidazole concentration *vs.* current for GCE modified with χ-Fe_5C_2.

−0.65 V confirming the presence of metronidazole in PBS buffer solution (pH = 7.0). The calibration plot (see inset in Fig. 7) indicates a perfect linear relationship between the peak currents and the concentration of metronidazole in the range of 10 μmol L^{-1} to 100 μmol L^{-1}. The values of LoD and LoQ can be calculated from the equations given as $3\sigma/k$ and $10\sigma/k$, respectively, where σ is the standard deviation of the *y*-intercept and k is the slope of the calibration plot. Under the given conditions, the calculated values of LoD and LoQ were found to be equal to 2.8×10^{-6} mol L^{-1} and 9.3×10^{-6} mol L^{-1}, respectively. For testing the repeatability of GCE/χ-Fe_5C_2, a 10 μmol L^{-1} solution of metronidazole in PBS buffer (pH = 7.0) was used 10 times with a modified electrode regenerated after each determination. The value of the relative standard deviation (RSD) was found to be 3.01%. Moreover, a 10 μmol L^{-1} solution of metronidazole was determined using five modified GCEs measured under the same conditions as those in the repeatability test in order to gain information on the reproducibility. Then, RSD of the peak current was found to be 4.48%. Moreover, Table S2 in the ESI† shows that the detection limit of the present GCE/χ-Fe_5C_2 system with the SWV method is comparable to those of the previously reported systems employed for the determination of metronidazole. Here, it should be highlighted that a simple experimental setup and also the great repeatability/reproducibility of the developed GCE/χ-Fe_5C_2 platform enable us to overcome the inconvenience associated with complicated systems including, *e.g.*, biocompounds such as DNA.

Conclusions

In summary, we presented a new synthetic strategy to prepare stable Hägg carbide nanoparticles from a rare form of iron(III) oxide (β-Fe_2O_3) at an extraordinary high purity level. The as-prepared nanomaterial was characterized employing the XRD

 This journal is © The Royal Society of Chemistry 2017

Published on 20 June 2017. Downloaded by Univerzita Palackého v Olomouci on 15/09/2017 06:05:12.

technique and Mössbauer spectroscopy to prove its composition as well as its purity. We found that the Hägg carbide nanoparticles prepared by the thermal treatment of β-Fe_2O_3 under a CO atmosphere exhibited excellent electrochemical properties including, for example, low charge transfer resistivity compared to that of other tested materials. Such a decrease in the R_{ct} value was explained in terms of intercalation of carbon atoms to the metal lattice when the expansion of metal lattice is usually associated with the broadening of the metal d-band, changing thus DOS near the Fermi level compared to the parent metal. Moreover, the Hägg carbide nanoparticles were tested as a promising electrocatalyst for voltammetric detection of the antibiotic metronidazole proving its practical applicability.

Acknowledgements

The authors acknowledge the support of the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic (LO1305). The authors also thank Mrs Petra Bazgerová (Regional Centre of Advanced Technologies and Materials, Faculty of Science, Palacky University in Olomouc, Czech Republic) for SEM analyses.

References

1 S. B. Levy and B. Marshall, *Nat. Med.*, 2004, **10**, S122–S129.
2 P. S. Stewart and J. W. Costerton, *Lancet*, 2001, **358**, 135–138.
3 H. C. Neu, *Science*, 1992, **257**, 1064–1073.
4 J. Davies and D. Davies, *Microbiol. Mol. Biol. Rev.*, 2010, **74**, 417–433.
5 A. K. Sarmah, M. T. Meyer and A. B. A. Boxall, *Chemosphere*, 2006, **65**, 725–759.
6 B. Halling-Sorensen, S. N. Nielsen, P. F. Lanzky, F. Ingerslev, H. C. H. Lutzhoft and S. E. Jorgensen, *Chemosphere*, 1998, **36**, 357–394.
7 J. Tolls, *Environ. Sci. Technol.*, 2001, **35**, 3397–3406.
8 C. D. Freeman, N. E. Klutman and K. C. Lamp, *Drugs*, 1997, **54**, 679–708.
9 E. A. J. Rauws and G. N. J. Tytgat, *Lancet*, 1990, **335**, 1233–1235.
10 J. R. Schwebke and D. Burgess, *Clin. Microbiol. Rev.*, 2004, **17**, 794–803.
11 P. Rutgeerts, M. Hiele, K. Geboes, M. Peeters, F. Penninckx, R. Aerts and R. Kerremans, *Gastroenterology*, 1995, **108**, 1617–1621.
12 K. Kapoor, M. Chandra, D. Nag, J. K. Paliwal, R. C. Gupta and R. C. Saxena, *Int. J. Clin. Pharmacol. Res.*, 1999, **19**, 83–88.
13 P. N. Bartlett, E. Ghoneim, G. El-Hefnawy and I. El-Hallag, *Talanta*, 2005, **66**, 869–874.
14 M. B. Gholivand and M. Torkashvand, *Talanta*, 2011, **84**, 905–912.
15 S. A. Ozkan, Y. Ozkan and Z. Senturk, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 1998, **17**, 299–305.
16 X. H. Jiang and X. Q. Lin, *Bioelectrochemistry*, 2006, **68**, 206–212.
17 H. Y. Zhai, Z. X. Liang, Z. G. Chen, H. H. Wang, Z. P. Liu, Z. H. Su and Q. Zhou, *Electrochim. Acta*, 2015, **171**, 105–113.
18 Y. B. Mollamahale, M. Ghorbani, M. Ghalkhani, M. Vossoughi and A. Dolati, *Electrochim. Acta*, 2013, **106**, 288–292.
19 A. Salimi, M. Izadi, R. Hallaj and M. Rashidi, *Electroanalysis*, 2007, **19**, 1668–1676.
20 Y. Hu, J. O. Jensen, W. Zhang, L. N. Cleemann, W. Xing, N. J. Bjerrum and Q. F. Li, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2014, **53**, 3675–3679.
21 Z. H. Wen, S. Q. Ci, F. Zhang, X. L. Feng, S. M. Cui, S. Mao, S. L. Luo, Z. He and J. H. Chen, *Adv. Mater.*, 2012, **24**, 1399–1404.
22 H. Yoshida, S. Takeda, T. Uchiyama, H. Kohno and Y. Homma, *Nano Lett.*, 2008, **8**, 2082–2086.
23 L. J. E. Hofer and E. M. Cohn, *J. Am. Chem. Soc.*, 1959, **81**, 1576–1582.
24 E. de Smit, F. Cinquini, A. M. Beale, O. V. Safonova, W. van Beek, P. Sautet and B. M. Weckhuysen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 14928–14941.
25 A. Leineweber, S. L. Shang, Z. K. Liu, M. Widenmeyer and R. Niewa, *Z. Kristallogr.*, 2012, **227**, 207–220.
26 B. An, K. Cheng, C. Wang, Y. Wang and W. B. Lin, *ACS Catal.*, 2016, **6**, 3610–3618.
27 T. Herranz, S. Rojas, F. J. Perez-Alonso, M. Ojeda, P. Terreros and J. L. G. Fierro, *J. Catal.*, 2006, **243**, 199–211.
28 K. Cheng, M. Virginie, V. V. Ordomsky, C. Cordier, P. A. Chernavskii, M. I. Ivantsov, S. Paul, Y. Wang and A. Y. Khodakov, *J. Catal.*, 2015, **328**, 139–150.
29 Y. H. Choi, Y. J. Jang, H. Park, W. Y. Kim, Y. H. Lee, S. H. Choi and J. S. Lee, *Appl. Catal., B*, 2017, **202**, 605–610.
30 J. Wei, Q. J. Ge, R. W. Yao, Z. Y. Wen, C. Y. Fang, L. S. Guo, H. Y. Xu and J. Sun, *Nat. Commun.*, 2017, **8**, 15174.
31 C. Yang, H. B. Zhao, Y. L. Hou and D. Ma, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 15814–15821.
32 P. Zhai, C. Xu, R. Gao, X. Liu, M. Z. Li, W. Z. Li, X. P. Fu, C. J. Jia, J. L. Xie, M. Zhao, X. P. Wang, Y. W. Li, Q. W. Zhang, X. D. Wen and D. Ma, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2016, **55**, 9902–9907.
33 F. Ernst, Y. Cao and G. M. Michal, *Acta Mater.*, 2004, **52**, 1469–1477.
34 F. Ernst, Y. Cao, G. M. Michal and A. H. Heuer, *Acta Mater.*, 2007, **55**, 1895–1906.
35 Y. J. Jin, J. Deng, J. Yu, C. Yang, M. P. Tong and Y. L. Hou, *J. Mater. Chem. B*, 2015, **3**, 3993–4000.
36 T. A. Cowger, W. Tang, Z. P. Zhen, K. Hu, D. E. Rink, T. J. Todd, G. D. Wang, W. Z. Zhang, H. M. Chen and J. Xie, *Theranostics*, 2015, **5**, 1225–1232.
37 G. M. Huang, J. Hu, H. Zhang, Z. J. Zhou, X. Q. Chi and J. H. Gao, *Nanoscale*, 2014, **6**, 726–730.
38 J. Yu, Y. Ju, L. Zhao, X. Chu, W. Yang, Y. Tian, F. Sheng, J. Lin, F. Liu, Y. Dong and Y. Hou, *ACS Nano*, 2016, **10**, 159–169.

Published on 20 June 2017. Downloaded by Univerzita Palackého v Olomouci on 15/09/2017 06:05:12.

39 J. Yu, C. Yang, J. D. S. Li, Y. C. Ding, L. Zhang, M. Z. Yousaf, J. Lin, R. Pang, L. B. Wei, L. L. Xu, F. G. Sheng, C. H. Li, G. J. Li, L. Y. Zhao and Y. L. Hou, *Adv. Mater.*, 2014, **26**, 4114–4120.
40 R. Zboril, M. Mashlan, D. Krausova and P. Pikal, *Hyperfine Interact.*, 1999, **120**, 497–501.
41 R. Zboril, M. Mashlan, V. Papaefthymiou and G. Hadjipanayis, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2003, **255**, 413–417.
42 J. Pechousek, D. Jancik, J. Frydrych, J. Navarik and P. Novak, *Mossbauer Spectroscopy in Materials Science - 2012*, 2012, vol. 1489, pp. 186–193.
43 J. Pechousek, R. Prochazka, D. Jancik, J. Frydrych and M. Mashlan, in *International Conference on the Applications of the Mossbauer Effect*, ed. H. Muller, M. Reissner, W. Steiner and G. Wiesinger, Iop Publishing Ltd, Bristol, 2010, vol. 217.
44 Z. Klencsar, E. Kuzmann and A. Vertes, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 1996, **210**, 105–118.
45 O. Malina, J. Tucek, P. Jakubec, J. Kaslik, I. Medrik, H. Tokoro, M. Yoshikiyo, A. Namai, S. Ohkoshi and R. Zboril, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 49719–49727.
46 S. Y. Yao, C. Yang, H. B. Zhao, S. W. Li, L. L. Lin, W. Wen, J. X. Liu, G. Hu, W. X. Li, Y. L. Hou and D. Ma, *J. Phys. Chem. C*, 2017, **121**, 5154–5160.
47 M. Gich, A. Roig, E. Taboada, E. Molins, C. Bonafos and E. Snoeck, *Faraday Discuss.*, 2007, **136**, 345–354.
48 S. Sakurai, A. Namai, K. Hashimoto and S. Ohkoshi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 18299–18303.
49 O. Schneeweiss, T. Grygar, B. David, R. Zboril, J. Filip and M. Mashlan, in *Mossbauer Spectroscopy in Materials Science 2008*, ed. M. Mashlan and R. Zboril, Amer Inst Physics, Melville, 2008, vol. 1070, pp. 106–113.
50 J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, P. Bueno, E. Longo and L. O. S. Bulhoes, *J. Electroanal. Chem.*, 1998, **452**, 229–234.
51 J. B. Jorcin, M. E. Orazem, N. Pebere and B. Tribollet, *Electrochim. Acta*, 2006, **51**, 1473–1479.
52 L. Machala, J. Tucek and R. Zboril, *Chem. Mater.*, 2011, **23**, 3255–3272.
53 R. Zboril, L. Machala, M. Mashlan and V. Sharma, *Cryst. Growth Des.*, 2004, **4**, 1317–1325.
54 Z. Q. Lv, F. C. Zhang, S. H. Sun, Z. H. Wang, P. Jiang, W. H. Zhang and W. T. Fu, *Comput. Mater. Sci.*, 2008, **44**, 690–694.
55 J. J. Retief, *Powder Diffr.*, 1999, **14**, 130–132.
56 H. E. du Plessis, J. P. R. de Villiers and G. J. Kruger, *Z. Kristallogr.*, 2007, **222**, 211–217.
57 H. E. du Plessis, J. P. R. de Villiers, G. J. Kruger, A. Steuwer and M. Brunelli, *J. Synchrotron. Radiat.*, 2011, **18**, 266–271.
58 S. W. Li, C. Yang, Z. Yin, H. J. Yang, Y. F. Chen, L. L. Lin, M. Z. Li, W. Z. Li, G. Hu and D. Ma, *Nano Res.*, 2017, **10**, 1322–1328.
59 Y. Liu, T. G. Kelly, J. G. G. Chen and W. E. Mustain, *ACS Catal.*, 2013, **3**, 1184–1194.
60 P. Xiao, X. M. Ge, H. B. Wang, Z. L. Liu, A. Fisher and X. Wang, *Adv. Funct. Mater.*, 2015, **25**, 1520–1526.
61 H. Yin, C. Z. Zhang, F. Liu and Y. L. Hou, *Adv. Funct. Mater.*, 2014, **24**, 2930–2937.
62 J. E. Houston, G. E. Laramore and R. L. Park, *Science*, 1974, **185**, 258–260.
63 M. Naguib, O. Mashtalir, J. Carle, V. Presser, J. Lu, L. Hultman, Y. Gogotsi and M. W. Barsoum, *ACS Nano*, 2012, **6**, 1322–1331.
64 M. Naguib, V. N. Mochalin, M. W. Barsoum and Y. Gogotsi, *Adv. Mater.*, 2014, **26**, 992–1005.
65 D. Y. Kong, B. Liang, H. Yun, H. Y. Cheng, J. C. Ma, M. H. Cui, A. J. Wang and N. Q. Ren, *Water Res.*, 2015, **72**, 281–292.
66 I. Saidi, I. Soutrel, F. Fourcade, A. Amrane, N. Bellakhal and F. Geneste, *Electrochim. Acta*, 2016, **191**, 821–831.

 This journal is © The Royal Society of Chemistry 2017

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA

KATEDRA EXPERIMENTÁLNÍ FYZIKY

Autoreferát disertační práce

Vysokoteplotní procesy v pevné fázi vedoucí k přípravě nanočástic nulamocného železa s kontrolovanými vlastnostmi

Mgr. Josef Kašlík

Školitel: doc. RNDr. Libor Machala, Ph.D.

Konzultant: Mgr. Jan Filip, Ph.D.

Olomouc, 2018

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto disertační práci vypracoval samostatně pod vedením doc. RNDr. Libora Machaly, Ph.D. a že veškerá literatura použitá v této práci je řádně citována.

V Olomouci dne …… ...…....……..

Mgr. Josef Kašlík

Uchazeč: Mgr. Josef Kašlík
Katedra experimentální fyziky
Univerzita Palackého v Olomouci

Školitel: Doc. RNDr. Libor Machala, Ph.D.
Katedra experimentální fyziky
Univerzita Palackého v Olomouci

Oponenti: ……
……
……

……
……
……

Místo a termín obhajoby:

……..……

Místo, kde bude možné se s disertační prací a posudky alespoň 14 dnů před vykonáním obhajoby seznámit:

……..……

Abstrakt

Pro praktické využití nanočástic nulamocného železa (nZVI) v reálných aplikacích je nezbytná relativně jednoduchá a cenově dostupná metoda přípravy. Tyto podmínky splňují metody přípravy v pevné fázi využívající termické redukce oxidů nebo oxyhydroxidů železa. V této materiálově zaměřené disertační práci jsou proto představeny mechanismy termicky indukovaných transformací vybraných forem oxidů železa monitorované pomocí vysokoteplotní rentgenové difrakce se zaměřením na redukční experimenty vedoucí k přípravě nZVI. Součástí mechanismu transformace maghemitu na nZVI je také jeho redukce na magnetit, proto se jedna kapitola zabývá přípravou a charakterizací nestechiometrických magnetitů. Stěžejní část práce se ovšem věnuje přípravě nZVI částic stabilizovaných pomocí cíleného vytvoření oxidické slupky s kontrolovanou tloušťkou mezi 4 a 10 nm, jejich vlastnostem a použití. Je představen vliv tloušťky a charakteru slupky na fyzikálně-chemické charakteristiky nZVI a zejména aplikační potenciál částic se 7 až 10 nm slupkou. V závěru práce je potom prezentováno praktické využití termicky indukovaných procesů pro přípravu některých aplikačně zajímavých materiálů zahrnujících nanočástice magnetitu, Häggova karbidu nebo kompozitní materiály na bázi nZVI ve vápenaté matrici.

Abstract

For practical usage of nanoscale zero valent iron (nZVI) particles in real applications is essential relatively simple and cost effective preparation method. These conditions can be successfully satisfied by the solid state methods based on thermally induced reduction of iron oxides or oxyhydroxides. In this materially oriented thesis are therefore introduced mechanisms of thermally induced transformations of selected iron oxides in situ monitored by variable temperature X-ray diffraction with a focus on reduction experiments leading to preparation of nZVI. A part of maghemite transformation to nZVI is also its reduction to magnetite, one chapter therefore covers preparation and characterization of nonstoichiometric magnetites. However the main part of this work presents the preparation of nZVI stabilized by targeted creation of oxide shell with controllable thickness between 4 and 10 nm, their properties and usage. The influence of shell thickness and its character on physical-chemical characteristics and especially application potential of particles with 7 to 10 nm oxide shell are introduced. The latter part of the work shows the utilization of thermally induced processes for preparation of materials interesting from application point of view covering magnetite and Hägg`s carbide nanoparticles and composite materials based on nZVI in calcium matrix.

Obsah

Úvod……5

1. Teoretická část…… 6

1.1. Oxidy železa…….. 6

1.1.1. Transformační procesy oxidů železa……6

1.1.2. Stechiometrie v systému magnetit/maghemit…….. 8

1.2. (nano)Částice nulamocného železa…….. 9

1.2.1. Příprava nZVI…… 9

1.2.2. Vlastnosti nZVI…….. 9

1.2.3. Modifikace nZVI……10

1.2.4. Využití (n)ZVI……....11

2. Výsledková část……12

2.1. Materiály a procesy předcházející přípravě nZVI……..……. 12

2.1.1. Příprava a vlastnosti magnetitů s kontrolovanou mírou stechiometrie…….....12

2.1.2. Termicky indukované transformace β-Fe_2O_3 v různých atmosférách……....18

2.2. Příprava nZVI, jejich vlastnosti a modifikace……..……....21

2.2.1. Příprava nZVI se sférickou 3D architekturou……21

2.2.2. Částice nZVI stabilizované oxidickou slupkou s kontrolovanou tloušťkou……...23

2.3. Využití nanomateriálů na bázi Fe a termických procesů v praxi……..… 34

2.3.1. Příprava magnetitu s unikátní morfologií pro katalytické aplikace……....34

2.3.2. Příprava nanočástic Häggova karbidu pro elektrochemické aplikace……36

2.3.3. Kompozitní materiály na bázi nZVI ve vápenaté matrici…….…..38

Závěr……..43

Seznam publikací autora……... 45

Literatura……..48

Úvod

Nanotechnologie je relativně nový vědní obor, který zažívá v posledních desetiletích obrovský rozmach. Zabývá se přípravou a vlastnostmi materiálů, jejichž rozměry se pohybují v řádu jednotek nebo desítek nanometrů. Takové materiály mají díky kvantovým jevům a jevům spojeným s konečným rozměrem částic specifické vlastnosti, které je odlišují od jejich makroskopických protějšků. Využití nanotechnologií v praxi je proto stále širší a v současnosti je lze nalézt napříč téměř všemi průmyslovými odvětvími.

Oxidy železa patří mezi látky, které se hojně vyskytují v přírodě. Jejich nejběžnější formy jsou lidstvu známy již několik tisíciletí a v průběhu této doby byly také využívány, například jako pigmenty. S rozvojem vědy a průmyslu se ovšem jejich využití výrazně rozšířilo a v současné době nacházejí uplatnění v celém spektru mnoha průmyslových aplikací, mezi něž patří například biomedicínské aplikace, senzory nebo jejich použití jako prekurzorů při výrobě kovového železa termicky indukovanou redukcí.

Kovové železo lze efektivně využít například v technologiích reduktivního odbourání kontaminantů z podzemních vod. Částice kovového (nulamocného) železa jsou v nich aplikovány do podzemí, kde vytvářejí statickou bariéru, v níž dochází k degradaci kontaminantu obsaženého v protékající vodě. Nanočástice nulamocného železa jsou navíc oproti mikročásticím nebo šponám kovového železa mnohem reaktivnější. Jsou také na rozdíl od mikročástic schopny v podzemní vodě migrovat. Při kontaktu s atmosférickým kyslíkem ale velmi prudce oxidují, což zvyšuje náklady na manipulaci a skladování. Pomocí různých modifikací je ale možné je stabilizovat. Jednou z možností je pasivace, tj. vytvoření tenké oxidické slupky na povrchu částic, která ale zároveň může negativně ovlivnit degradaci kontaminantů.

