

Některé poznatky z charakterizace „nano“železa



VYSOKÁ ŠKOLA
CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
V PRAZE

dekonta

Marek Šváb

Tereza Nováková

Martina Müllerová

Jan Šubrt

Karel Závěta

Eva Gregorová



ÚACh

Ústav
anorganické
chemie
AV ČR



SANAČNÍ TECHNOLOGIE XI

Nanotechnologie

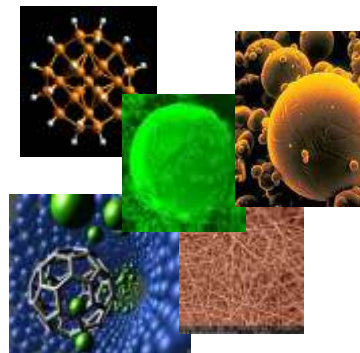
- **60. a 70. léta 20. st.:**
 - období miniaturizace
 - Richard Feynman: „Tam dole je spousta místa.“ (prorok nanotechnologie)
- **90. léta 20. st.:**
 - rozvoj mikrosystémového a genetického inženýrství
 - první uhlíkové nanotrubičky
- **Současnost:**
 - využití nanotechnologií v mnoha oborech (medicína, strojírenství, letectví, dekontaminační technologie atd.)
 - vysoké investice do vývoje nanotechnologií

Molekuly, ionty, roztoky



1 nm

Nanomateriály



100 nm

Makrosvět



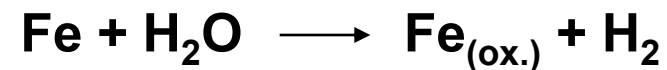
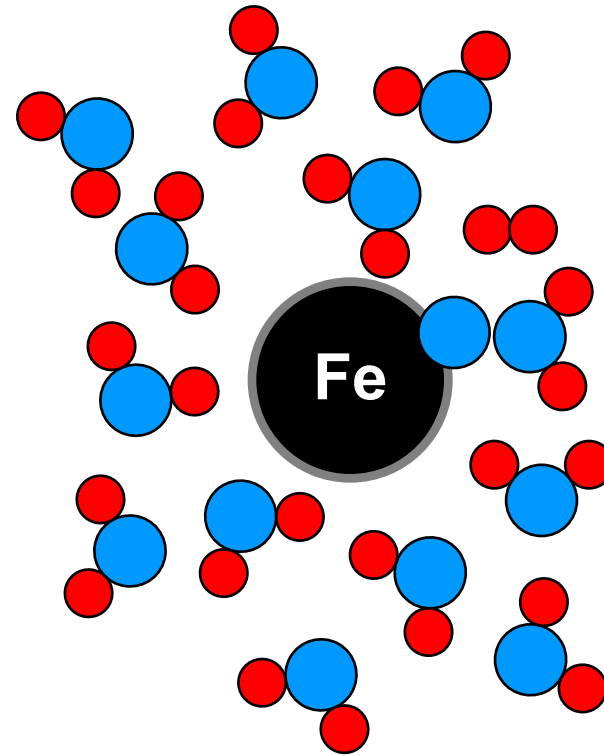
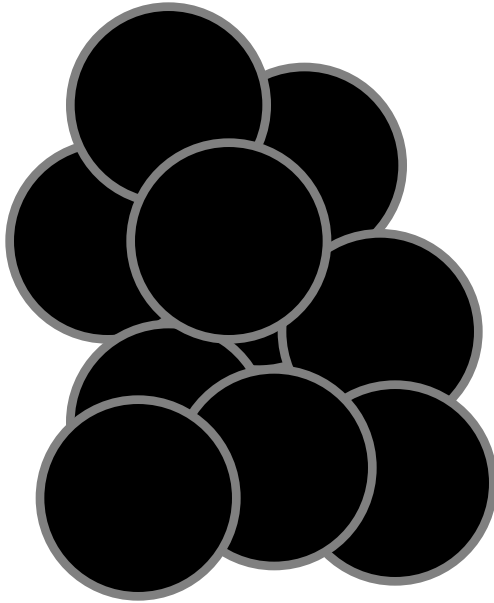
1 cm

Nanoželezo

Hlavní deklarované výhody nanoželeza