Jedním z hlavních cílů této práce je proto zmapovat aktuálně využívané metody přípravy nanočástic nulamocného železa, jejich vlastnosti a možnosti jejich modifikace. Jelikož pro jejich praktické aplikace je nejvyužívanější metodou přípravy redukce oxidů nebo oxyhydroxidů železa v pevné fázi, část práce se věnuje také tomuto tématu. Jejím cílem je představit mechanismy termicky indukovaných transformací různých forem oxidů železa v různých atmosférách se speciálním zaměřením právě na přípravu nanočástic nulamocného železa. Stěžejním cílem této práce je ale připravit na vzduchu stabilní materiál na bázi modifikovaných nanočástic nulamocného železa, který by si zároveň zachoval výbornou schopnost degradace polutantů.

1. Teoretická část

1.1. Oxidy železa

Oxidy železa jsou chemické látky, které jsou tvořeny kationty železa a anionty kyslíku nebo hydroxylové skupiny.[1,2] Na základě toho je lze rozdělit na nehydratované a hydratované formy. Protože se tato disertační práce zabývá pouze nehydratovanými formami, budou v následujících podkapitolách představeny jen oxidy železa spadající do této skupiny. Nehydratované formy oxidů železa lze dále rozdělit podle toho, v jakém valenčním stavu atomy Fe obsahují:

(i) pouze ionty Fe^{2+}; zahrnuje pouze FeO (wüstit);[1]

(ii) ionty Fe^{2+} i Fe^{3+}; zahrnuje pouze Fe_3O_4 (magnetit);[1]

(iii) pouze ionty Fe^{3+}; zahrnuje 5 krystalických polymorfů: α-Fe_2O_3 (hematit), β-Fe_2O_3, γ-Fe_2O_3 (maghemit), ε-Fe_2O_3 a ζ-Fe_2O_3, a amorfní oxid železitý.[1,3,4]

Další kapitoly se budou věnovat již pouze oxidům železa, které jsou relevantní pro tuto disertační práci (tj. FeO, Fe_3O_4, α-Fe_2O_3, β-Fe_2O_3, γ-Fe_2O_3).

1.1.1. Transformační procesy oxidů železa

Transformační procesy v oxidech železa jsou obecně závislé na mnoha faktorech jako například velikost a morfologie částic,[5,6] kationtové substituce,[5,7,8] prostředí, v němž k transformaci dochází.[5,9]

Transformační mechanismy v oxidačních podmínkách

Termicky indukované transformace oxidů železa vedou v oxidačních podmínkách ke vzniku Fe_2O_3. Termodynamicky nejstabilnějším polymorfem Fe_2O_3 je hematit a je proto obvykle finálním produktem jak oxidačních procesů wüstitu a magnetitu, tak i termicky indukovaných strukturních transformací jednotlivých polymorfů Fe_2O_3.[5] Mechanismy transformací mohou být buď přímé, nebo mohou zahrnovat více kroků v závislosti na podmínkách a prostředí.

Transformační mechanismy v redukčních podmínkách

Zatímco termická stabilita v oxidačních podmínkách byla poměrně dobře popsána pro většinu forem oxidů železa, jejich stabilitě v redukčních podmínkách již tolik pozornosti věnováno nebylo. Nejčastěji využívanými prostředími pro redukční transformační procesy

jsou atmosféry vodíku nebo oxidu uhelnatého, popřípadě jejich různé směsi.[10-12] Na průběh transformace (tj. na její kinetiku i teplotní intervaly, v nichž k transformacím dochází) má také významný vliv tlak redukční atmosféry, přičemž platí, že s narůstajícím tlakem klesá transformační teplota. Dalším parametrem, který může ovlivnit průběh transformace, je v případě využití směsi plynů koncentrace redukčního plynu.[10]

Mechanismus redukce oxidů železa ve vodíku (nebo směsi vodíku s inertním plynem) byl studován zejména u hematitu. Jeho transformační proces představuje postupnou redukci na magnetit a elementární železo (tj. α-$Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow \alpha$-Fe).[10,11,13] Pozorován byl také tříkrokový mechanismus postupné redukce zahrnující jako meziprodukt i wüstit (tj. α-$Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow \alpha$-Fe), jehož přítomnost byla vysvětlena teplotou přesahující 570 °C (nad níž je wüstit stabilní).[10,13] Podobné schéma transformačního procesu, v němž byl wüstit nahrazen částečně zredukovanou formou magnetitu $Fe_{3+w}O_4$, bylo zaznamenáno při redukci hematitu při teplotách pod 400 °C (tj. α-$Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow Fe_{3+w}O_4 \rightarrow \alpha$-Fe).[11]

Popsat detailně mechanismus redukce maghemitu je značně obtížné vzhledem k jeho izostrukturnímu charakteru s magnetitem. Lze ovšem očekávat, že v návaznosti na uvedené mechanismy redukce hematitu bude probíhat dvou- nebo tříkrokově v závislosti na podmínkách (tj. buď γ-$Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow \alpha$-Fe, nebo γ-$Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow \alpha$-Fe). V případě magnetitu a wüstitu byly popsány redukční mechanismy v závislosti na teplotě, zatímco při teplotách nad 570 °C probíhá redukce magnetitu na α-Fe buď přímo nebo skrz wüstit, při nižších teplotách probíhá pouze přímo.[10] U wüstitu může redukce probíhat buď přímo, nebo s disproporcionací skrz magnetit.[10]

Zatímco ve vodíku vedou transformace při použití dostatečně vysoké teploty ke vzniku elementárního (kovového) železa jako finálního produktu, v prostředí oxidu uhelnatého jsou finálními produkty obvykle karbidy železa spolu s uhlíkem.[10,14] Byly nicméně zaznamenány případy, kdy finální produkt stále obsahoval kromě zmíněných karbidů železa a uhlíku také elementární železo.[15] Mechanismus transformace spočívá v úvodní redukci Fe_2O_3 na α-Fe následované nauhličením materiálu projevujícím se vznikem karbidů železa, popřípadě čistého uhlíku. Redukce Fe_2O_3 na α-Fe může probíhat více způsoby v závislosti na použité teplotě.[15] Zatímco při vyšších teplotách (nad 600 °C) dochází k redukci Fe_2O_3 na wüstit a následně α-Fe (tj. $Fe_2O_3 \rightarrow FeO \rightarrow \alpha$-Fe), při nižších teplotách dochází k redukci Fe_2O_3 nejdříve na magnetit (tj. $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow \alpha$-Fe).[15] Následné nauhličení potom opět probíhá v závislosti na teplotě a množství dostupného uhlíku.[10] Vznikající karbidy železa byly identifikovány zejména jako Fe_3C, případně Fe_5C_2 (mechanismus lze v tomto případě schematicky zaznamenat jako α-Fe $\rightarrow Fe_3C + (Fe_5C_2 + C)$.[14]

Transformační mechanismy v dalších prostředích

Ještě méně pozornosti bylo věnováno transformacím oxidů železa v jiných než výše uvedených prostředích. Lze sem zařadit například atmosféry dusíku, oxidu uhličitého anebo prostředí vakua. Informace dostupné z literatury se týkají zejména stability modifikovaných oxidů železa (např. povrchovou modifikací, imobilizací v různých matricích, atd.) v inertních podmínkách.[16] Obecně lze říci, že jejich stabilita se modifikací zvyšuje.

1.1.2. Stechiometrie v systému magnetit/maghemit

Stechiometrie (x) je v systémech magnetit-maghemit definována jako poměr iontů železa $x = Fe^{2+}/Fe^{3+}$, tzn. že pro ideální stechiometrický magnetit platí, že $x = 0{,}5$, zatímco pro maghemit je $x = 0$ (magnetit, jehož stechiometrie je v rozsahu od 0 do 0,5, je označován jako nestechiometrický).[17] Stechiometrii systému magnetit-maghemit lze zkoumat z různých úhlů pohledu více experimentálními technikami. Mezi nejvyužívanější z nich patří ^{57}Fe Mössbauerova spektroskopie,[9,17-20] rentgenová (RTG) prášková difrakce (XRD)[9,17-19] a selektivní rozpouštění.[17,20,21]

V XRD ukazuje na hodnotu stechiometrie mřížkový parametr, přičemž mezi jeho velikostí a stechiometrií existuje přibližně lineární závislost.[17] Magnetická měření mohou přinést informaci o stechiometrii prostřednictvím změny magnetických vlastností (tj. saturační magnetizace a přítomnosti/absence Verweyova přechodu).[22,23] Mössbauerova spektroskopie nabízí několik modelů fitování nestechiometrických magnetitů.[18,17,19,20] Kvantifikaci stechiometrie nabízí model párové lokalizace elektronů, v němž ionty Fe^{2+} a Fe^{3+} v oktaedrických pozicích tvoří páry; nepárové ionty Fe^{3+} v oktaedrických pozicích a tetraedrické Fe^{3+} jsou potom fitovány jako jedna komponenta; v tomto modelu lze potom kvantifikovat stechiometrii x_m jako:[17,20]

$$x_m = \frac{1/2\ {}^{\mathrm{okt}}\mathrm{Fe}^{2,5+}}{1/2\ {}^{\mathrm{okt}}\mathrm{Fe}^{2,5+} + {}^{\mathrm{tet}}\mathrm{Fe}^{3+}}$$

1.2. (nano)Částice nulamocného železa

Částice nulamocného železa (ZVI) jsou, jak už napovídá jejich název, tvořeny hlavně atomy železa v nulamocném stavu. V dalších částech této kapitoly budou s ohledem na obsah této práce představeny zejména nanočástice nulamocného železa (nZVI), jejich vlastnosti, modifikace a praktické využití zejména v environmentálních aplikacích.

1.2.1. Příprava nZVI

Částice nZVI lze připravit všemi třemi obecně známými přístupy, tj. „top-down“, „bottom up“ a „solid state reakcemi“. Značná část konkrétních způsobů přípravy má ovšem svá úskalí, a proto není jejich praktické použití příliš časté.

Pro přípravu nZVI pro reálné aplikace je využívána zejména příprava v pevné fázi. Ta obvykle zahrnuje redukci železo obsahujících prekurzorů (typicky oxidů nebo oxyhydroxidů železa) za zvýšené teploty. Jako redukčního činidla lze využít například oxid uhelnatý,[10,15] nicméně nejčastěji využívaný je vodík.[10,24] Tento způsob přípravy nZVI je využíván i v komerční sféře.[25] Jako první dostupné se na trhu objevilo nZVI s komerčním názvem RNIP dodávané firmou Toda Kogyo Corp. (v současnosti již není produkt k dispozici).[26,27] To bylo následně nahrazeno různými produkty nZVI vyráběnými firmou NANO IRON.[28,29]

1.2.2. Vlastnosti nZVI

Při vystavení kovového železa oxidačním podmínkám (tj. i okolní atmosféře) dochází i při pokojové teplotě k jeho rychlé povrchové oxidaci.[30] Rychlost oxidace narůstá s klesajícím rozměrem částic.[31] V případě nanočástic je dokonce tak prudká, že při kontaktu s atmosférickým kyslíkem dochází vlivem exotermického charakteru reakce k rozžhavení materiálu.[32,33] To výrazně zvyšuje nároky na skladování materiálu. Existuje ale několik způsobů, které umožňují oxidaci částic nZVI omezit: (i) skladování a transport v inertních podmínkách;[25,34] (ii) skladování a transport v suspenzi (to ovšem výrazně zvětšuje objem materiálu; v suspenzi zároveň dochází k postupné degradaci nZVI);[26] a (iii) stabilizace částic nZVI vytvořením vhodné slupky na povrchu částic (viz kapitola 1.2.3).[25]

Další vlastností nZVI částic, která je klíčová při reálných aplikacích, je jejich tendence k agregaci.[35,36] Ta má původ v přitažlivých magnetických a van der Waalsových interakcích[37] a negativně ovlivňuje schopnost částic migrovat skrz horninové prostředí a způsobuje významné snížení plochy povrchu částic.[36,38] Migrační vlastnosti jsou navíc ovlivněny parametry prostředí.[35]

Nezbytnou vlastností, kterou musí nZVI pro své praktické využití disponovat, je reaktivita. Ta je ovlivněna jak charakteristikami částic,[39,40] tak i parametry prostředí, v němž k reakci dochází.[40,41]

Vzhledem k aplikacím nZVI částic do životního prostředí je jejich důležitou vlastností také toxicita vůči živým organismům. Obecně platí, že se zvyšující se koncentrací nZVI roste také jejich toxicita.[35] Nemodifikované částice jsou nejtoxičtější.[42] Modifikace částic snižuje jejich toxicitu, přičemž nejlepších výsledků bylo dosaženo při použití slupky oxidické.[42] Navíc byl zaznamenán vliv i samotné tloušťky oxidické slupky na toxicitu částic nZVI.[43]

1.2.3. Modifikace nZVI

Jak bylo uvedeno v předchozí kapitole, nZVI mají řadu vlastností, které limitují jejich praktické využití v reálných aplikacích. Většinu z nich lze ovšem efektivně ovlivnit různými způsoby modifikace, mezi něž patří modifikace povrchu částic vytvořením anorganické nebo organické slupky,[44-46] dopování nZVI dalším (vzácným) kovem (bimetalické částice)[47,48] nebo zabudování částic na nebo do vhodné matrice (kompozitní materiály na bázi nZVI).[49,50]

Nejvyužívanějším způsobem anorganické stabilizace nZVI částic je vytvoření oxidické slupky. Dle Cabrera-Mottovy teorie oxidace kovů dochází na povrchu částic i při pokojové teplotě k rychlému vytvoření tenké kompaktní slupky, která za daných podmínek částice stabilizuje.[51] Vzhledem k exotermickému charakteru oxidačního procesu je v případě nanočásticových systémů proto pro její vznik klíčovým faktorem dostatečné omezení dostupného kyslíku. Pasivace oxidickou slupkou může být buď cílená, nebo spontánní. Typickým příkladem spontánního vytvoření slupky je postupné vysušení nZVI připraveného borohydridovou cestou. Zatímco tloušťka slupky vytvořené cílenou pasivací se pohybuje obvykle v rozmezí 2 – 5 nm,[24,52] spontánně vytvořená slupka může dosahovat tloušťky až 25 nm.[34] Cílené vytvoření oxidické slupky bylo představeno zejména na částicích připravených pomocí redukce borohydridem,[26,33] nicméně lze využít nZVI připravené také dalšími způsoby, například kondenzací z plynné fáze,[52,53] vakuovým rozprašováním[52] nebo termicky indukovanými procesy.[24,54] Dostatečného omezení přístupu kyslíku k částicím nZVI lze při cíleném provedení pasivace dosáhnout například postupným připouštěním vzduchu,[24,26,33] použitím směsi plynů s definovaným obsahem kyslíku[55] nebo čistého kyslíku za sníženého tlaku.[53] Charakter a fázové složení cíleně vytvořené slupky potom závisí jak na metodě přípravy nZVI, tak i na způsobu pasivace.[44] Může být tvořena buď amorfním oxidem železitým nebo krystalickými formami oxidů, tj. wüstitem,[56] (ne)stechiometrickým magnetitem a/nebo maghemitem.[52-54]

Vliv slupky na stabilitu a reaktivitu nZVI

Ačkoli je oxidická slupka nejpoužívanějším způsobem modifikace, její pasivační charakter se projevuje také negativním vlivem na reaktivitu. To je způsobeno omezením možnosti elektronového transferu mezi jádrem částic nZVI a polutantem.[26,54] Z pohledu reálných aplikací nZVI se jedná o nežádoucí projev stabilizace, který lze ale opětovným narušením nebo eliminací slupky několika způsoby odstranit a obnovit tak původní reaktivitu částic. První možností je využití ultrazvuku pro lepší dispergaci částic a narušení slupky vlivem jejího popraskání.[57] Tato metoda je ale při reálných aplikacích nepraktická kvůli náročnosti technického provedení. Další možností, která je naopak vhodná pro použití v reálných aplikacích, je chemická aktivace částic spočívající v narušení a/nebo rozpuštění slupky v silně koncentrované suspenzi, které má za následek opětovné zvýšení reaktivity.[32]

1.2.4. Využití (n)ZVI

Počátky technologií zaměřených na reduktivní odbourání polutantů pomocí částic elementárního železa jsou datovány na začátek 90. let.[58] V té době se nejednalo o železo ve formě nanočástic, s jejichž využíváním se začalo až o několik let později, ale o mikročástice, špony nebo granulované železo. Potenciál ZVI se brzy stal předmětem více studií, což vyústilo v jejich praktické využití k in situ degradaci kontaminantů v permeabilních reaktivních bariérách (PRB),[59] kterých začalo brzy rychle přibývat.[60]

Mezi první laboratorní studie, v nichž byly použity nanočástice ZVI, potom patřily experimenty zaměřené na dechloraci trichloretylenu a polychlorovaných bifenylů.[61] Množství studií zaměřených na využití nZVI pro degradaci kontaminantů velmi rychle narůstalo a v současnosti je seznam látek, k jejichž odbourání/degradaci lze využít nZVI, velmi obsáhlý a zahrnuje například těžké kovy, dusičnany, polychlorované uhlovodíky, pesticidy, organická barviva, některé druhy antibiotik, kontrastní látky a viry.[39,54,60,62,63]

nZVI mohou být stejně jako mikročástice nebo špony použity jako statická náplň PRB. Jejich výhodou je ale jejich malý rozměr, díky němuž mohou být také aplikovány pod tlakem nebo pouze vlivem gravitace jako suspenze přímo k ohniskům kontaminace, kde následně migrují spolu s tekoucí vodou.[60] Mezi první takové aplikace patřilo použití bimetalických částic Fe-Pd.[48] V současnosti je využití nZVI (včetně různých modifikací) již zavedenou technologií, která byla aplikována na mnoha lokalitách k odbourání celého spektra kontaminantů.[64]

2. Výsledková část

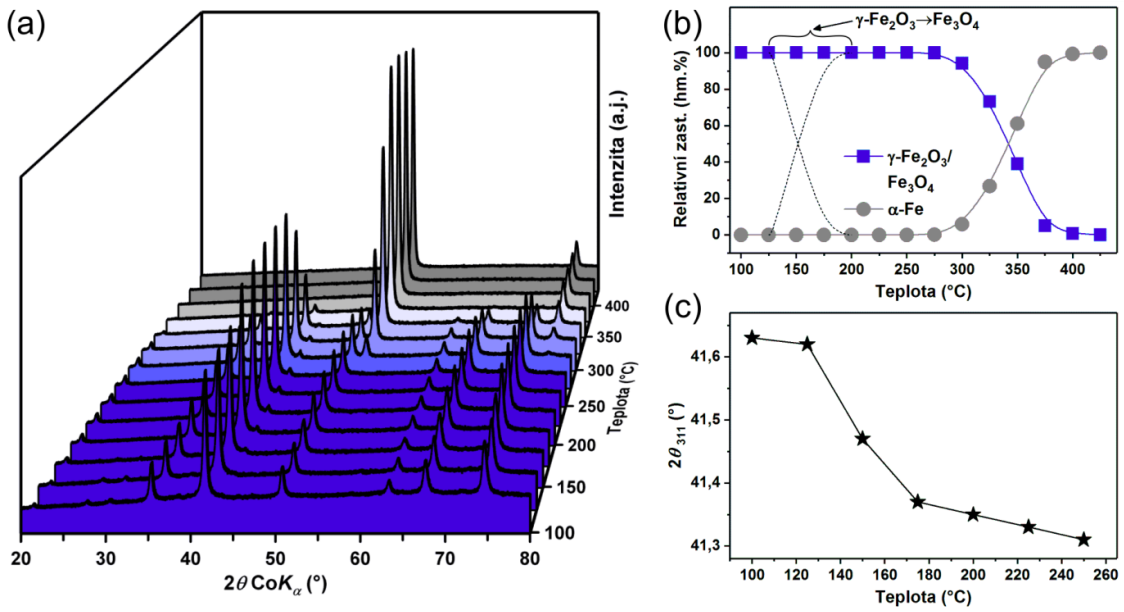
2.1. Materiály a procesy předcházející přípravě nZVI

2.1.1. Příprava a vlastnosti magnetitů s kontrolovanou mírou stechiometrie

Magnetit a maghemit tvoří izostrukturní materiály, které se liší přítomností (u Fe_3O_4) či absencí (u γ-Fe_2O_3) Fe^{2+} iontů ve struktuře, a v nanočásticové formě, kde hrají významnou roli povrchové jevy a jevy spojené s konečným rozměrem částic, je nemusí být snadné rozlišit. Navíc lze jen těžko stanovit, kde se nachází hranice mezi oběma fázemi, když struktura obsahuje jen určité (neúplné) množství iontů Fe^{2+}. Právě množství Fe^{2+} v poměru k Fe^{3+} vyjadřuje stechiometrii systému, a proto jsou takovéto struktury známy jako nestechiometrické magnetity. V této kapitole jsou proto představeny způsob přípravy a vlastnosti nestechiometrických magnetitů s kontrolovanou mírou stechiometrie a možnosti jejího stanovení pomocí různých experimentálních technik.

Mechanismus redukce maghemitu ve vodíkové atmosféře

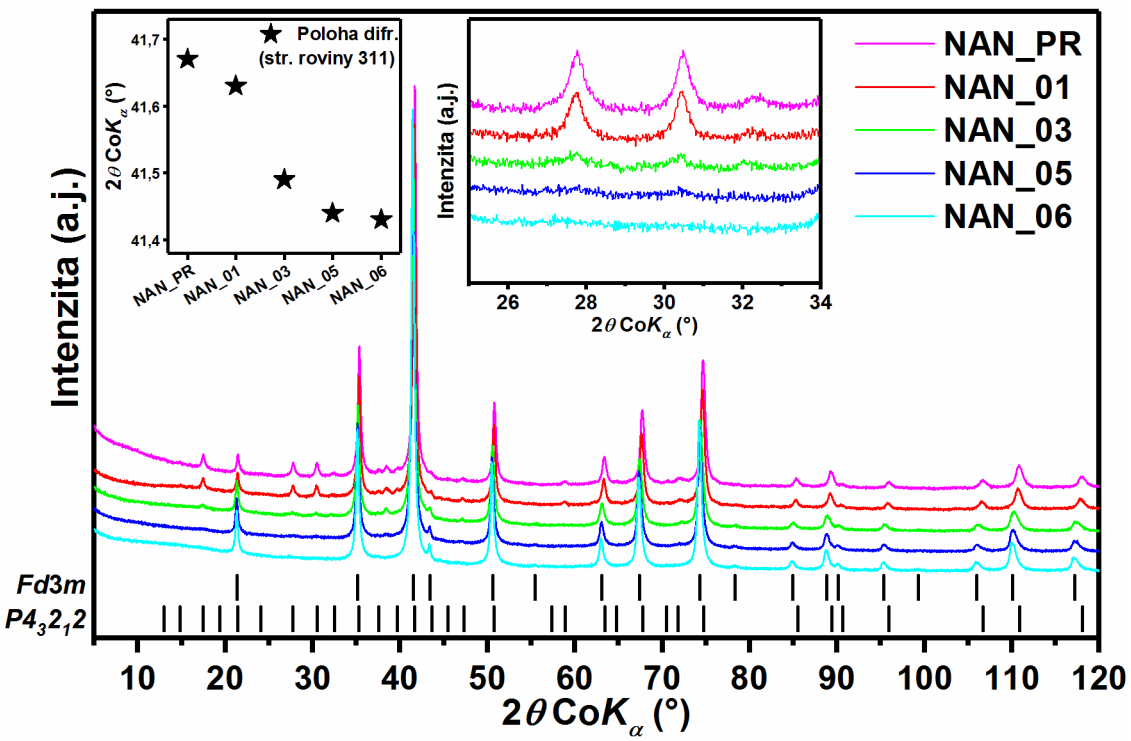
Mechanismus redukce maghemitu ve vodíkové atmosféře monitorovaný pomocí rentgenové difrakce za různých teplot (VT-XRD) je znázorněn na Obr. 2.1.1.1a,b. Výrazná strukturní změna pozorovaná při vyšších teplotách (v intervalu 275 – 400 °C) reprezentuje redukci maghemitu/magnetitu na elementární železo (α-Fe, bcc struktura). Vzhledem k izostrukturnímu charakteru maghemitu a magnetitu není fázový přechod mezi těmito fázemi z vývoje difrakčních záznamů ani z kvantifikace fázového zastoupení na první pohled patrný. Nicméně je známo, že maghemit a magnetit se mírně liší hodnotou mřížkového parametru,[5,65] která se v difrakčním záznamu projevuje mírně odlišnými pozicemi sobě odpovídajících difrakčních čar. Na základě polohy difrakčního maxima příslušejícího difrakcím na strukturních rovinách 311 (Obr. 2.1.1.1c) byl proto odhadnut teplotní interval transformace γ-$Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$ na 125 – 200 °C, který byl dále upřesněn na 145 až 160 °C (přičemž při 160 °C se transformační proces jeví z pohledu XRD za ukončený) pomocí experimentu VT-XRD korkem 5 °C.



Obr. 2.1.1.1. (a) Vývoj RTG difrakčních záznamů v průběhu transformace γ-Fe_2O_3 ve vodíkové atmosféře, (b) kvantifikace fázového zastoupení a naznačeným přechodem γ-Fe_2O_3→Fe_3O_4 a (c) poloha difrakce na strukturních rovinách 311 kubické struktury γ-Fe_2O_3/Fe_3O_4, která umožnila odhadnout teplotu přechodu.

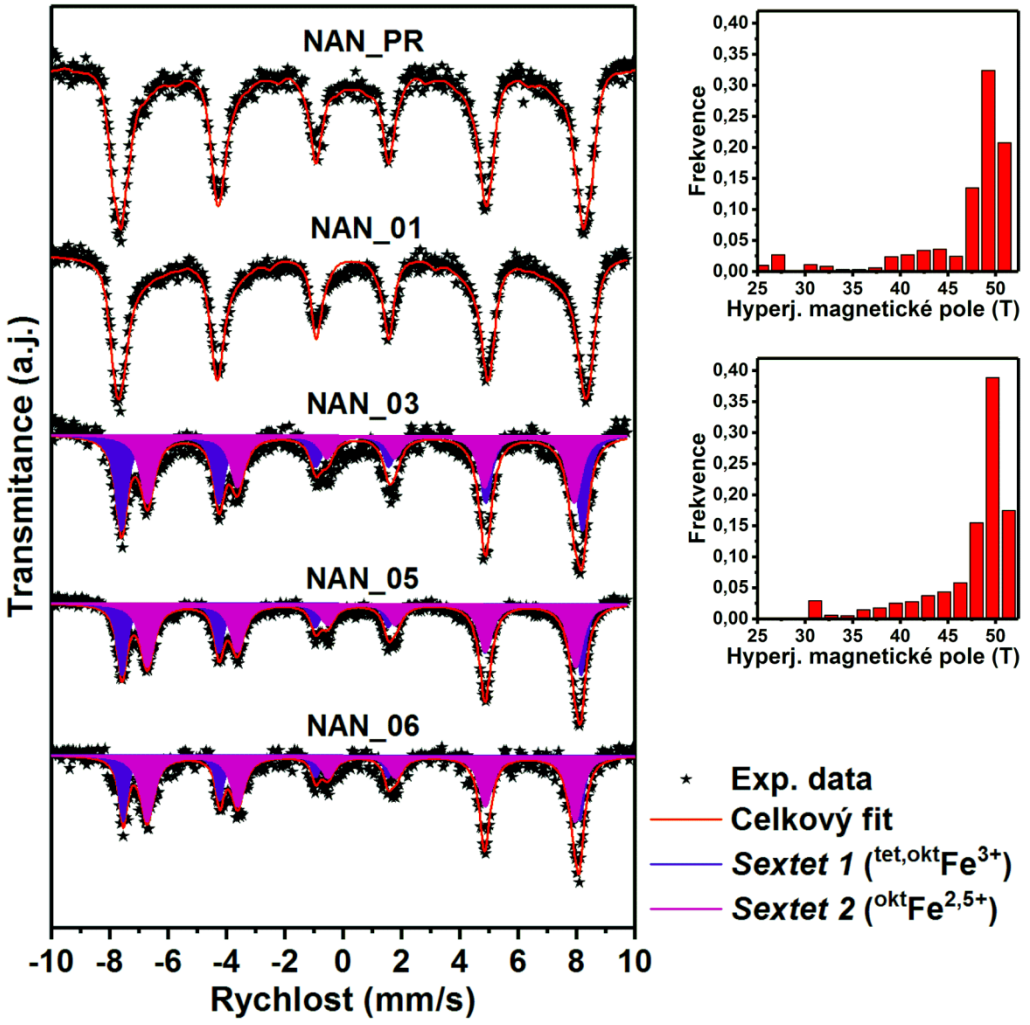
Strukturní a magnetická charakterizace nestechiometrických magnetitů

Částečné uspořádávání vakancí ve struktuře maghemitu i připravených nestechiometrických magnetitů se projevuje vznikem tetragonální superstruktury (kde c ~ 3*a*) s prostorovou grupou $P4_32_12$, která se objevuje v difrakčních záznamech vedle typické kubické struktury s prostorovou grupou *Fd*3*m* (viz Obr. 2.1.1.2). Z přibližně stejného obsahu obou struktur v původním maghemitu zastoupení tetragonální superstruktury ve vzorcích nestechiometrických magnetitů rychle klesá ve směru redukce s ubývajícím množstvím vakancí. Poloha difrakce na strukturních rovinách 311 (vložený graf v Obr. 2.1.1.2) a narůstající velikost mřížkových parametrů u připravených vzorků ve směru redukce ukazují na růst základní buňky způsobený narůstajícím množstvím iontů Fe^{2+} ve struktuře. Tento růst způsobuje větší iontový poloměr Fe^{2+} (0,078 nm) v porovnání s Fe^{3+} (0,065 nm) v oktaedrických pozicích.[66] Střední velikost koherentních domén (MCL) se v průběhu přípravy nestechiometrických magnetitů výrazněji nemění a pohybuje se okolo 30 nm, což je zřejmě způsobeno relativně nízkou teplotou transformace nedostatečnou pro rekrystalizaci nebo sintraci nanočástic.



Obr. 2.1.1.2. RTG difrakční záznamy vzorků nestechiometrických magnetitů a jejich prekurzoru.

Mössbauerovská spektra prekurzoru i připravených vzorků měřená při pokojové teplotě (Obr. 2.1.1.3) jsou tvořena výhradně magneticky rozštěpenými komponentami, což naznačuje magnetické uspořádání částic při pokojové teplotě. Spektra původního a nejméně redukovaného maghemitu vykazují asymetrii naznačující přítomnost více než jednoho sextetu (správně dva; jeden pro Fe v tetraedrických a druhý v oktaedrických pozicích).[67] Nicméně vzhledem k blízkosti jejich hyperjemných parametrů při daných podmínkách a široké distribuci velikosti částic projevující se nejednotnou hodnotou hyperjemného magnetického pole byla spektra fitována pomocí jednoho sextetu s využitím distribuce hyperjemného magnetického pole. Izomerní posun fitovaného sextetu se pohybuje přesně uprostřed hodnot typických pro sextety reprezentující Fe v tetraedrických a oktaedrických pozicích maghemitu.[67] Více redukované vzorky byly fitovány pomocí dvou sextetů (viz Tab. 2.1.1.1):[17] (i) sextet přiřazený atomům železa s efektivní valencí 2,5+ (tj. párované Fe^{2+} a Fe^{3+} v oktaedrických pozicích); (ii) sextet přiřazený tetraedrickým a nepárovým oktaedrickým iontům Fe^{3+}. Ve směru postupující redukce dochází k nárůstu relativní plochy sextetu reprezentujícího $^{okt}Fe^{2,5+}$ na úkor sextetu reprezentujícího $^{tet,okt}Fe^{3+}$ (viz Obr. 2.1.1.3).

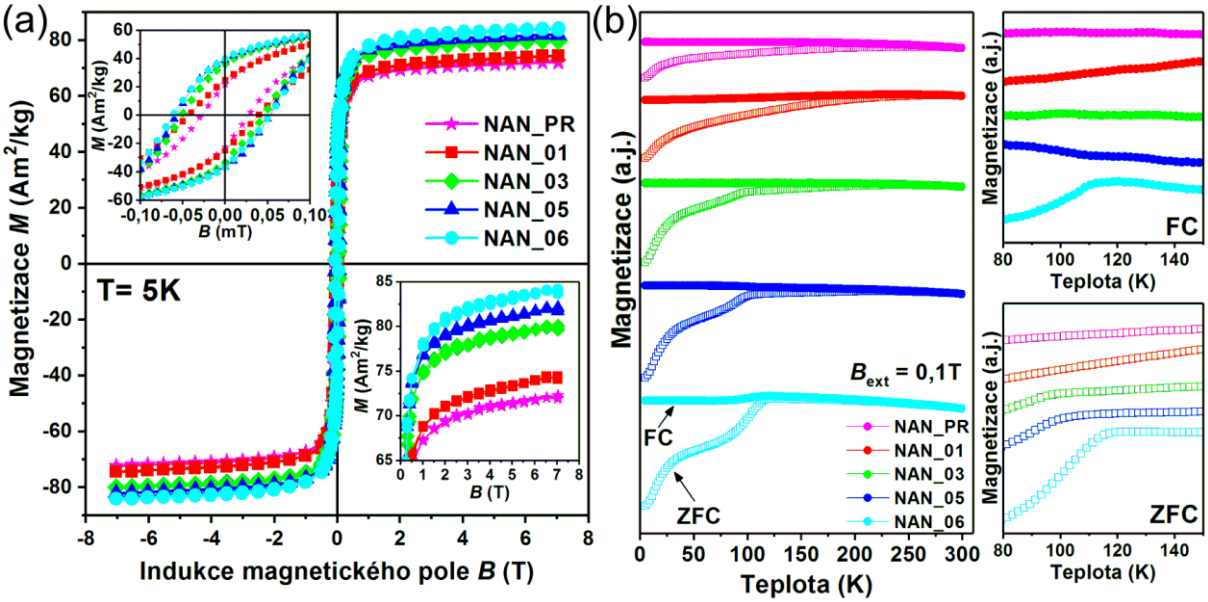


Obr. 2.1.1.3. Mössbauerovská spektra vzorků nestechiometrických magnetitů a jejich prekurzoru měřená při pokojové teplotě. Vpravo jsou uvedeny distribuce hyperjemného magnetického pole pro vzorky NAN_PR a NAN_01.

Tab. 2.1.1.1. Hyperjemné parametry Mössbauerovských spekter při pokojové teplotě; x_m je stechiometrie vypočítaná z relativních ploch (RA) spektrálních komponent; *využití distribuce hyperjemného magnetického pole.

Vzorek	Komp.	δ ±0,01 (mm/s)	ΔE_Q ±0,01 (mm/s)	B_{hf} ±0,3 (T)	Γ ±0,01 (mm/s)	RA ±1 (%)	Přiřazení	x_m ±0,01
NAN_PR	Sextet	0,32	-0,01	44,5*	0,41	100	$^{tet,\,okt}Fe^{3+}$	0
NAN_01	Sextet	0,32	0,00	47,0*	0,38	100	$^{tet,\,okt}Fe^{3+}$	---
NAN_03	Sextet 1	0,31	-0,02	49,1	0,48	53	$^{tet,\,okt}Fe^{3+}$	0,31
	Sextet 2	0,62	-0,01	45,5	0,58	47	$^{okt}Fe^{2.5+}$	
NAN_05	Sextet 1	0,30	-0,02	48,9	0,40	43	$^{tet,\,okt}Fe^{3+}$	0,40
	Sextet 2	0,63	-0,01	45,7	0,58	57	$^{okt}Fe^{2.5+}$	
NAN_06	Sextet 1	0,30	-0,02	48,7	0,35	38	$^{tet,\,okt}Fe^{3+}$	0,45
	Sextet 2	0,63	-0,02	45,6	0,55	62	$^{okt}Fe^{2.5+}$	

Globální magnetické vlastnosti připravených materiálů a původního maghemitu byly charakterizovány pomocí hysterezních smyček a ZFC-FC křivek (Obr. 2.1.1.4). S postupující redukcí maghemitu je patrný trend zvyšování hodnoty saturační magnetizace. Vzhledem k nanočásticovému charakteru materiálů projevujícímu se snížením hodnoty saturační magnetizace oproti makroskopickým protějškům korelují naměřené hodnoty velmi dobře s již publikovanými hodnotami pro maghemit ($M_s \sim 60 - 80$ Am^2/kg) a magnetit ($M_s \sim 92 - 100$ Am^2/kg).[22,68] Navíc asymetrie hysterezních smyček, kterou lze vysvětlit přítomností tenké slupky defektního maghemitu a/nebo magnetitu s mírně odlišným magnetickým uspořádáním oproti jádru částice, naznačuje, že redukce postupuje směrem k jádrům částic. ZFC křivky naznačují, že se materiály nachází z pohledu magnetických měření (časové okno ~ 10 s) v celém teplotním intervalu v magneticky zablokovaném stavu. Verweyův přechod, který může být ovlivněn jak velikostí částic, tak i stechiometrií připravených materiálů,[69] byl pozorován pouze u více redukovaných vzorků (počínaje NAN_03) v intervalu od –183 do –153 °C (tj. od 90 do 120 K).

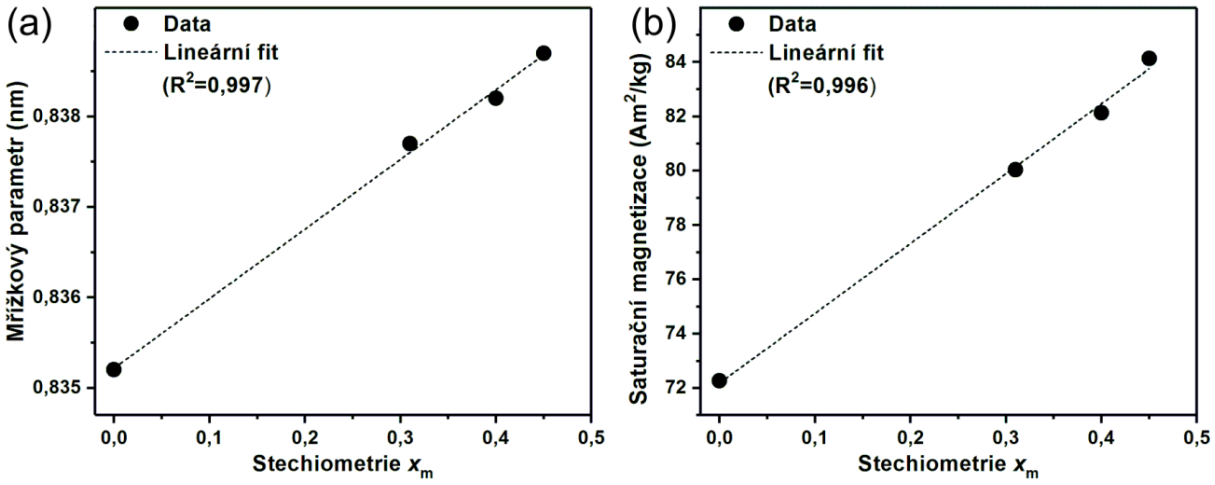


Obr. 2.1.1.4. (a) Hysterezní smyčky vzorků nestechiometrických magnetitů a jejich prekurzoru měřené při teplotě –268 °C (5 K), (b) ZFC-FC křivky vzorků nestechiometrických magnetitů a jejich prekurzoru při aplikaci vnějšího magnetického pole (B_{ext}) 0,1 T.

Korelace metod při stanovení stechiometrie

Výsledky získané pomocí všech tří experimentálních technik jsou ve velmi dobré korelaci. Nicméně vzhledem k tomu, že jak hodnoty mřížkového parametru, tak i saturační magnetizace jsou závislé nejen na stechiometrii, ale také na velikosti částic (se zmenšující se

velikostí částic se snižuje mřížkový parametr i hodnota saturační magnetizace), přímé stanovení stechiometrie z těchto metod by bylo obtížné.[70] Grafy závislosti mřížkového parametru a saturační magnetizace na stechiometrii x_m stanovené pomocí Mössbauerovy spektroskopie (Obr. 2.1.1.5; není zahrnut vzorek NAN_01, jehož Mössbauerovské spektrum bylo fitováno pomocí jednoho sextetu) prezentují v obou případech přibližně lineární závislost mezi porovnávanými veličinami. Pro mřížkový parametr je pozorovaná závislost v souladu s dříve zjištěnými skutečnostmi.[9,17] V případě magnetických dat jsou hodnoty výrazně ovlivněny nanočásticovým charakterem materiálů, a proto srovnání s literaturou není relevantní.



Obr. 2.1.1.5. Korelace (a) mřížkového parametru z XRD a (b) saturační magnetizace z magnetických měření se stechiometrií x_m určenou pomocí Mössbauerovy spektroskopie.

Závěr

Cílem této kapitoly bylo představit metodu přípravy a strukturně-magnetické vlastnosti série nestechiometrických magnetitů s různou mírou stechiometrie připravených termicky indukovanou redukcí maghemitu. Bylo pozorováno, že v prezentovaném nanočásticovém systému dochází k redukci maghemitu na magnetit v teplotním intervalu od 145 do 160 °C. Při zhodnocení stechiometrie připravených materiálů vykazovaly použité charakterizační metody (tj. XRD, Mössbauerova spektroskopie a magnetizační měření) velice srovnatelné výsledky. Byla pozorována přibližně lineární závislost mřížkového parametru i saturační magnetizace na stechiometrii stanovené pomocí Mössbauerovy spektroskopie.

2.1.2. Termicky indukované transformace β-Fe_2O_3 v různých atmosférách

β-Fe_2O_3 patří mezi vzácné polymorfy oxidu železitého. Jeho termická stabilita nebyla dosud komplexně studována a v odborné literatuře se objevují pouze neucelené informace, z nichž plynou výrazné rozdíly v použitých experimentálních podmínkách, které činí srovnání transformačních procesů značně obtížné. Tato kapitola proto přináší komplexní náhled do problematiky termicky indukovaných transformací β-Fe_2O_3 v různých podmínkách zahrnujících atmosféry syntetického vzduchu, vodíku, dusíku, oxidu uhličitého a oxidu uhelnatého a shrnout transformační procesy a podmínky, při nichž k nim dochází.

Transformace β-Fe_2O_3 v atmosféře syntetického vzduchu

Transformace β-Fe_2O_3 v oxidační atmosféře syntetického vzduchu zahrnuje pouze strukturní transformací na hematit v teplotním intervalu 700 až 760 °C (viz Obr. 2.1.2.1a).

Transformace β-Fe_2O_3 v atmosféře oxidu uhličitého

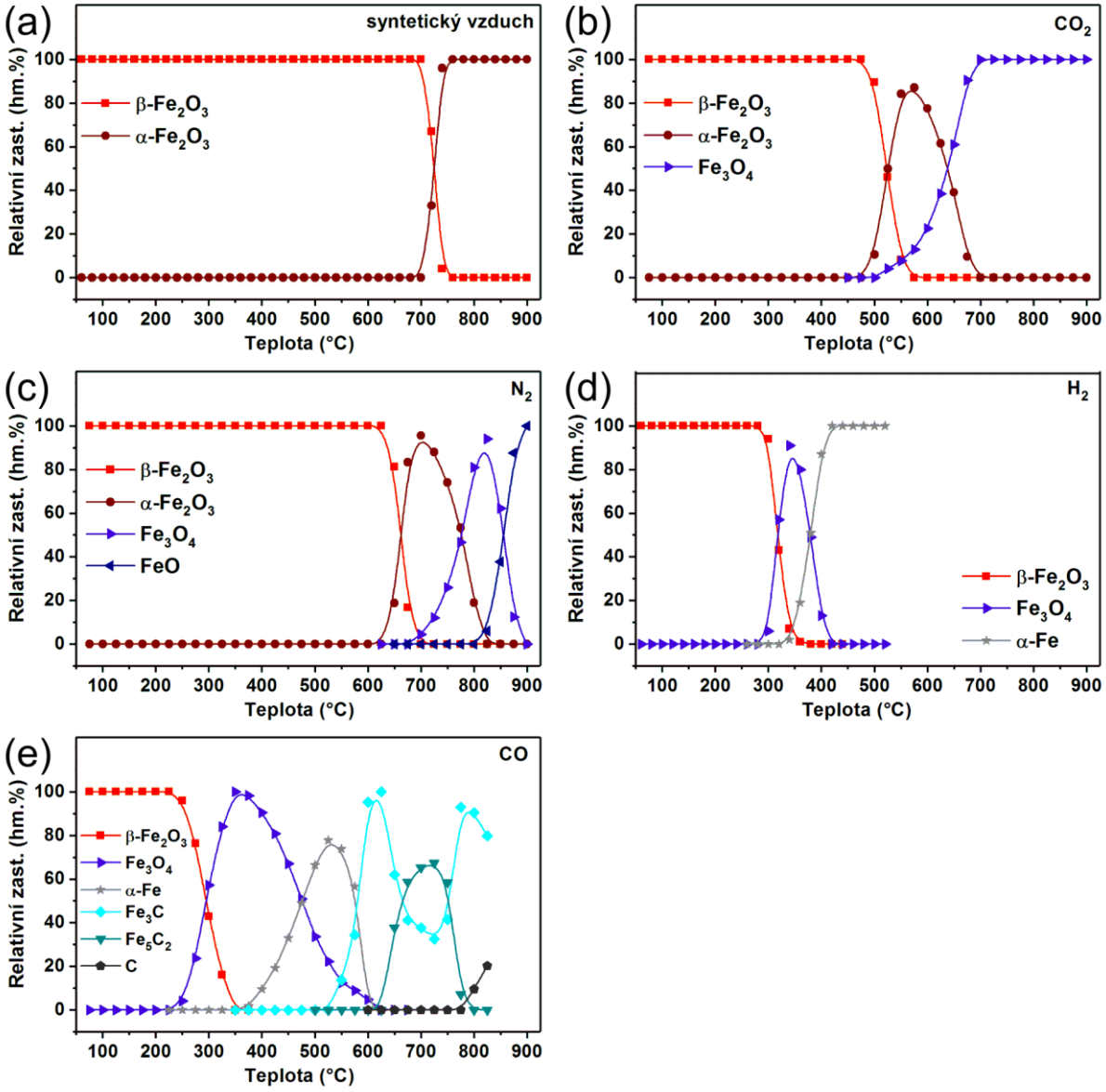
V atmosféře oxidu uhličitého se skládá transformační mechanismus ze dvou fázových přechodů (Obr. 2.1.2.1b). Prvním z nich je strukturní transformace na hematit v teplotním intervalu od 475 do 575 °C. Při 575 °C hematit dosahuje maximálního zastoupení přibližně 85 hm.%. Nicméně od teploty 500 °C dochází dále k transformaci na maghemit/magnetit, která je ukončena při teplotě 700 °C. Vzhledem k jejich izostrukturnímu charakteru je ovšem velmi obtížné obě tyto fáze od sebe v prezentovaných vysokoteplotních experimentech rozlišit, nicméně mřížkový parametr získaný z difrakčního záznamu finálního produktu ukazuje na mírně nestechiometrický magnetit.

Transformace β-Fe_2O_3 v atmosféře dusíku

Celý mechanismus se skládá ze tří transformací (viz Obr. 2.1.2.1c), z nichž dvě jsou spojeny také se změnou valenčního stavu Fe. První je strukturní přechod β-Fe_2O_3 na hematit v teplotním intervalu 625 až 700 °C. Druhou je potom transformace hematitu na kubickou spinelovou strukturu typickou pro maghemit/magnetit. Ta začíná při teplotách nad 675 °C a vzhledem k dalšímu vývoji fázového zastoupení směrem k wüstitu (a tudíž k narůstajícímu zastoupení Fe^{2+} na úkor Fe^{3+}) lze předpokládat, že se s velkou pravděpodobností jedná o (nestechiometrický) magnetit. Od teploty 825 °C dochází také k redukci na wüstit, který tvoří při finální teplotě 900 °C jedinou krystalickou fázi. V difrakčním záznamu finálního produktu bylo kromě majoritního wüstitu zaznamenáno také přibližně 1 – 2 hm.% α-Fe.

Transformace β-Fe_2O_3 ve vodíkové atmosféře

V redukční vodíkové atmosféře probíhá transformace při výrazně nižších teplotách než ve všech předchozích případech. Mechanismus transformace je tvořen dvěma fázovými přechody (Obr. 2.1.2.1d), přičemž oba souvisejí také se změnou valenčního stavu Fe. Prvním je redukce β-Fe_2O_3 na magnetit (v tomto silně redukčním prostředí lze předpokládat, že se opravdu jedná o redukci na magnetit, nikoli o strukturní přechod na maghemit) probíhající při teplotách nad 280 °C. Zastoupení magnetitu dosahuje svého maxima při teplotě 340 °C, přičemž při této teplotě zároveň začíná docházet k úplné redukci na elementární železo (α-Fe). Redukční proces je ukončen při teplotě 420 °C, kdy je vzorek tvořen výhradně α-Fe.



Obr. 2.1.2.1. Kvantifikace fázového zastoupení v průběhu transformace β-Fe_2O_3 v atmosféře (a) syntetického vzduchu, (b) oxidu uhličitého, (c) dusíku, (d) vodíku, a (e) oxidu uhelnatého.

Transformace β-Fe_2O_3 v atmosféře oxidu uhelnatého

Jako nejkomplexnější se jeví mechanismus transformace β-Fe_2O_3 v atmosféře oxidu uhelnatého. Obdobně jako ve vodíku tvoří první dva kroky celého transformačního mechanismu nejprve redukce β-Fe_2O_3 na magnetit a následně na α-Fe (Obr. 2.1.2.1e). K redukci na magnetit dochází v teplotním intervalu 225 až 350 °C. Při dalším nárůstu teploty dochází k pozvolné redukci na α-Fe, které dosahuje maximálního zastoupení při 525 °C. Při dalším zvyšování teploty již transformační procesy ovlivňuje zejména nauhličení a následná tvorba karbidů železa. Jako první se objevuje při 550 °C karbid Fe_3C. S narůstajícím nauhličením dochází také k vzniku metastabilního karbidu Fe_5C_2 (Häggův karbid) dosahujícího maximálního zastoupení při 700 až 725 °C. Jeho obsah následně opět klesá na úkor Fe_3C. Při dalším zvyšování teploty nad 775 °C dochází k deponaci čistého uhlíku ve strukturní formě grafitu. Finální produkt je tvořen z pohledu krystalických fází zejména karbidem Fe_3C, uhlíkem, a velmi malým množstvím α-Fe.

Závěr

V této kapitole byly komplexně představeny a shrnuty termicky indukované transformace β-Fe_2O_3 v různých oxidačních, redukčních i inertních podmínkách zahrnujících atmosféry syntetického vzduchu, oxidu uhličitého, dusíku, vodíku a oxidu uhelnatého. Tab. 2.1.2.1 prezentuje schéma transformačních mechanismů β-Fe_2O_3 v použitých atmosférách, včetně přibližných teplotních intervalů, při nichž k transformacím dochází. Zatímco atmosféra syntetického vzduchu se projevila dle očekávání oxidačními a atmosféra vodíku naopak silně redukčními vlastnostmi, atmosféry oxidu uhličitého a dusíku se v kombinaci s vysokou teplotou projevily jako mírně redukční prostředí. Zvláštní pozornost pak bylo třeba věnovat atmosféře oxidu uhelnatého, která tvořila při nižších teplotách redukční prostředí a při vyšších teplotách prostředí vhodné k nauhličení materiálu.

Tab. 2.1.2.1. Přehled termicky indukovaných transformačních mechanismů β-Fe_2O_3 v atmosférách syntetického vzduchu, oxidu uhličitého, dusíku, vodíku a oxidu uhelnatého.

Atmosféra	Mechanismus transformace
Syntetický vzduch	$\beta\text{-}Fe_2O_3 \xrightarrow{700\text{-}760^\circ C} \alpha\text{-}Fe_2O_3$
CO_2	$\beta\text{-}Fe_2O_3 \xrightarrow{475\text{-}575^\circ C} \alpha\text{-}Fe_2O_3 \xrightarrow{500\text{-}700^\circ C} Fe_3O_4$
N_2	$\beta\text{-}Fe_2O_3 \xrightarrow{625\text{-}700^\circ C} \alpha\text{-}Fe_2O_3 \xrightarrow{675\text{-}825^\circ C} Fe_3O_4 \xrightarrow{825\text{-}900^\circ C} FeO$
H_2	$\beta\text{-}Fe_2O_3 \xrightarrow{280\text{-}340^\circ C} Fe_3O_4 \xrightarrow{340\text{-}420^\circ C} \alpha\text{-}Fe$
CO	$\beta\text{-}Fe_2O_3 \xrightarrow{225\text{-}350^\circ C} Fe_3O_4 \xrightarrow{350\text{-}525^\circ C} \alpha\text{-}Fe \xrightarrow{550\text{-}625^\circ C} Fe_3C \xrightarrow{625\text{-}725^\circ C} Fe_5C_2 \xrightarrow{725\text{-}775^\circ C} Fe_3C \xrightarrow{nad\ 775^\circ C} Fe_3C + C$

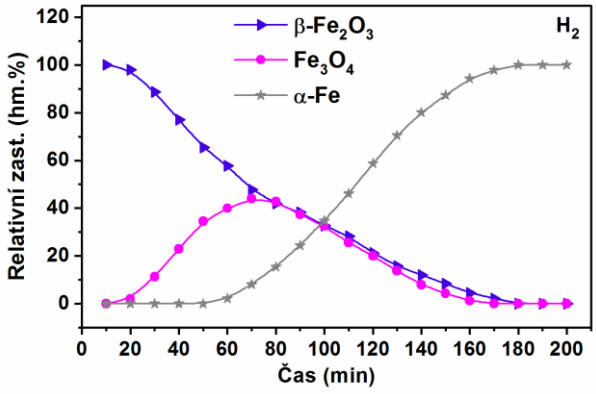
2.2. Příprava nZVI, jejich vlastnosti a modifikace

2.2.1. Příprava nZVI se sférickou 3D architekturou

Běžné způsoby přípravy nZVI částic zahrnující termicky indukovanou redukci železo obsahujících prekurzorů (s částicemi přibližně sférického tvaru) a redukci Fe^{2+} a Fe^{3+} iontů ve vodném prostředí vedou obvykle k částicím s přibližně sférickou morfologií. Takové částice mají tendenci k agregaci, což může vést ke snížení jejich efektivity při odbourávání polutantů. Z tohoto důvodu jsou hledány také částice nZVI s jinou než sférickou morfologií, u nichž by byla agregace potlačena. V této kapitole bude představen vliv morfologie na mechanismus redukce nanočástic Fe_3O_4 se sférickou 3D architekturou a optimalizace podmínek přípravy nZVI tak, aby nedošlo k narušení sférické architektury nanočástic.

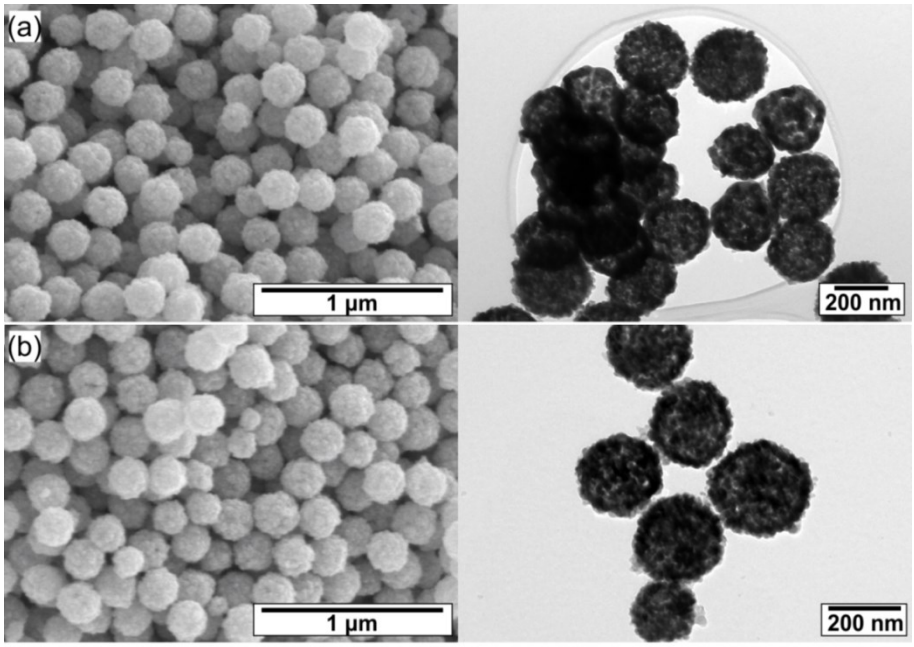
Mechanismus redukce klastrů Fe_3O_4 se sférickou 3D architekturou

Klastry magnetitu se sférickou morfologií o celkové velikosti přibližně 280 nm jsou tvořeny nanočásticemi s MCL o velikosti 18 nm. Vzhledem ke snaze zachování morfologie připravovaných nZVI částic byla zvolena co možná nejnižší teplota redukce v kombinaci spolu se zvýšeným tlakem vodíku, který proces redukce urychluje. Izotermická redukce probíhající při teplotě 300 °C (Obr. 2.2.1.1) se skládá z dvou procesů: (i) z částečné redukce magnetitu na wüstit, která začíná velmi brzy po dosažení teploty 300 °C; a (ii) z následné redukce na α-Fe, které se v difrakčních záznamech objevuje po 70 minutách izotermického žíhání. Úbytek magnetitu je pozvolný a trvá 180 min. S narůstajícím zastoupením α-Fe postupně klesá množství wüstitu. To naznačuje, že wüstit tvoří rozhraní mezi magnetitem a α-Fe, které se s postupující redukcí zmenšuje.



Obr. 2.2.1.1. Kvantifikace fázového zastoupení v průběhu transformace Fe_3O_4 se speciální 3D sférickou morfologií nanočástic v atmosféře H_2.

Z pohledu fázového složení je připravený materiál tvořen čistým α-Fe s mírně zvětšenými MCL (25 nm) oproti použitému magnetitu. Čistotu α-Fe z pohledu železo obsahujících fází potvrdilo také Mössbauerovské spektrum v němž sextet reprezentující α-Fe tvořil jedinou komponentu. Připravený materiál si zároveň zachovává morfologické vlastnosti použitého magnetitu, což potvrzují snímky z elektronové mikroskopie (Obr. 2.2.1.2).



Obr. 2.2.1.2. Snímky pořízené pomocí SEM (vlevo) a TEM (vpravo) vzorku (a) magnetitu a (b) připravených nZVI částic se sférickou 3D architekturou.

Závěr

Tato kapitola představila přípravu nanočástic ZVI uspořádaných do klastrů se sférickou 3D architekturou. Termicky indukovaná redukce klastrů nanočástic magnetitu se ukázala jako vhodná metoda přípravy, která při volbě relativně nízké teploty redukce v kombinaci se zvýšeným tlakem vodíku vedla k přípravě nZVI se zachovanými morfologickými vlastnostmi. Charakterizace připravených částic nZVI pomocí XRD a Mössbauerovy spektroskopie potvrdila fázovou čistotu materiálu, který je vzhledem k velké ploše povrchu aplikačně zajímavý v oblasti čištění vod.

2.2.2. Částice nZVI stabilizované oxidickou slupkou s kontrolovanou tloušťkou

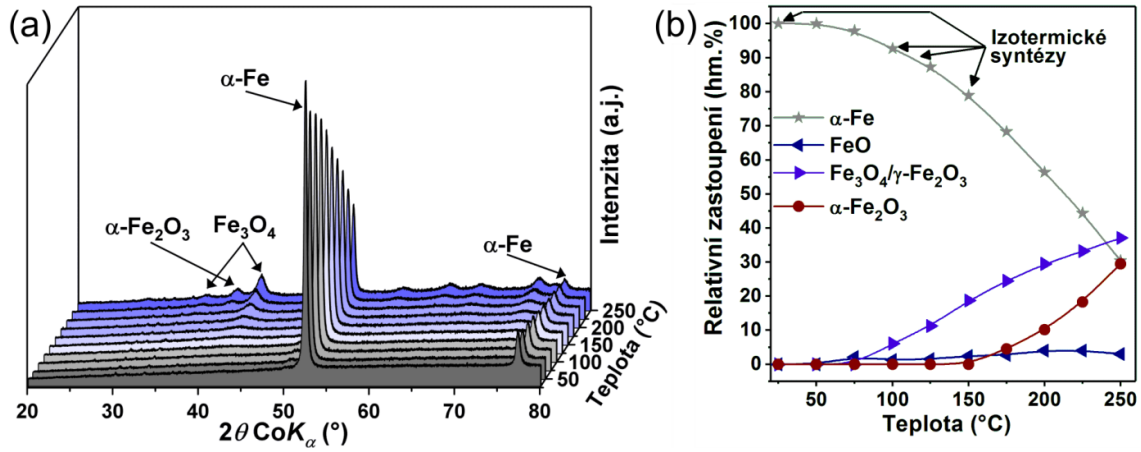
V současné době patří nZVI v oblasti čištění podzemních vod a půd mezi nejvyužívanější průmyslové materiály s redukčními vlastnostmi. Nemodifikované částice nZVI jsou pyroforické, což zvyšuje nároky na jejich skladování a přepravu. Z tohoto důvodu lze povrch částic stabilizovat (pasivovat) anorganickou slupkou, v tomto případě oxidickou, která zajišťuje materiálu stabilitu na vzduchu. Ačkoliv způsoby modifikace povrchu částic oxidickou slupkou jsou již známy, mechanismus jejího vzniku a možnost řízení její tloušťky nebyly dosud objasněny. Běžné způsoby pasivace ale zároveň negativně ovlivňují reaktivitu materiálu, což vedlo ke studiu možností reaktivace pasivovaných nZVI před jejich použitím, mezi něž patří například sonifikace, a zejména proces označovaný jako aktivace nZVI. Na rozdíl od přechozích kapitol se tato část práce zabývá modifikací povrchu již připravených částic. Jejím cílem je objasnění mechanismu vzniku slupky, možnosti řízení její tloušťky vhodnou volbou podmínek přípravy a její vliv na fyzikálně-chemické charakteristiky připravených částic. Dalším cílem je příprava takového materiálu, který by byl stabilní na vzduchu a zároveň by si zachoval své výhody v oblasti reaktivity (tj. nebyla by nutná jeho reaktivace).

In situ pozorování povrchové oxidace nZVI

Vystavení nemodifikovaných částic nZVI kontaktu s atmosférickým kyslíkem vede k jejich velmi prudké oxidaci. To je způsobeno prakticky neomezenou dostupností atmosférického kyslíku v kombinaci s nanočásticovým charakterem nZVI, kdy velká plocha povrchu poskytuje reakční prostor pro oxidaci velkého množství atomů Fe současně. Z tohoto důvodu je pro rychlost oxidace nZVI klíčové množství dostupného kyslíku. In situ monitorovaná oxidace povrchu nemodifikovaných nZVI byla proto provedena pomocí tří komplementárních experimentálních technik (tj. VT-XRD, TGA a TPO) v prostředí s výrazně omezeným množství kyslíku.

Náhled na strukturní změny související s oxidací částic nZVI umožnila VT-XRD. Na Obr. 2.2.2.1 je znázorněn vývoj difrakčních záznamů a fázového zastoupení při experimentu s krokovým zahříváním materiálu až do teploty 250 °C. Již při relativně nízkých teplotách (okolo 75 °C) začíná docházet k oxidaci α-Fe na wüstit (FeO). Navíc při teplotách od 100 °C je v difrakčních záznamech pozorována také kubická spinelová struktura patřící magnetitu/maghemitu. Vzhledem k tomu, že zastoupení wüstitu dosahuje 3 – 4 hm.% v průběhu celého zbytku experimentu a množství magnetitu dále narůstá až na finálních

37 hm.% při 250 °C, lze předpokládat, že wüstit tvoří rozhraní mezi jádry nanočástic tvořenými α-Fe a magnetitovou slupkou na jejich povrchu. Kromě zmíněných procesů dochází při teplotách nad 175 °C k další oxidaci na hematit. V průběhu celého experimentu pokleslo relativní zastoupení α-Fe na úkor přítomných oxidů z původních 100 na finálních 30 hm.%.

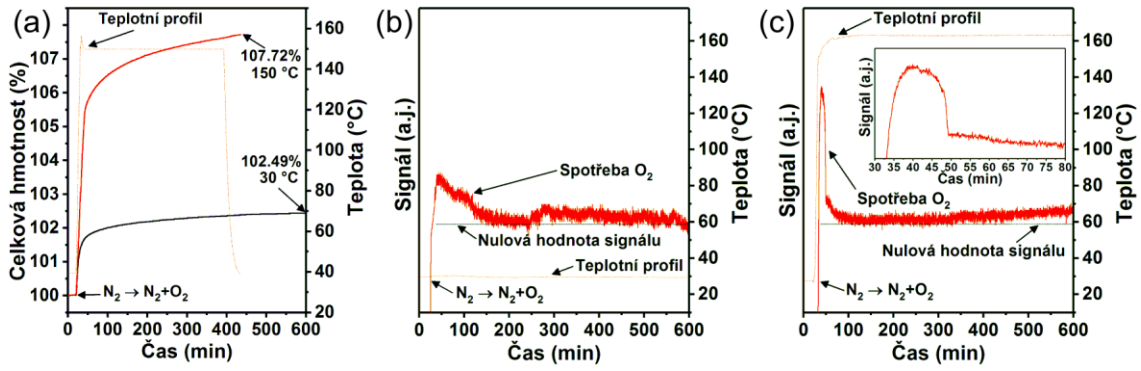


Obr. 2.2.2.1. (a) Vývoj RTG difrakčních záznamů a (b) kvantifikace fázového zastoupení během růstu oxidické slupky na nanočásticích ZVI při krokovém zahřívání materiálu v atmosféře směsi 2 mol.% O_2 v N_2. V části (b) jsou uvedeny teploty, které byly následně použity při izotermické přípravě stabilních nZVI s různou tloušťkou oxidické slupky.

Pro hlubší porozumění procesu tvorby oxidické slupky, kterou je obtížné kvantifikovat pomocí XRD, byla zapojena také TGA. Oxidace nZVI (čistého α-Fe) na Fe_3O_4 nebo Fe_2O_3 je teoreticky spojena s nárůstem hmotnosti 38,2, respektive 43,0 %. Oba provedené experimenty (tj. při pokojové teplotě i při 150 °C, Obr. 2.2.2.2a) ukazují na prudké zvýšení hmotnosti během prvních 15 min od začátku experimentu (tj. promývání reakční komory směsí 2 mol% O_2 v N_2). Ačkoliv při pokojové teplotě činil celkový nárůst hmotnosti 2,5 % (odpovídá 6,5 hm.% magnetitu), více než 1,5 % bylo dosaženo právě během prvních 15 min. Při teplotě 150 °C se celková hmotnost zvětšila o 7,7 % (odpovídá obsahu magnetitu 20,4 hm.%), z nichž značná část (5,5 %) byla opět dosažena během prvních 15 min. Podle Cabrera-Mottovy teorie oxidace kovů lze prudký nárůst hmotnosti na počátku experimentu vysvětlit vytvořením velmi tenké vrstvy oxidů železa na povrchu částic.[51] Jeho následné zpomalení je způsobeno sníženou schopností iontů železa difundovat skrz oxidickou slupku z jader na povrch částic.[71] Jako velmi zajímavé se navíc jeví srovnání experimentů TGA a VT-XRD při 150 °C. Množství magnetitu kvantifikované z difrakčních záznamů po 360 min velmi dobře koreluje s vypočítaným množstvím magnetitu obsaženým po 360 min

experimentu (je nutno vzít také v úvahu, že část slupky, zejména její úplný povrch na rozhraních, bude vždy rentgeno-amorfní; z XRD 17 hm.%., z TGA 19,8 hm.%).

Třetí použitá technika, TPO, umožnila náhled na mechanismus růstu slupky skrz množství spotřebovaného kyslíku reprezentovaného intenzitou signálu (Obr. 2.2.2.2b,c). Prudký nárůst signálu v obou provedených experimentech (tj. při pokojové teplotě a při 160 °C) potvrzuje vytvoření monovrstvy atomů kyslíku na povrchu nanočástic. Rozdíl je ovšem v kinetice tvorby oxidické slupky, která je řízena teplotně závislou rychlostí difúze atomů železa. Zatímco v experimentu při pokojové teplotě docházelo k pozvolnému poklesu intenzity signálu k nulovým hodnotám po dobu 150 min, v experimentu při 160 °C zůstala intenzita signálu blízko svého maxima přibližně 10 min, poté byl pozorován prudký pokles následovaný pozvolným přiblížením k nulové hodnotě. Tento vývoj opět reflektuje Cabrera-Mottovu teorii oxidace kovů, kdy pokles intenzity signálu reprezentuje nastávající saturaci kyslíku v povrchových vrstvách slupky, zatímco fluktuace signálu mírně nad nulovou hodnotou reprezentuje dosažení rovnováhy mezi nově adsorbovaným kyslíkem a kyslíkem začleněným do struktury oxidů železa.



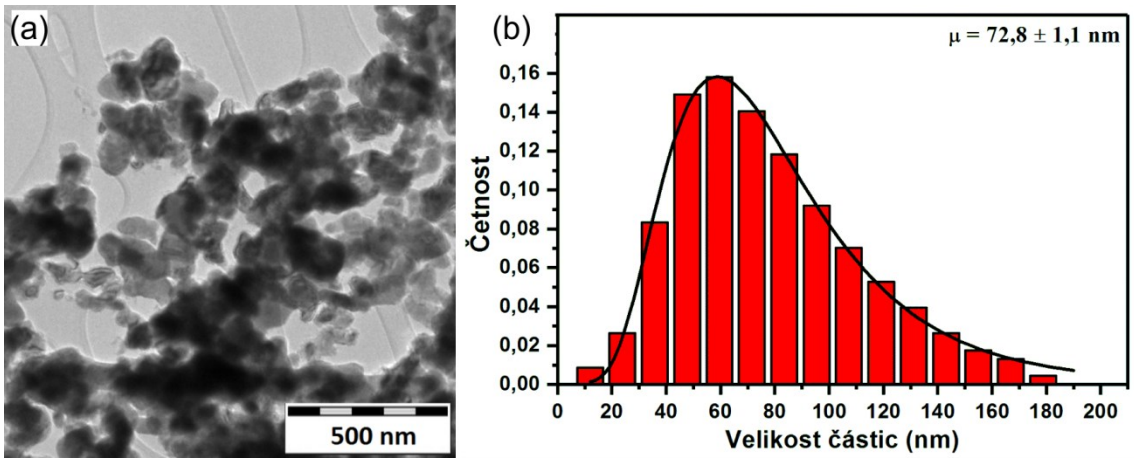
Obr. 2.2.2.2. Růst oxidické slupky na povrchu nZVI částic při izotermickém žíhání v atmosféře směsi 2 mol.% O_2 v N_2 zachycen pomocí (a) TGA při 30 a 150 °C, (b) TPO při 30 °C a (c) TPO při 160 °C.

Vlastnosti připravených na vzduchu stabilních nZVI

Zatímco experimenty zaměřené na in situ monitorování růstu oxidické slupky byly provedeny s použitím pouze malého množství materiálu (v řádu jednotek až desítek mg), nZVI s kontrolovanými tloušťkami slupek byly připraveny v množstvích desítek gramů.

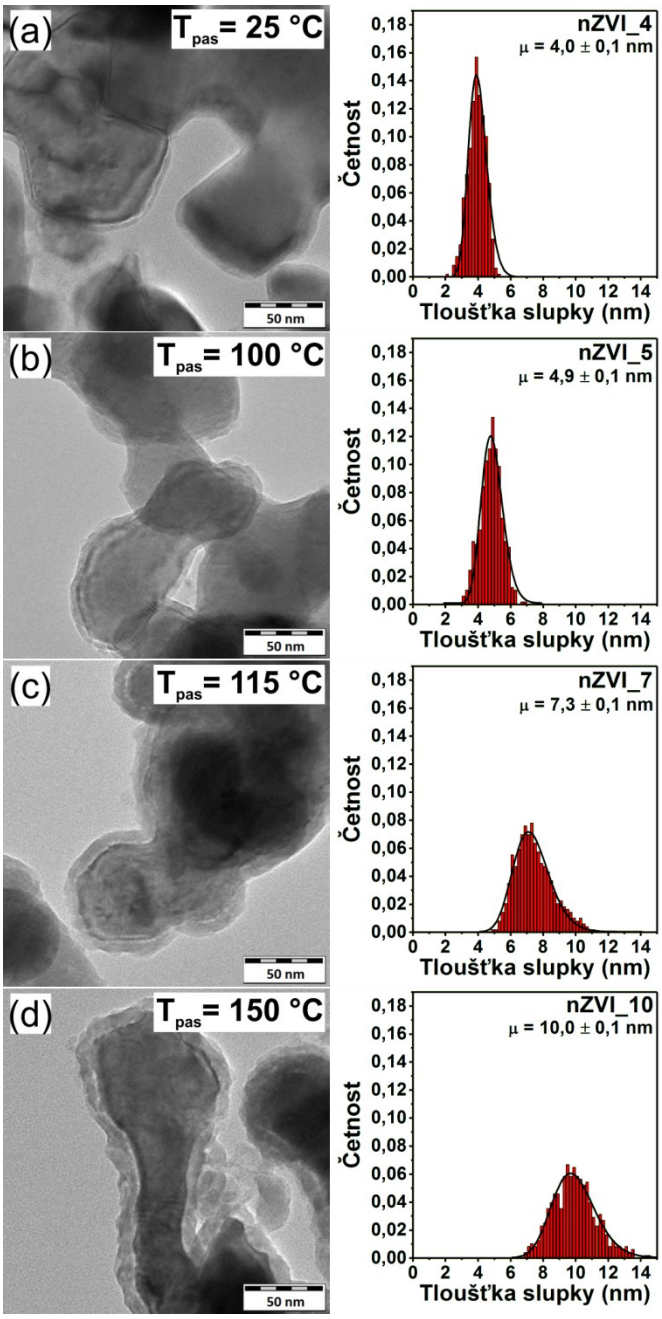
Z morfologického pohledu tvoří nZVI připravené termicky indukovanými procesy obvykle klastry agregovaných nanočástic(Obr. 2.2.2.3a). Střední velikost částic se pohybuje okolo 73 nm (hodnota zahrnuje jádra i slupku; velikostní distribuce odpovídá log-normálnímu rozdělení; Obr. 2.2.2.3b) a vzhledem k množství hodnot potřebnému k dosažení

dostatečné statistické kvality byla stanovena ze vzorků nZVI se 4 a 5 nm slupkou (teplota přípravy nZVI byla v obou případech stejná a zároveň výrazně vyšší než teplota pasivace, proto lze předpokládat, že současné využití obou vzorků k výpočtu distribuce velikosti částic lze použít, aniž by došlo ke zkreslení skutečných hodnot).



Obr. 2.2.2.3. (a) Snímek agregovaných částic nZVI pořízený pomocí TEM, (b) distribuce velikosti částic spočítaná ze vzorků nZVI_4 a nZVI_5.

Schopnosti řídit tloušťku pasivační oxidické slupky na částicích nZVI bylo dosaženo vhodnou volbou podmínek přípravy (zejména teploty a času). Nejdůležitějším parametrem přípravy je ovšem dostatečné omezení množství dostupného kyslíku, které nejen, že brání nekontrolované oxidaci částic nZVI, ale také umožňuje vytvoření slupky s relativně úzkou distribucí tloušťky. Střední velikosti tloušťky slupek se u připravených vzorků potom pohybují v rozsahu od 4,0 do 9,9 nm (viz Obr. 2.2.2.4 a Tab. 2.2.2.1). Navíc se kromě tloušťky slupky mění také její charakter. Zatímco u vzorků nZVI s tenkými slupkami (4 a 5 nm) jsou celé částice homogenně pokryty kompaktní slupkou bez viditelných trhlin a defektů, u částic se 7 nm slupkou je již její narušení zřetelné. Trhliny a defekty ve slupce jsou potom výrazně častější u částic s 10 nm slupkou.



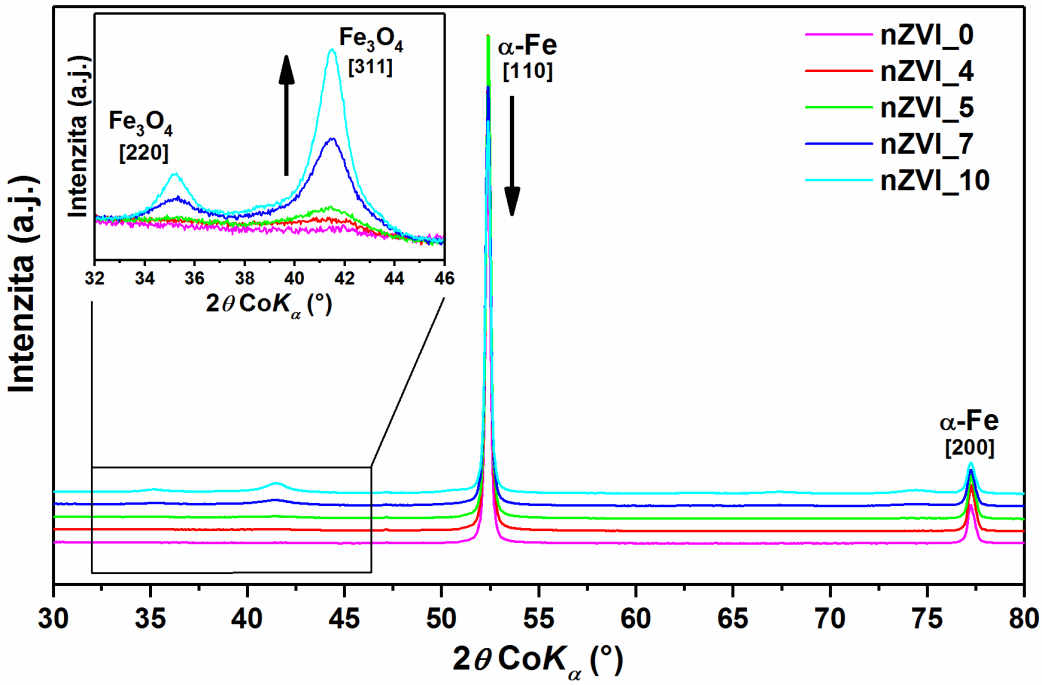
Obr. 2.2.2.4. Reprezentativní snímky připravených částic nZVI s oxidickou slupkou o tloušťce (a) 4, (b) 5, (c) 7 a (d) 10 nm pořízené pomocí TEM včetně teploty přípravy a distribuce tloušťky oxidické slupky.

Charakter oxidické slupky také výrazně ovlivňuje SSA a porozitu. Ačkoliv se SSA u nZVI připravených borohydridovou cestou pohybuje typicky okolo 40 až 50 m^2/g,[72] u nZVI připravených termicky indukovanými procesy je menší.[73] Připravené nZVI částice s kontrolovanou tloušťkou oxidické slupky vykazují SSA v rozsahu od 18,4 do 24,4 m^2/g, přičemž SSA narůstá s narůstající tloušťkou slupky vlivem její zvětšující se porozity (to je potvrzeno plochou povrchu pórů; viz Tab. 2.2.2.1.).

Tab. 2.2.2.1. Vlastnosti vzorků nZVI získané pomocí TEM (tloušťka slupky), BET SSA (SSA, plocha povrchu pórů (SA pórů)), Mössbauerovy spektroskopie (relativní plochy subspekter, RA).

Vzorek	TEM	BET SSA		Mössbauerova spektroskopie				
	Slup. (nm)	SSA (m^2/g)	SA pórů (m^2/g)	RA_{S1} (%)	RA_{S2} (%)	RA_{S3} (%)	RA_{D1} (%)	RA_{G1} (%)
nZVI_0	---	---	---	89	---	---	1	10
nZVI_4	4,0	18,4	11,9	81	---	---	---	19
nZVI_5	4,9	18,8	13,7	79	---	---	3	18
nZVI_7	7,3	23,3	16,6	69	2	3	---	26
nZVI_10	9,9	24,4	18,1	61	4	6	---	29

Ze strukturního a fázového pohledu jsou materiály tvořeny zejména α-Fe (Obr. 2.2.2.5). S narůstající tloušťkou oxidické slupky klesá MCL z původních 69,6 nm pro nemodifikované částice nZVI až na 55,9 nm pro nZVI částice s 10 nm slupkou (Tab. 2.2.2.2; odchylky MCL od klesajícího trendu jsou v rámci experimentální chyby). V difrakčních záznamech modifikovaných částic nZVI (tzn. nZVI se slupkami) jsou přítomny také široké difrakční čáry příslušející strukturním rovinám 220 a 311 kubické spinelové struktury magnetitu/maghemitu (viz Obr. 2.2.2.5), jejichž intenzita narůstala se zvětšující se tloušťkou oxidické slupky. Navíc, protože nejsou přítomné v difrakčním záznamu nemodifikovaných částic nZVI, je zřejmé, že reprezentují oxidickou slupku na povrchu nanočástic. Velká šířka těchto difrakčních čar naznačuje nízkou krystalinitu magnetitu/maghemitu, která je ovlivněna nejen vlastní tloušťkou slupky, ale také povrchovými jevy. Krystalinita nicméně kopíruje trend narůstající tloušťky slupky pozorovaný pomocí TEM. Z pohledu zastoupení fází dochází k nárůstu množství magnetitu/maghemitu z 2,8 hm.% u nZVI částic se 4 nm slupkou až na 21,3 hm.% u nZVI s 10 nm slupkou. Z hlediska rozlišení magnetitu a maghemitu ukazuje v tomto případě mřížkový parametr na prakticky stechiometrický magnetit (Tab. 2.2.2.2).



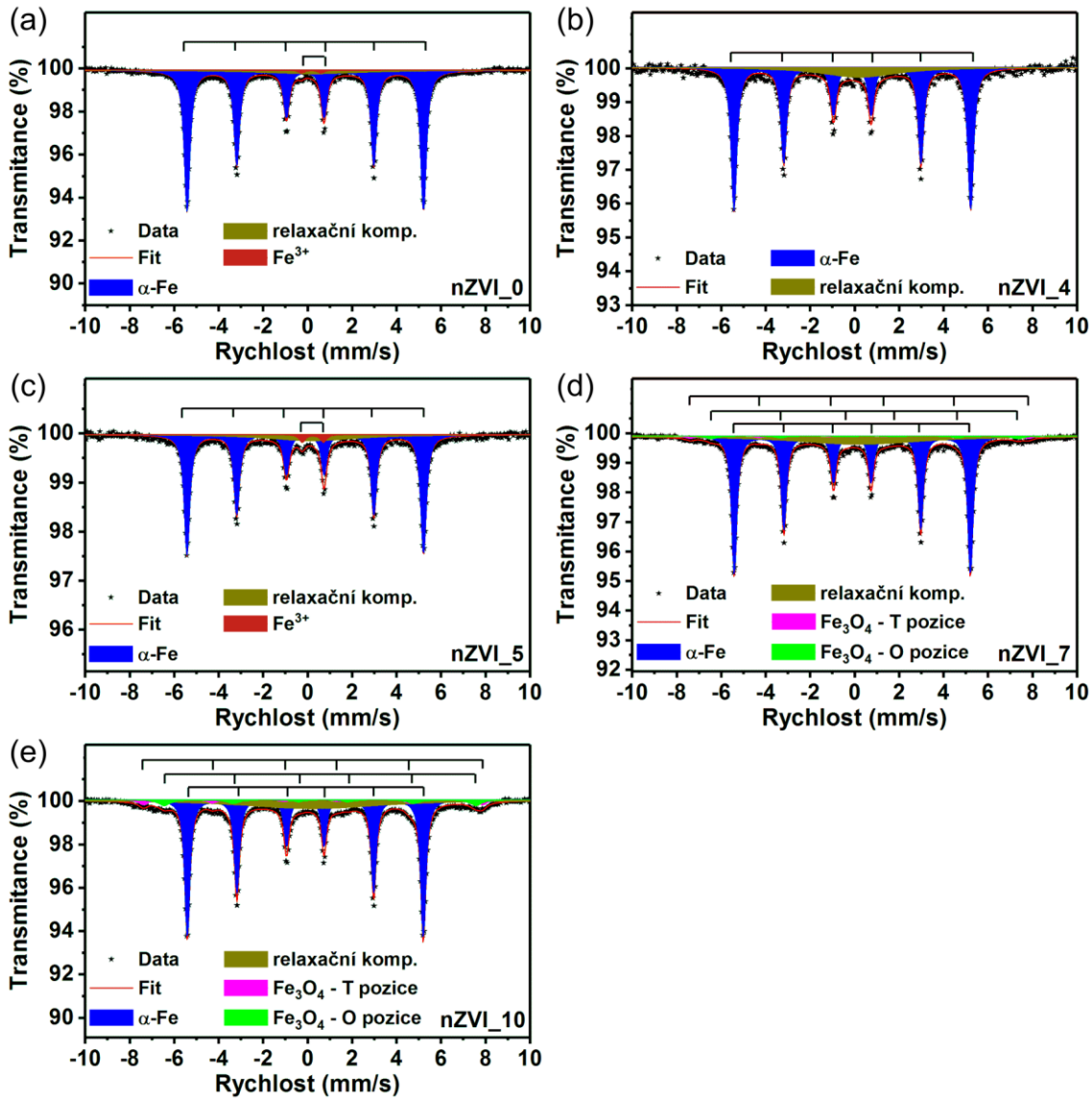
Obr. 2.2.2.5. RTG difrakční záznamy nemodifikovaných částic nZVI a nZVI částic s kontrolovanou tloušťkou oxidické slupky s detailem významných difrakcí magnetitu.

Tab. 2.2.2.2. Strukturní a fázové charakteristiky čerstvě připravených a jeden rok zestárlých nZVI materiálů získané pomocí Rietveldovy analýzy.

Vzorek	Čerstvé materiály					Materiály zestárlé jeden rok				
	α-Fe		Fe_3O_4			α-Fe		Fe_3O_4		
	Zast. (hm.%)	MCL (nm)	Zast. (hm%)	MCL (nm)	a (nm)	Zast. (hm.%)	MCL (nm)	Zast. (hm.%)	MCL (nm)	a (nm)
nZVI_0	100,0	69,6	---	---	---					
nZVI_4	97,2	64,3	2,8	3,3	0,8413	94,2	67,6	5,8	3,2	0,8410
nZVI_5	96,0	64,8	4,0	3,5	0,8411	94,4	67,6	5,6	3,5	0,8390
nZVI_7	87,2	56,7	12,8	5,7	0,8389	84,8	60,2	15,2	6,0	0,8390
nZVI_10	78,7	55,9	21,3	9,3	0,8390	76,2	56,1	23,8	9,5	0,8389

V Mössbauerovských spektrech připravených nZVI částic (Obr. 2.2.2.6) byl jako hlavní komponenta identifikován sextet S1 s hyperjemnými parametry odpovídajícími α-Fe (relativní plochy jednotlivých komponent jsou uvedeny v Tab. 2.2.2.1). Jeho relativní plocha klesala s rostoucí tloušťkou oxidické slupky z původních 89 % pro nemodifikované nZVI až na 61 % pro nZVI s 10 nm slupkou. Vedle sextetu S1 byla ve všech spektrech přítomná také relaxační komponenta G1 (singlet), která reprezentuje strukturně neuspořádané atomy železa v oxidické slupce a na rozhraních mezi jádry a slupkami. Ačkoliv izomerní posun poukazuje, že komponenta reprezentuje zejména ionty železa ve stavu Fe^{3+}, ionty Fe^{2+} a atomy Fe^0 do ní mohou také přispívat. Její relativní plocha narůstá s rostoucí tloušťkou slupky z 10 % pro

nemodifikované nZVI až na 29 % pro nZVI s 10 nm slupkou. Kromě těchto komponent se ve vzorcích nZVI se silnějšími slupkami (tj. 7 a 10 nm) objevují také sextety S2 a S3, jež vzhledem ke svým hyperjemným parametrům reprezentují tetraedrické a oktaedrické pozice magnetitu (hyperjemné parametry se sice mírně odlišují od těch uvedených v literatuře, nicméně tento rozdíl je způsoben nedostatečnou krystalinitou a defekty v oxidické slupce způsobujícími neekvivalentní magnetické okolí a poruchy ve sférickém rozložení náboje okolo atomů Fe). Jejich souhrnná relativní plocha dosahuje maximálně 10 % (viz Tab. 2.2.2.1). Ve vzorcích nemodifikovaných částic nZVI a nZVI částic s 5 nm slupkou se navíc v minoritním množství objevuje dublet D1 (do 3 %), který reprezentuje magneticky neuspořádané Fe^{3+}.



Obr. 2.2.2.6. Mössbauerovská spektra (a) vzorku nZVI bez stabilizace a nZVI vzorků stabilizovaných (b) 4, (c) 5, (d) 7 a (e) 10 nm oxidickou slupkou.

Dlouhodobá stabilita

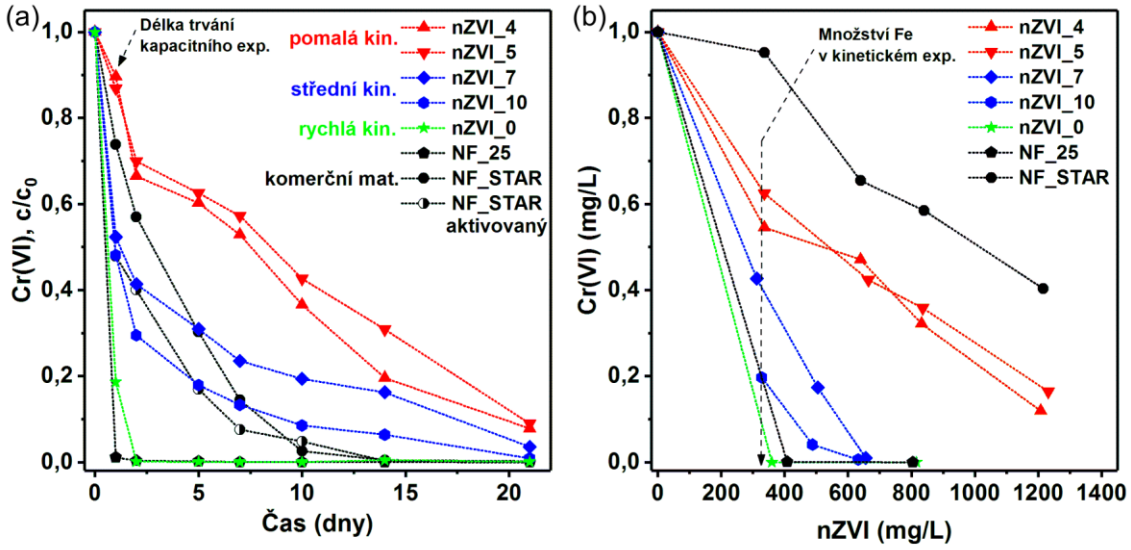
Dlouhodobá stabilita nZVI materiálů při zachování jejich vlastností je jedním z významných parametrů ovlivňujících jejich praktickou použitelnost. Za tímto účelem byly materiály jeden rok skladovány v běžných podmínkách (tj. za přístupu atmosférického kyslíku) a následně charakterizovány z pohledu strukturních a fázových změn. Výsledek je velmi uspokojivý, protože zestárlé materiály vykazují velmi podobné fázové složení jako původní (čerstvé) materiály (viz Tab. 2.2.2.2). V žádném ze zestárlých materiálů nebyl pozorován vznik wüstitu.[74] Relativní zastoupení α-Fe pokleslo na úkor magnetitu nezávisle na tloušťce oxidické slupky maximálně o 3 hm.%. To poukazuje na aplikovatelnost připravených nZVI částic v období minimálně jednoho roku od jejich výroby bez zvýšených nároků na skladování. V průběhu sledovaného období navíc téměř nedochází ke změnám ve velikosti MCL, což poukazuje na fakt, že jádra nZVI částic si zachovávají velikost a slupka svou tloušťku.

Zhodnocení reaktivity

Reaktivita připravených materiálů byla testována s použitím dvou anorganických kontaminantů, jmenovitě Cu(II) a Cr(VI) – zde uvedeny experimenty s Cr(VI). Tyto kontaminanty bývají často vybrány pro laboratorní experimenty, protože mechanismus a kinetika jejich odbourání pomocí nZVI byly již široce studovány a jejich výhodou je i jejich dobrá "citlivost" na změnu redoxních podmínek (např.[75]). Připravené nZVI materiály rozšířené pro tyto účely o komerční nemodifikované nZVI NF_25 a stabilizované nZVI NF_STAR (pro Cr(VI) včetně zahrnutí aktivovaného nZVI) byly testovány pro zhodnocení jak kinetiky odbourání uvedených polutantů, tak i jejich efektivity.

Při experimentu zaměřeném na kinetiku reakce nZVI s Cr(VI) lze materiály rozdělit do 4 skupin (Obr. 2.2.2.7): (i) materiály s rychlou kinetikou (nemodifikované nZVI bez stabilizace); (ii) materiály s pomalou kinetikou (částice nZVI s tenkou slupkou 4 a 5 nm); (iii) materiály se střední kinetikou (zahrnuje připravené materiály se 7 a 10 nm slupkami na částicích nZVI); (iv) komerční stabilizované nZVI, které vykazují také střední kinetiku (zahrnuje komerční stabilizované nZVI částice bez a s aktivací). Nejvýznamnějším pozorováním tohoto experimentu ale je, že připravené nZVI materiály se slupkami 7 a 10 nm mají stále vysokou schopnost reagovat s kontaminantem. To je zřejmě způsobeno přítomností defektů ve slupce. Naopak částice s tenkou slupkou, která je kompaktní a bez defektů, se v tomto porovnání jeví jako mnohem méně reaktivní. Podobný trend ukazují také data

z kapacitního experimentu. Jediný rozdíl je v tom, že komerční stabilizované nZVI vykazuje výrazně menší efektivitu v porovnání s ostatními materiály.



Obr. 2.2.2.7. Odstranění Cr(VI) pomocí částic nZVI s různou tloušťkou slupky v anaerobním prostředí. (a) Kinetika reakce při použití koncentrace Fe 322 mg/l a (b) efektivita odstranění Cr(VI) po 24 hodinách.

Pro prokázání redukčního mechanismu odstranění Cr(VI) z kontaminované vody, byla provedena charakterizace použitého materiálu po reakci trvající 7 dní. Pomocí XPS bylo potvrzeno, že veškerý chróm obsažený v pevném podílu materiálu získaného po reakci je ve stavu Cr(III), tzn. že byl zredukován z původního Cr(VI). Toto pozorování potvrzují také Mössbauerovská spektra, v nichž je patrná částečná oxidace nZVI. Hyperjemné parametry jednotlivých komponent ve spektrech zůstaly prakticky beze změny v porovnání s těmi před reakcí. Viditelnou změnou je ale přibližně 10 % úbytek relativní plochy sextetu reprezentujícího α-Fe na úkor relaxační komponenty. Na základě těchto uvedených výsledků tedy bylo možné potvrdit, že došlo k redukci Cr(VI) na Cr(III) u všech testovaných materiálů a navíc s různou efektivitou.

Závěr

Cílem této kapitoly bylo představit problematiku anorganické stabilizace nZVI pomocí vytvoření oxidické slupky na povrchu částic. Kromě poskytnutí detailního náhledu na proces stabilizace nZVI a na mechanismus růstu oxidické slupky byl v této kapitole prezentován způsob přípravy nZVI částic stabilizovaných pomocí vytvoření oxidické slupky s řízenou tloušťkou mezi 4 a 10 nm. Detailně byly představeny morfologické, strukturní a magnetické vlastnosti připravených materiálů, včetně ověření stability dlouhodobým vystavením

materiálů atmosférickému kyslíku, které potvrdilo, že po dobu jednoho roku prakticky nedochází k degradaci materiálů vlivem strukturních nebo fázových změn. Materiály byly cíleny pro použití v oblasti redukčních technologií čištění podzemních vod a půd. Jak ukázaly experimenty na zhodnocení reaktivity, tloušťka a charakter slupky na povrchu částic významně ovlivňují schopnost nZVI odstranit kontaminaci. Výsledkem je, že materiály s tlustšími slupkami mezi 7 a 10 nm mohou bez nutnosti další aktivace posloužit jako vhodná alternativa k v současnosti běžně používanému na vzduchu stabilnímu nZVI, které je ovšem nutné před použitím ještě aktivovat po dobu optimálně 48 hodin.

2.3. Využití nanomateriálů na bázi Fe a termických procesů v praxi

2.3.1. Příprava magnetitu s unikátní morfologií pro katalytické aplikace

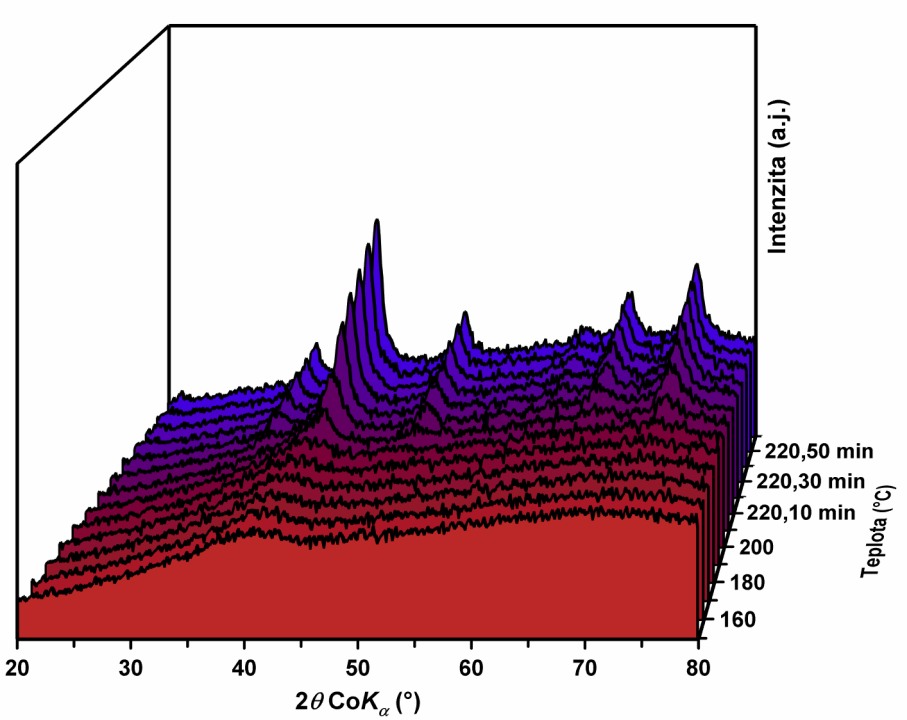
Magnetit patří mezi materiály s velmi širokým spektrem aplikací. Ve své nanočásticové podobě nachází v posledních letech uplatnění zejména v katalytických procesech, kde se obvykle s výhodou využívá materiálů s velkou plochou povrchu. Cílem této kapitoly je představit termicky indukovanou přípravu magnetitu, jež si díky vhodné volbě reakčních podmínek zachovává speciální morfologii amorfního oxidu železitého použitého jako prekurzoru. Takto připravený magnetit vykazuje efektivní výsledky v oblasti katalytické redukce nitroarenů.

Strukturní změny amorfního Fe_2O_3 v redukčním prostředí indukované teplotou

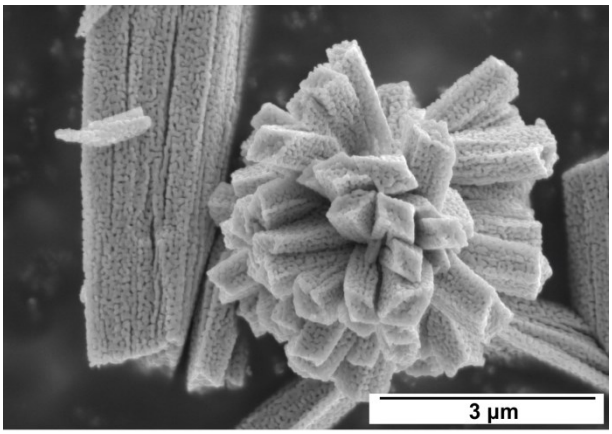
Obdobně jako v kapitole 2.2.1 (*Příprava nZVI se sférickou 3D architekturou*) i zde bylo nezbytné zachovat při transformačním procesu morfologii použitého prekurzoru. V tomto případě ovšem nebylo cílem provést úplnou redukci oxidu železitého na α-Fe, ale pouze částečnou na magnetit. Z tohoto důvodu bylo možné využít ještě výrazně nižší teplotu (maximálně 220 °C) i při zachování atmosférického tlaku vodíku.

Z vývoje difrakčních záznamů (Obr. 2.3.1.1) je zřejmé, že vstupní materiál použitý pro přípravu magnetitu je rentgeno-amorfní (z Mössbauerovských spekter plyne, že se jedná o amorfní oxid železitý), tzn. neobsahuje žádné krystalické fáze, což se v difrakčních záznamech projevuje přítomností dvou širokých maxim (v tomto konkrétním případě okolo úhlů 40 a 70° 2θ). Od teploty 200 °C začíná docházet ke krystalizaci materiálu, z difrakčních záznamů ale nelze rozlišit, zda je krystalizace amorfního oxidu železitého použitého jako prekurzoru doprovázená také jeho redukcí na magnetit. Optimalizací experimentálních podmínek byla teplota izotermického žíhání trvajícího 60 min nastavena na 220 °C. Tato teplota se následně ukázala jako ideální pro zachování morfologických vlastností prekurzoru a zároveň dostatečná pro jeho transformaci spojenou s redukcí na magnetit.

Strukturně-fázová analýza připraveného materiálu potvrdila přítomnost pouze kubické spinelové struktury s prostorovou grupou *Fd*3*m* typické pro magnetit/maghemit. Žádné další fáze nebyly identifikovány. Ačkoliv mřížkový parametr $a = 0{,}8394$ nm poukazuje na prakticky stechiometrický magnetit, Mössbauerovské spektrum poukazuje spíše na magnetit s mírnou nestechiometrií. Připravený materiál si zároveň zachovává unikátní morfologii prekurzoru (viz Obr. 2.3.1.2).



Obr. 2.3.1.1. Vývoj RTG difrakčních záznamů v průběhu přípravy Fe_3O_4 s unikátní morfologií z amorfního Fe_2O_3 v redukční vodíkové atmosféře.



Obr. 2.3.1.2. Snímek připraveného Fe_3O_4 s unikátní morfologií pořízený pomocí SEM.

Závěr

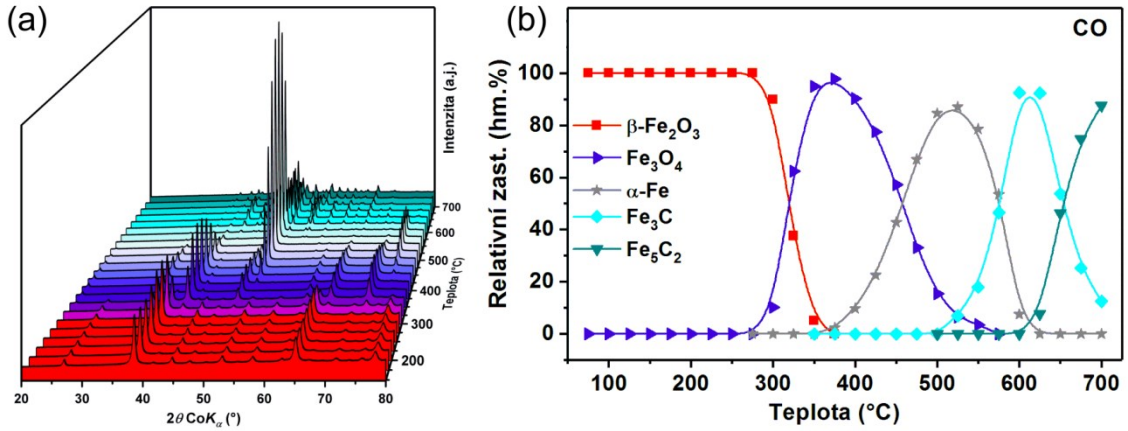
Cílem této kapitoly bylo představit podmínky přípravy magnetitu termicky indukovanou redukcí a krystalizací amorfního oxidu železitého ve vodíkové atmosféře tak, aby byla zachována unikátní morfologie prekurzoru. Proto byla zvolena relativně nízká teplota, která ale zároveň byla dostatečná k redukci oxidu železitého na magnetit. Takto připravený materiál je vhodný pro katalytické aplikace.

2.3.2. Příprava nanočástic Häggova karbidu pro elektrochemické aplikace

Ačkoliv karbidy železa obecně nejsou z pohledu svých vlastností a použití ve vědě novými materiály, s rozvojem nanotechnologií se v posledních letech staly opět zajímavým tématem. To je způsobeno možností produkovat je ve formě nanočástic, které vykazují specifické vlastnosti a nabízejí nové aplikace např. v oblasti elektrochemických senzorů. Tato kapitola si klade za cíl představit přípravu nanočástic karbidů železa obsahujících až 95 hm.% karbidu χ-Fe_5C_2 (tzv. Häggova karbidu), který je vhodný například pro detekci antibiotik na bázi metrodiazolu.

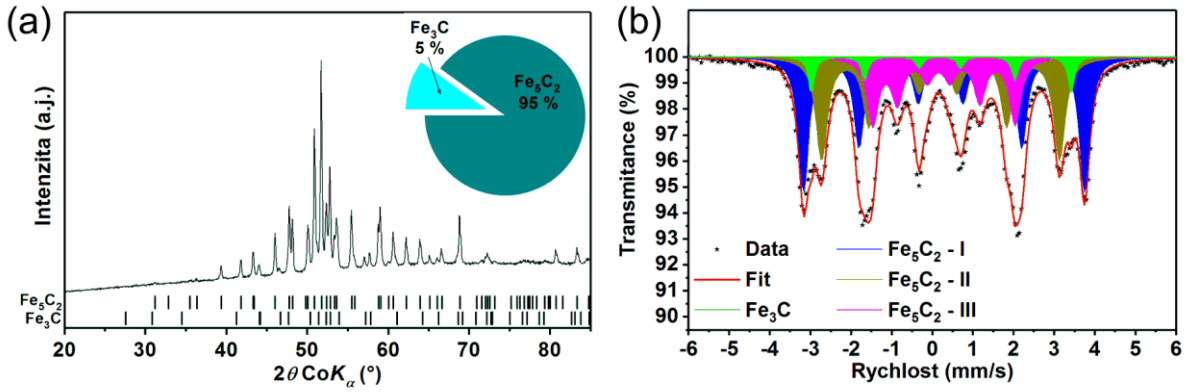
Příprava Häggova karbidu

K přípravě metastabilního Häggova karbidu bylo využito poznatků prezentovaných v kapitole 2.1.2 (*Termicky indukované transformace β-Fe_2O_3 v různých atmosférách*), konkrétně transformačního experimentu β-Fe_2O_3 v atmosféře oxidu uhelnatého. Jelikož se v tomto experimentu objevil Häggův karbid při teplotách 700 a 725 °C v množství téměř 70 hm.%, byl zvolen stejný postup přípravy, který byl ale ukončen po 10 min žíhání po dosažení teploty 700 °C. Ačkoliv mechanismus transformace obsahuje několik na sebe vzájemně navazujících kroků a je tedy poměrně složitý a tudíž logicky citlivější i na drobné změny experimentálních podmínek (např. fluktuace průtoku plynu, rychlost ohřevu, stabilizace teploty, atd.), dochází při opakování části experimentu pouze k mírnému zpomalení kinetiky transformačního mechanismu (zejména při nižších teplotách). Takový rozdíl lze vysvětlit množstvím materiálu použitého k experimentům VT-XRD. Zatímco při experimentech zaměřených na transformační mechanismy (viz kapitola 2.1.2) bylo použito pouze 40 mg vzorku, při přípravě Häggova karbidu (tato kapitola) bylo množství materiálu 100 mg. Větší množství materiálu způsobuje zpoždění transformačních procesů (viz Obr. 2.3.2.1), což bylo potvrzeno i dalšími (zde neprezentovanými) experimenty. Množství materiálu navíc ovlivnilo kinetiku reakce natolik, že připravovaný vzorek obsahoval výrazně více Häggova karbidu, než v případě studia reakčních mechanismů.



Obr. 2.3.2.1. (a) Vývoj RTG difrakčních záznamů a (b) kvantifikace fázového zastoupení v průběhu přípravy Häggova karbidu v atmosféře CO.

Připravený materiál je z pohledu fázového zastoupení (Obr. 2.3.2.2a) tvořen dominantně Häggovým karbidem (95 hm.%) a malým množstvím cementitu (Fe_3C, 5 hm.%). Množství Häggova karbidu ve vzorku navíc naznačuje, že jeho relativní zastoupení v průběhu chlazení při VT-XRD neklesalo, spíše naopak, vlivem dobíhající reakce ještě narůstalo, což potvrzuje i Mössbauerovské spektrum (Obr. 2.3.2.2b).



Obr. 2.3.2.2. (a) RTG difrakční záznam včetně kvantifikace fázového zastoupení a (b) Mössbauerovské spektrum měřené při pokojové teplotě připraveného materiálu.

Závěr

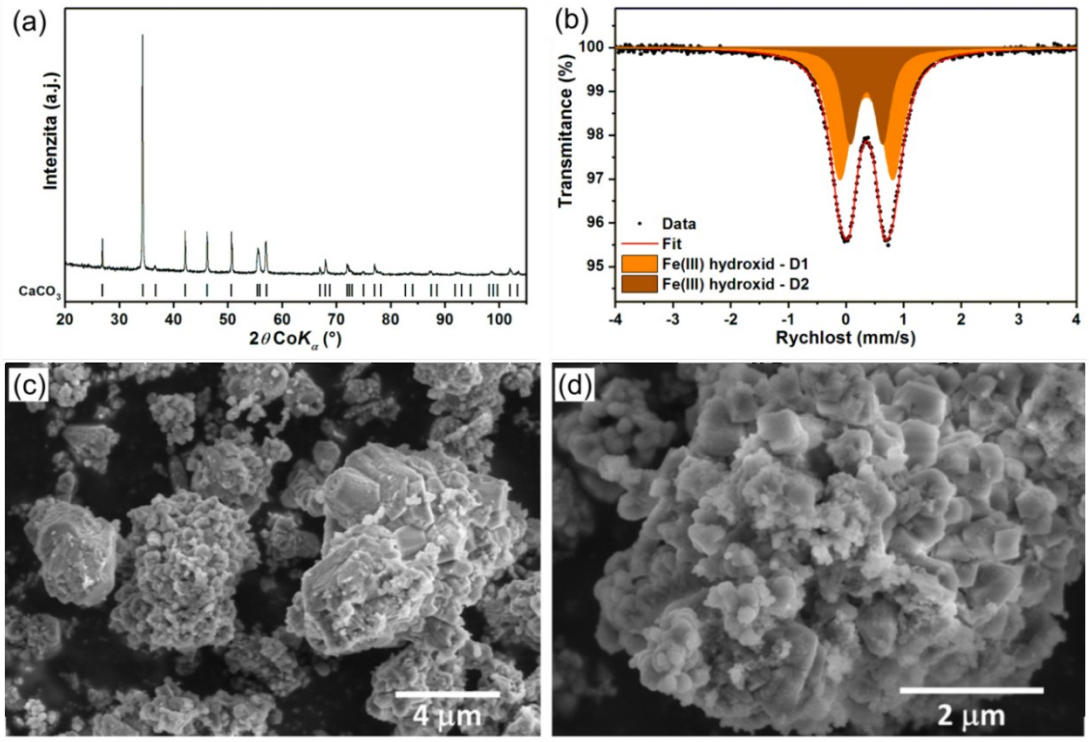
Cílem této kapitoly bylo představit termicky indukovanou přípravu Häggova karbidu. K přípravě byly využity dříve získané poznatky, které spolu s další optimalizací podmínek vedly k přípravě materiálu s obsahem Häggova karbidu až 95 hm.%. Byla také ověřena reprodukovatelnost VT-XRD experimentů a diskutovány parametry, které ji ovlivňují. Připravený materiál byl použit pro detekci některých antibiotik, například těch na bázi metrodiazolu.

2.3.3. Kompozitní materiály na bázi nZVI ve vápenaté matrici

Kompozitní materiály na bázi elementárního železa imobilizovaného v matrici mohou být značným přínosem v oblasti čištění kontaminovaných odpadních a povrchových vod. Výhodou takových materiálů je kombinace redukčních vlastností elementárního železa a specifických vlastností matrice. Cílem této kapitoly je prezentovat přípravu a vlastnosti kompozitních materiálů na bázi nZVI ve vápenaté matrici (CaO, $CaCO_3$) připravených termicky indukovanou redukcí odpadního kalu, a jejich následného použití k odstranění nebezpečných kovů z reálné důlní vody.

Charakterizace odpadního kalu použitého k přípravě kompozitních materiálů

Výhodou kalu použitého k přípravě kompozitních materiálů je jeho dostupnost ve velkém množství. Materiály tohoto typu jsou produkovány jako odpadní kaly po neutralizaci vody vytékající z důlních šachet a obvykle dochází k jejich skládkování, protože pro ně neexistuje dostatečné praktické využití. Tyto materiály k přípravě kompozitních materiálů jsou také obvykle bohaté na obsah železa a vápníku (Fe z důlních vod a Ca z procesu neutralizace vody s využitím CaO), což potvrzuje i prvková analýza kalu použitého v této studii (obsah Fe 8,2 hm.% a Ca 29,7 hm.%; stanovení pomocí RTG fluorescenční spektroskopie). Jelikož kal vzniká zejména srážením v kapalném prostředí, které obvykle vede ke vzniku nekrystalických nebo málo krystalických fází, strukturně-fázová analýza odhalila přítomnost pouze $CaCO_3$ (Obr. 2.3.3.1a). Analýza železo obsahujících fází pomocí Mössbauerovy spektroskopie (Obr. 2.3.3.1b), provedená vzhledem k relativně vysokému obsahu Fe, odhalila přítomnost amorfního (oxy-)hydroxidu železitého. Z morfologického pohledu je materiál tvořen mikrokrystaly $CaCO_3$, jejichž povrch je pokryt vločkovitými útvary typickými pro (oxy-)hydroxidy Fe (Obr. 2.3.3.1c,d).



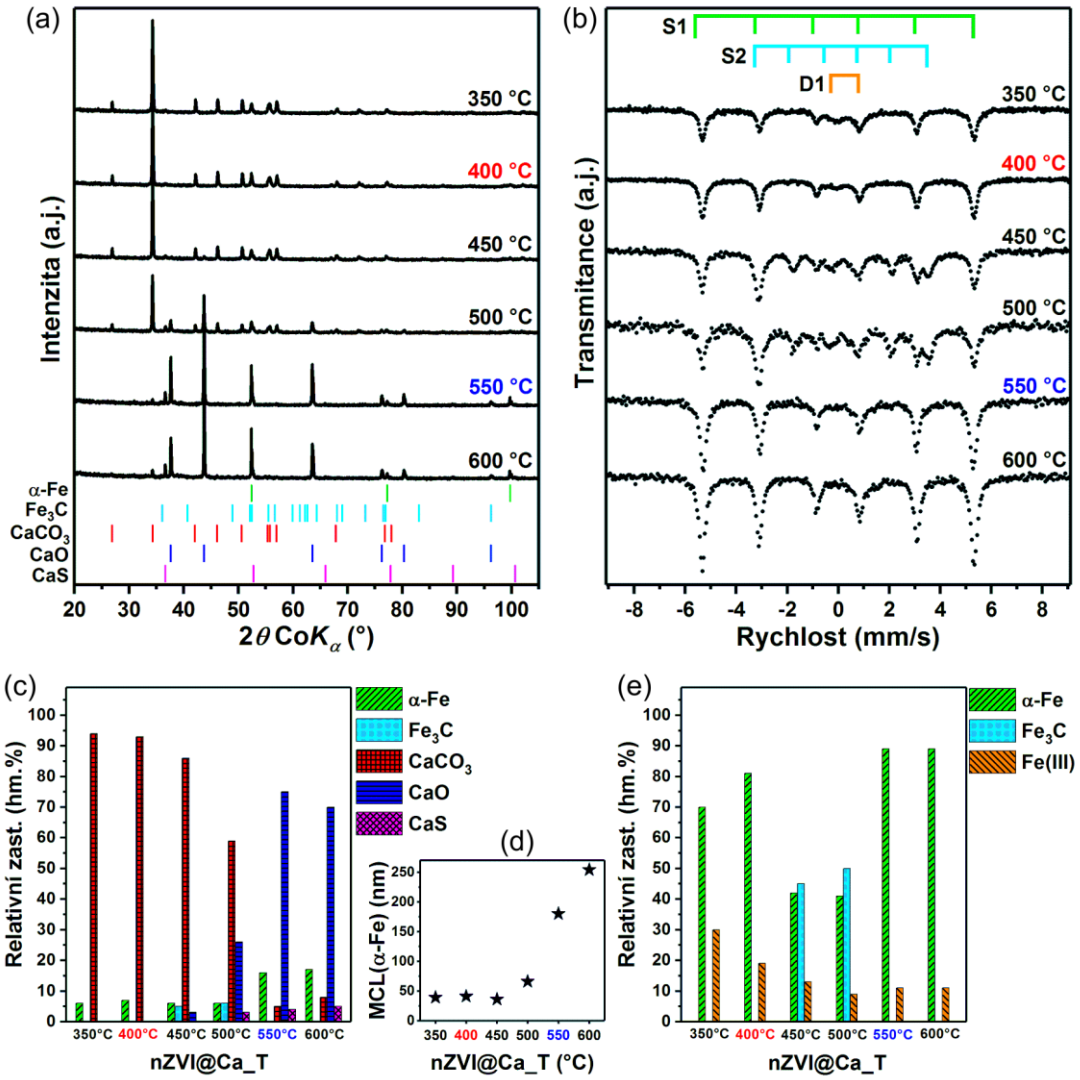
Obr. 2.3.3.1. (a) RTG difrakční záznam, (b) Mössbauerovské spektrum a (c,d) SEM snímky odpadního kalu použitého jako prekurzor pro přípravu kompozitních materiálů.

Příprava kompozitních materiálů na bázi nZVI ve vápenaté matrici

Hlavním cílem termicky indukované přípravy kompozitních materiálů v redukční atmosféře bylo docílit redukce (oxy-)hydroxidů železa na α-Fe. Teplotní podmínky, při nichž dochází k redukci některých polymorfů oxidů Fe_2O_3 ve vodíku, již byly v předchozích kapitolách této práce uvedeny, nicméně v tomto konkrétním případě se jedná o materiál tvořený (oxy-)hydroxidem, který navíc obsahuje také velké množství $CaCO_3$. Proto byla připravena série materiálů, které byly redukovány při různých teplotách. Uvedený způsob přípravy zároveň umožňuje relativně snadno zvětšit objem připravovaného materiálu optimalizací reakčních podmínek (pro množství v řádu jednotek kg byla již možnost přípravy vybraných kompozitů experimentálně ověřena) a bylo by možné jej následně využít při přípravě vybraných materiálů vhodných pro reálné aplikace.

Změny ve fázovém složení připravených kompozitních materiálů (difrakční záznamy, Mössbauerovská spektra a kvantifikace relativního zastoupení krystalických a železo obsahujících fází znázorňuje Obr. 2.3.3.2) jsou patrné ve všech připravených vzorcích. Nejvýznamnější je přítomnost α-Fe naznačující, že redukce (oxy-)hydroxidu železitého probíhá již při teplotě 350 °C. S jejím zvyšováním dochází k dalšímu nárůstu zastoupení α-Fe na úkor Fe(III). Při nižších transformačních teplotách vzniká α-Fe ve formě nanočástic

s MCL mezi 40 a 70 nm, které se se zvyšující se teplotou výrazně zvětšují (Obr. 2.3.3.2d). Vedle redukce Fe(III) na α-Fe dochází při teplotách od 450 °C k rozkladu $CaCO_3$ na CaO. Ten je doprovázen produkcí CO a CO_2, z nichž zejména CO funguje jako zdroj uhlíku pro tvorbu krystalického karbidu železa Fe_3C při teplotách 450 a 500 °C.[14] Karbidy železa v nekrystalické formě zřejmě tvoří tenkou slupku na povrchu nZVI a jsou proto zodpovědné za stabilitu připravených kompozitních materiálů na vzduchu.



Obr. 2.3.3.2. (a) RTG difrakční záznamy a (b) Mössbauerovská spektra připravených kompozitních materiálů, (c) kvantifikace fázového zastoupení (z XRD), (d) vývoj MCL pro α-Fe a (e) kvantifikace relativního zastoupení železo obsahujících fází (z Mössbauerovy spektroskopie).

Fyzikálně-chemická chrakterizace vybraných kompozitních materiálů

Na základě provedené detailní fázové analýzy připravených kompozitních materiálů byly pro další studium fyzikálně-chemických vlastností a efektivity odbourání nebezpečných kovů

vybrány dva, které se výrazně lišily ve složení vápenaté matrice. Jednalo se o materiály připravené při teplotách 400 a 550 °C, jejichž matrice byla dominantně tvořena $CaCO_3$ (při 400 °C, dále označen jako nZVI@$CaCO_3$) a CaO (při 550 °C, dále označen jako nZVI@CaO).

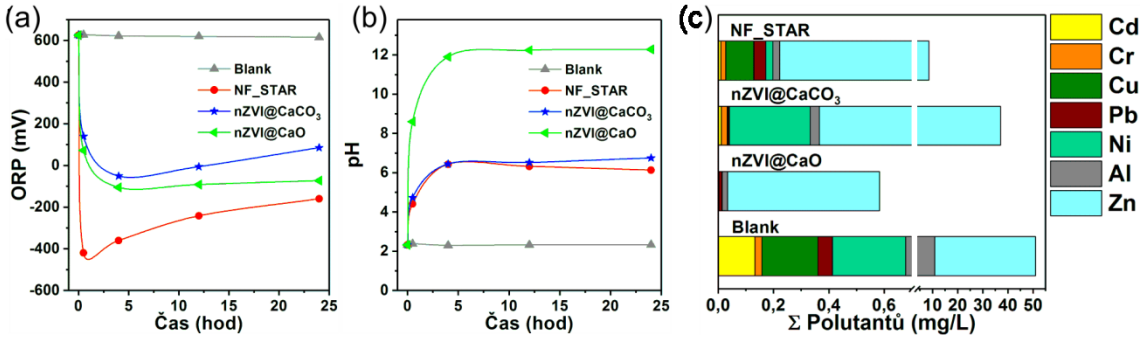
Vzhledem k povaze kompozitních materiálů obsahujících zejména α-Fe a $CaCO_3$/CaO byl před jejich použitím pro odstranění kontaminace z reálné důlní vody testován také jejich vliv na fyzikálně-chemické parametry vodného prostředí (tj. ORP a pH). Při tomto testování byly kompozitní materiály doplněny o NF_STAR. Vývoj OPR a pH v průběhu 24 hod je patrný z Obr. 2.3.3.3a,b. Dle očekávání byla hodnota ORP ovlivněna zejména množstvím α-Fe, protože největší pokles zaznamenal NF_STAR, konkrétně z původních 620 až na –430 mV. Kompozitní materiály zaznamenaly menší pokles (na hodnoty –50, respektive –100 mV), což je evidentně způsobeno menším obsahem α-Fe. Vedle změny ORP materiály výrazně ovlivnily také pH, které u vstupní vody činilo 2,3. Nejvýrazněji ovlivnil hodnotu pH (až na hodnotu 12,3) kompozit obsahující matrici tvořenou zejména CaO, nicméně ostatní materiály způsobily také zřetelný nárůst (na hodnoty mezi 6 a 7).

Odstranění nebezpečných kovů z kontaminované důlní vody

Při testování zaměřeném na odbourání nebezpečných kovů z kontaminované důlní vody byla sledována zejména celková efektivita kompozitních materiálů, přičemž možné mechanismy odbourání kontaminantů jsou zde pouze nastíněny. Zde je důležité zdůraznit, že mechanismus odbourání nebezpečných kovů v reálné vodě obsahující několik kovů současně je značně složitá záležitost, protože reakce použitého materiálu s konkrétním sledovaným kovem může být ovlivněna i ostatními přítomnými kovy.

Celková koncentrace sledovaných kovů (Al, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) v reálné vodě činila téměř 52 mg/l, z této hodnoty tvořil téměř 40 mg/l zinek. Efektivita odstranění kovů se u testovaných materiálů výrazně lišila a pohybovala se v rozmezí od 28 % pro kompozit nZVI@$CaCO_3$ do 99 % pro kompozit nZVI@CaO (Obr. 2.3.3.3c). Je ovšem důležité zdůraznit, že významnou roli při stanovení celkové efektivity hraje již zmíněný zinek. Komerční NF_STAR dokázal odstranit 84 % z celkové kontaminace. Efektivitu odbourání nebezpečných kovů jednotlivými testovanými materiály ovlivňují tři základní procesy: (i) přirozený vývoj koncentrace rozpustných iontů v čase; (ii) redukce a/nebo sorpce iontů nebezpečných kovů pomocí nZVI; (iii) chemické srážení nebezpečných kovů způsobené výraznou změnou okolních podmínek (zvýšením pH a snížením ORP), přičemž mechanismus precipitace rozpuštěných iontů zvýšením pH do zásaditějších hodnot obvykle vede ke vzniku

nerozpustných (oxy-)hydroxidů, uhličitanů, a dalších fází (v závislosti na aniontech přítomných v testované vodě).



Obr. 2.3.3.3. Vývoj (a) ORP a (b) pH během 24 hod po smíchání Fe-nanokompozitů s kontaminovanou vodou, (c) zbytková koncentrace polutantů v kontaminované důlní vodě po 24 hod bez (Blank) a po aplikaci NF_STAR a nanokompozitů nZVI@$CaCO_3$ a nZVI@CaO.

Závěr

Tato kapitola se zabývala využitím odpadního kalu k přípravě kompozitních materiálů na bázi nZVI ve vápenaté matrici a jejich fyzikálně-chemickými charakteristikami. Na základě těchto výsledků byly vybrány dva kompozitní materiály s různým fázovým složením matrice, které byly dále použity k testování efektivity odbourání nebezpečných kovů z kontaminované důlní vody. Jako velmi efektivní pro odbourání široké škály nebezpečných kovů obsažených v důlní vodě se jevil kompozitní materiál nZVI v matrici tvořené CaO, jenž dokázal odstranit až 99 % kontaminace. Ačkoliv byla v rámci kapitoly sledována zejména efektivita odbourání nebezpečných kovů, stručně byly nastíněny také možné mechanismy jejich odbourání.

Závěr

Tato disertační práce je zaměřena na materiálové aspekty nanočástic kovového železa – nZVI: jejich přípravu, vlastnosti, modifikace a využití v oblasti environmentálních aplikací. Jedním z hlavních cílů této práce bylo shrnout aktuálně využívané způsoby přípravy a modifikací nZVI. Vzhledem k tomu, že při reálných environmentálních aplikacích se využívá hlavně nZVI připravené termicky indukovanou redukcí oxidů nebo oxyhydroxidů železa, je těmto procesům věnována podstatná část této práce. Stěžejní technikou, která byla využita pro in situ monitorování průběhu transformačních procesů v rámci celé disertační práce, je vysokoteplotní RTG prášková difrakce.

Úvodní kapitoly výsledkové části se věnují právě termicky indukovaným transformačním procesům vybraných forem oxidů železa v různých atmosférách se speciálním zaměřením na redukční procesy vedoucí k přípravě nZVI. Představeny jsou mechanismy jednotlivých transformací v atmosférách různých plynů. Jelikož redukce maghemitu na elementární železo ve vodíkové atmosféře probíhá přes magnetit, je v této práci uvedena také kapitola zabývající se strukturními aspekty transformace maghemitu na magnetit. Jsou v ní uvedeny způsob přípravy a detailní fyzikálně chemická charakterizace série magnetitů s různou mírou stechiometrie. Bylo prokázáno, že výsledky z Mössbauerovy spektroskopie, RTG difrakce a magnetizačních měření jsou ve velmi dobré korelaci a vlastnosti připravených materiálů se mění v závislosti na míře stechiometrie.

Stěžejní část disertační práce je zaměřena na přípravu na vzduchu stabilních nZVI, které by si zachovaly schopnost efektivně degradovat polutanty. Za tímto účelem je představena příprava nZVI částic stabilizovaných pomocí cíleného vytvoření oxidické slupky s kontrolovanou tloušťkou mezi 4 a 10 nm. Slupka významně ovlivňuje morfologické, strukturní i magnetické vlastnosti připravených materiálů a stabilizuje je před vzdušnou oxidací, což bylo prokázáno nezávisle na její tloušťce. Na reaktivitu má potom vliv nejen tloušťka slupky, ale také, a to převážně, její charakter. Zatímco tenká slupka je kompaktní na povrchu celé částice, silnější slupky jsou defektní, díky čemuž může k transferu elektronů dojít mnohem snadněji. Tato studie tak popisuje materiál, který lze s výhodou použít alternativně ke konvenčně používanému nZVI s tenkou oxidickou slupkou, který je ovšem potřeba před aplikací reaktivovat, což je proces trvající nejméně 24 hodin a je nezbytné jej provést ideálně přímo na dané lokalitě, kde bude probíhat použití nZVI k dekontaminaci vod.

V poslední části disertační práce je představena termicky indukovaná příprava několika aplikačně zajímavých nanomateriálů (zahrnujících částice magnetitu se speciální morfologií,

nanočástice Häggova karbidu nebo kompozitní materiály na bázi nZVI imobilizovaného ve vápenaté matrici), při níž byly využity poznatky plynoucí z úvodních kapitol výsledkové části. Z pohledu této práce jsou nejvýznamnějšími zástupci uvedené části kompozitní materiály na bázi nZVI ve vápenaté matrici, obzvláště materiál nZVI@CaO. Při aplikaci materiálu pro dekontaminaci reálné důlní vody totiž dochází k synergickému efektu redukčních schopností nZVI, sorpčních vlastností matrice a změny podmínek v prostředí (výrazné zvýšení pH) způsobující precipitaci iontů některých nebezpečných kovů do jejich netoxických forem. Díky tomu je tento kompozitní materiál velice efektivní právě na reálné důlní vody kontaminované současně širokou škálou různých nebezpečných kovů.

Seznam publikací, na nichž se autor této disertační práce podílel jako hlavní autor nebo spoluautor v období 2012 až 2018

[i] **Kašlík, J.**, Filip, J., Šeděnková, V., Tuček, J., Čuda, J., Zbořil, R., 2012. Thermally induced solid-state route towards magnetite nanoparticles with controlled stoichiometry. In: *AIP conference proceedings: Mossbauer Spectroscopy in Materials Science – 2012: June 11 – 15, 2012, Olomouc, Česká republika*. Mellvile, American Institute of Physics, s. 75-87.

[ii] Petr, M., Šišková, K., Machala, L., **Kašlík, J.**, Šafářová, K., Zbořil, R., 2012. Laser-Induced Transformations of Zero-Valent Iron Particles. In: *AIP conference proceedings: Mossbauer Spectroscopy in Materials Science – 2012: June 11 – 15, 2012, Olomouc, Česká republika*. Mellvile, American Institute of Physics, s. 47-55.

[iii] Mashlan, M., Martinec, P., **Kašlík, J.**, Kovářová, E., Scucka, J., 2012. Mossbauer Study of Transformation of Fe Cations during Thermal Treatment of Glauconite in Air. In: *AIP conference proceedings: Mossbauer Spectroscopy in Materials Science – 2012: June 11 – 15, 2012, Olomouc, Česká republika*. Mellvile, American Institute of Physics, s. 169-173.

[iv] Kozák, O., Datta, K.K.R., Greplová, M., Ranc, V., **Kašlík, J.,** Zbořil, R., 2013. Surfactant-Derived Amphiphilic Carbon Dots with Tunable Photoluminescence. *The Journal of Physical Chemistry C*. **117**(47), 24991-24996.

[v] Šišková, K.M., Machala, L., Tuček, J., **Kašlík, J.**, Mojzeš, P., Zbořil, R., 2013. Mixtures of l-Amino Acids as Reaction Medium for Formation of Iron Nanoparticles: The Order of Addition into a Ferrous Salt Solution Matters. *International Journal of Molecular Sciences*. **14**(10), 19452-19473.

[vi] Malina, O., **Kašlík, J.**, Tuček, J., Čuda, J., Medřík, I., Zbořil, R., 2014. Thermally-induced solid state transformation of β-Fe_2O_3 nanoparticles in various atmospheres. In: *AIP conference proceedings: Mossbauer Spectroscopy in Materials Science – 2014: May 26 – 30, 2014, Hlohovec u Břeclavi, Česká republika*. Mellvile, American Institute of Physics, s. 89-96.

[vii] Marková, Z., Novák, P., **Kašlík, J.**, Plachtová, P., Brázdová, M., Jančula, D., Šisková, K.M., Machala, L., Maršálek, B., Zbořil, R., Varma, R., 2014. Iron(II,III)–Polyphenol Complex Nanoparticles Derived from Green Tea with Remarkable Ecotoxicological Impact. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. **2**(7), 1674-1680.

[viii] Magro, M., Baratella, D., Salviulo, G., Poláková, K., Zoppellaro, G., Tuček, J., **Kašlík, J.**, Zbořil, R., Vianello, F., 2014. Synthesis, characterization, and properties of core-shell nanoparticles based on Prussian Blue coating on Surface Active Maghemite Nanoparticles. *Biosensors & Bioelectronics*. **52**, 159-165.

[ix] Ranc, V., Marková, Z., Hajduch, M., Prucek, R., Kvítek, L., **Kašlík, J.,** Šafářová, K., Zbořil, R., 2014. Magnetically Assisted Surface-Enhanced Raman Scattering Selective Determination of Dopamine in an Artificial Cerebrospinal Fluid and a Mouse Striatum Using Fe_3O_4/Ag Nanocomposite. *Analytical Chemistry*. **86**(6), 2939-2946.

[x] Kohout, T., Čuda, J., Filip, J., Britt, D., Bradley, T., Tuček, J., Skála, R., Kletetchska, G., **Kašlík, J.**, Malina, O., Šišková, K., Zbořil, R., 2014. Space weathering simulations through controlled growth of iron nanoparticles on olivine. *Icarus*. **237**, 75–83.

[xi] Malina, O., Tuček, J., Jakubec, P., **Kašlík, J.**, Medřík, I., Tokoro, H., Yoshikiyo, M., Namai, A., Ohkoshi, S., Zbořil, R., 2015. Magnetic ground state of nanosized β-Fe_2O_3 and its remarkable electronic features. *RSC Advances*. **5**(61), 49719-49727.

[xii] Sabikoglu, I., Parali, L., Malina, O., Novák, P., **Kašlík, J.**, Tuček, J., Pechoušek, J., Navařík, J., Schneeweiss, O., 2015. The effect of neodymium substitution on the structural and magnetic properties of nickel ferrite. *Progress in Natural Science-Materials International*. **25**(3), 215-221.

[xiii] Smrčka, D., Procházka, V., Novák, P., **Kašlík, J.**, Vrba, V., 2016. Iron Oxalate Decomposition Process by Means of Mossbauer Spectroscopy and Nuclear Forward Scattering. In: *AIP conference proceedings: Mossbauer Spectroscopy in Materials Science – 2016: May 23 – 27, 2016, Liptovský Ján, Slovensko*. Mellvile, American Institute of Physics, 020012.

[xiv] Slovák, P., Malina, O., **Kašlík, J.**, Tomanec, O., Tuček, J., Petr, M., Filip, J., Zoppellaro, G., Zbořil, R., 2016. Zero-Valent Iron Nanoparticles with Unique

Spherical 3D Architectures Encode Superior Efficiency in Copper Entrapment. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. **4**(5), 2748−2753.

[xv] Malina, O., Jakubec, P., **Kašlík, J.**, Tuček, J., Zbořil, R., 2017. A simple high-yield synthesis of high-purity Hägg carbide (χ-Fe_5C_2) nanoparticles with extraordinary electrochemical properties. *Nanoscale*. **9**(29), 10440-10446.

[xvi] Lhotský, O., Krákorová, E., Mašín, P., Žebrák, R., Linhartová, L., Křesinová, Z., **Kašlík, J.**, Steinová, J., Rodsand, T., Filipová, A., Petrů, K., Kroupová, K., Cajthaml, T., 2017. Pharmaceuticals, benzene, toluene and chlorobenzene removal from contaminated groundwater by combined UV/H_2O_2 photo-oxidation and aeration. *Water Research*. **120**, 245-255.

[xvii] Datta, K.J., Rathi, A.K., Kumar, P., **Kašlík, J.**, Medřík, I., Ranc, V., Varma, R.S., Zbořil, R., Gawande, M.B., 2017. Synthesis of flower-like magnetite nanoassembly: Application in the efficient reduction of nitroarenes. *Scientific Reports*. **7**, 11585.

[xviii] Filip, J., Soukupová, J., **Kašlík, J.**, Slunský, J., Zbořil, R., 2018. Nano Zerovalent Iron (nZVI) Particles for Groundwater and Soil Treatment: Monitoring and Control of Their Solid State Synthesis, Stability, and Activity. In: Litter, M. I., Quici, N., Meichtry, M., Quimica, G. *Iron Nanomaterials for Water and Soil Treatment*. Singapore: Pan Stanford, s. 119-148. ISBN 978-981-4774-67-3.

[xix] **Kašlík, J.**, Kolařík, J., Filip, J., Medřík, I., Tomanec, O., Petr, M., Malina, O., Zbořil, R., Tratnyek, P.G., 2018. Nanoarchitecture of advanced core-shell zero-valent iron particles with controlled reactivity for contaminant removal. *Chemical Engineering Journal*. **354**, 335-345.

[xx] Semerád, J., Čvančarová, M., Filip, J., **Kašlík, J.**, Zlotá, J., Soukupová, J., Cajthaml, T., 2018. Novel assay for the toxicity evaluation of nanoscale zero-valent iron and derived nanomaterials based on lipid peroxidation in bacterial species. *Chemosphere*. **213**, 568-577.

[xxi] Pechoušek, J., Kouřil, L., Novák, P., **Kašlík, J.**, Navařík, J., Austenitemeter – Mössbauer spectrometer for rapid determination of residual austenite in steels. *Measurement*. *Akceptováno 8. 9. 2018*.

Literatura

1. R. M. Cornell and U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Second, Completely Revised and Extended Edition edn., 2003.
2. J. P. Sanders and P. K. Gallagher, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2003, **72**, 777-789.
3. J. Tuček, L. Machala, S. Ono, A. Namai, M. Yoshikiyo, K. Imoto, H. Tokoro, S. Ohkoshi and R. Zbořil, *Scientific Reports*, 2015, **5**, 15091.
4. L. Machala, R. Zboril and A. Gedanken, *Journal of Physical Chemistry B*, 2007, **111**, 4003-4018.
5. L. Machala, J. Tuček and R. Zbořil, *Chemistry of Materials*, 2011, **23**, 3255-3272.
6. S. Lee and H. F. Xu, *Journal of Physical Chemistry C*, 2016, **120**, 13316-13322.
7. S. Deka and P. A. Joy, *Journal of Materials Chemistry*, 2007, **17**, 453-456.
8. M. Oćwieja, A. Węgrzynowicz, J. Maciejewska-Prończuk, P. Michorczyk, Z. Adamczyk, M. Roman and E. Bielańska, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2017, **523**, 71-80.
9. E. Schmidbauer and M. Keller, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2006, **297**, 107-117.
10. W. K. Jozwiak, E. Kaczmarek, T. P. Maniecki, W. Ignaczak and W. Maniukiewicz, *Applied Catalysis A: General*, 2007, **326**, 17-27.
11. U. Colombo, F. Gazzarrini and G. Lanzavecchia, *Materials Science and Engineering*, 1967, **2**, 125-135.
12. H.-Y. Lin, Y.-W. Chen and C. Li, *Thermochimica Acta*, 2003, **400**, 61-67.
13. D. Wagner, O. Devisme, F. Patisson and D. Ablitzer, San Diego, 2006.
14. O. Schneeweiss, R. Zbořil, B. David, M. Heřmánek and M. Mashlan, *Hyperfine Interactions*, 2009, **189**, 167-173.
15. K. Mondal, H. Lorethova, E. Hippo, T. Wiltowski and S. B. Lalvani, *Fuel Processing Technology*, 2004, **86**, 33-47.
16. Z. Orolínová, A. Mockovčiaková, V. Zeleňák and M. Myndyk, *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, **511**, 63-69.
17. C. A. Gorski and M. M. Scherer, *American Mineralogist*, 2010, **95**, 1017-1026.
18. G. M. da Costa, E. de Grave, P. M. A. de Bakker and R. E. Vandenberghe, *Clays and Clay Minerals*, 1995, **43**, 656-668.
19. J. B. Yang, X. D. Zhou, W. B. Yelon, W. J. James, Q. Cai, K. V. Gopalakrishnan, S. K. Malik, X. C. Sun and D. E. Nikles, *Journal of Applied Physics*, 2004, **95**, 7540-7542.
20. D. E. Latta, C. A. Gorski, M. I. Boyanov, E. J. O'Loughlin, K. M. Kemner and M. M. Scherer, *Environmental Science & Technology*, 2011, **46**, 778-786.
21. C. A. Gorski and M. M. Scherer, *Environmental Science & Technology*, 2009, **43**, 3675-3680.
22. R. L. Rebodos and P. J. Vikesland, *Langmuir*, 2010, **26**, 16745-16753.
23. R. Aragón, P. M. Gehring and S. M. Shapiro, *Physical Review Letters*, 1993, **70**, 1635-1638.
24. J. Filip, R. Zboril, O. Schneeweiss, J. Zeman, M. Cernik, P. Kvapil and M. Otyepka, *Environmental Science & Technology*, 2007, **41**, 4367-4374.
25. J. Filip, J. Soukupová, J. Kašlík, J. Slunský and R. Zbořil, in *Iron Nanomaterials for Water and Soil Treatment*, ed. M. I. Litter, Quici, N., Meichtry, M., Pan Stanford, New York, 2018, ch. 6.

26. Y. Liu, S. A. Majetich, R. D. Tilton, D. S. Sholl and G. V. Lowry, *Environmental Science & Technology*, 2005, **39**, 1338-1345.
27. Y. Q. Liu and G. V. Lowry, *Environmental Science & Technology*, 2006, **40**, 6085-6090.
28. J. Filip, F. Karlický, Z. Marušák, P. Lazar, M. Černík, M. Otyepka and R. Zbořil, *Journal of Physical Chemistry C*, 2014, **118**, 13817-13825.
29. P. Oprčkal, A. Mladenovič, J. Vidmar, A. M. Pranjić, R. Milačič and J. Ščančar, *Chemical Engineering Journal*, 2017, **321**, 20-30.
30. J. Kruger and H. T. Yolken, *Corrosion*, 1964, **20**, T29-T33.
31. J. X. Ma, D. He, R. N. Collins, C. S. He and T. D. Waite, *Water Research*, 2016, **105**, 331-340.
32. D. Ribas, M. Černík, J. A. Benito, J. Filip and V. Marti, *Chemical Engineering Journal*, 2017, **320**, 290-299.
33. K. Sohn, S. W. Kang, S. Ahn, M. Woo and S. K. Yang, *Environmental Science & Technology*, 2006, **40**, 5514-5519.
34. J. E. Martin, A. A. Herzing, W. Yan, X. Q. Li, B. E. Koel, C. J. Kiely and W. X. Zhang, *Langmuir*, 2008, **24**, 4329-4334.
35. E. Lefevre, N. Bossa, M. R. Wiesner and C. K. Gunsch, *Science of the Total Environment*, 2016, **565**, 889-901.
36. A. Tiraferri, K. L. Chen, R. Sethi and M. Elimelech, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, **324**, 71-79.
37. T. Phenrat, T. C. Long, G. V. Lowry and B. Veronesi, *Environmental Science & Technology*, 2009, **43**, 195-200.
38. J. T. Nurmi, P. G. Tratnyek, V. Sarathy, D. R. Baer, J. E. Amonette, K. Pecher, C. M. Wang, J. C. Linehan, D. W. Matson, R. L. Penn and M. D. Driessen, *Environmental Science & Technology*, 2005, **39**, 1221-1230.
39. F. L. Fu, D. D. Dionysiou and H. Liu, *Journal of Hazardous Materials*, 2014, **267**, 194-205.
40. W. Wang, Z. H. Jin, T. L. Li, H. Zhang and S. Gao, *Chemosphere*, 2006, **65**, 1396-1404.
41. J. Qiao, Y. D. Song, Y. Sun and X. Guan, *Chemical Engineering Journal*, 2018, **353**, 246-253.
42. A. A. Keller, K. Garner, R. J. Miller and H. S. Lenihan, *Plos One*, 2012, **7**, e43983.
43. J. Semerád, M. Čvančarová, J. Filip, J. Kašlík, J. Zlotá, J. Soukupová and T. Cajthaml, *Chemosphere*, 2018, **213**, 568-577.
44. Y. Mu, F. L. Jia, Z. H. Ai and L. Z. Zhang, *Environmental Science: Nano*, 2017, **4**, 27-45.
45. X. Zhao, W. Liu, Z. Cai, B. Han, T. Qian and D. Zhao, *Water Research*, 2016, **100**, 245-266.
46. J. Adusei-Gyamfi and V. Acha, *RSC Advances*, 2016, **6**, 91025-91044.
47. Z. Marková, K. M. Šišková, J. Filip, J. Čuda, M. Kolář, K. Šafářová, I. Medřík and R. Zbořil, *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**, 5285-5293.
48. D. W. Elliott and W. X. Zhang, *Environmental Science & Technology*, 2001, **35**, 4922-4926.
49. N. Ezzatahmadi, G. A. Ayoko, G. J. Millar, R. Speight, C. Yan, J. Li, S. Li, J. Zhu and Y. Xi, *Chemical Engineering Journal*, 2017, **312**, 336-350.
50. M. Liu, Y. Wang, L. Chen, Y. Zhang and Z. Lin, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, **7**, 7961-7969.
51. N. Cabrera and N. F. Mott, *Reports on Progress in Physics*, 1948, **12**, 163-184.

52. L. T. Kuhn, A. Bojesen, L. Timmermann, M. M. Nielsen and S. Mørup, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2002, **14**, 13551-13567.
53. L. Signorini, L. Pasquini, L. Savini, R. Carboni, F. Boscherini, E. Bonetti, A. Giglia, M. Pedio, N. Mahne and S. Nannarone, *Physical Review B*, 2003, **68**, 195423.
54. D. O'Carroll, B. Sleep, M. Krol, H. Boparai and C. Kocur, *Advances in Water Resources*, 2013, **51**, 104-122.
55. E. Bonetti, L. Savini, A. Deriu, G. Albanese and J. Moya, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2003, **262**, 132-135.
56. N. R. Tao, M. L. Sui, J. Lu and K. Lu, *Nanostructured Materials*, 1999, **11**, 433-440.
57. B. Ileri, O. Ayyildiz and O. Apaydin, *Journal of Hazardous Materials*, 2015, **292**, 1-8.
58. L. J. Matheson and P. G. Tratnyek, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 1993, **205**, 91-ENVR.
59. G. W. Reynolds, J. T. Hoff and R. W. Gillham, *Environmental Science & Technology*, 1990, **24**, 135-142.
60. X. Q. Li, D. W. Elliott and W. X. Zhang, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 2006, **31**, 111-122.
61. C. B. Wang and W. X. Zhang, *Environmental Science & Technology*, 1997, **31**, 2154-2156.
62. Y. Zou, X. Wang, A. Khan, P. Wang, Y. Liu, A. Alsaedi, T. Hayat and X. Wang, *Environmental Science & Technology*, 2016, **50**, 7290-7304.
63. Z. Q. Fang, J. H. Chen, X. H. Qiu, X. Q. Qiu, W. Cheng and L. C. Zhu, *Desalination*, 2011, **268**, 60-67.
64. P. Bardos, C. Merly, P. Kvapil and H. P. Koschitzky, *Remediation Journal*, 2018, **28**, 43-56.
65. H. T. Hai, H. Kura, M. Takahashi and T. Ogawa, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, **341**, 194-199.
66. R. Shannon, *Acta Crystallographica Section A*, 1976, **32**, 751-767.
67. J. Tucek, R. Zboril and D. Petridis, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2006, **6**, 926-947.
68. A. C. Doriguetto, N. G. Fernandes, A. I. C. Persiano, E. Nunes, J. M. Grenèche and J. D. Fabris, *Physics and Chemistry of Minerals*, 2003, **30**, 249-255.
69. J. Wang, Q. W. Chen, X. G. Li, L. Shi, Z. M. Peng and C. Zeng, *Chemical Physics Letters*, 2004, **390**, 55-58.
70. G. F. Goya, T. S. Berquó, F. C. Fonseca and M. P. Morales, *Journal of Applied Physics*, 2003, **94**, 3520-3528.
71. J. Bardeen, W. H. Brattain and W. Shockley, *Journal of Chemical Physics*, 1946, **14**, 714-721.
72. Q. Wang, S. Lee and H. Choi, *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, **114**, 2027-2033.
73. S. Klimkova, M. Cernik, L. Lacinova, J. Filip, D. Jancik and R. Zboril, *Chemosphere*, 2011, **82**, 1178-1184.
74. H. S. Kim, J. Y. Ahn, K. Y. Hwang, I. K. Kim and I. Hwang, *Environmental Science & Technology*, 2010, **44**, 1760-1766.
75. M. J. Alowitz and M. M. Scherer, *Environmental Science & Technology*, 2002, **36**, 299-306.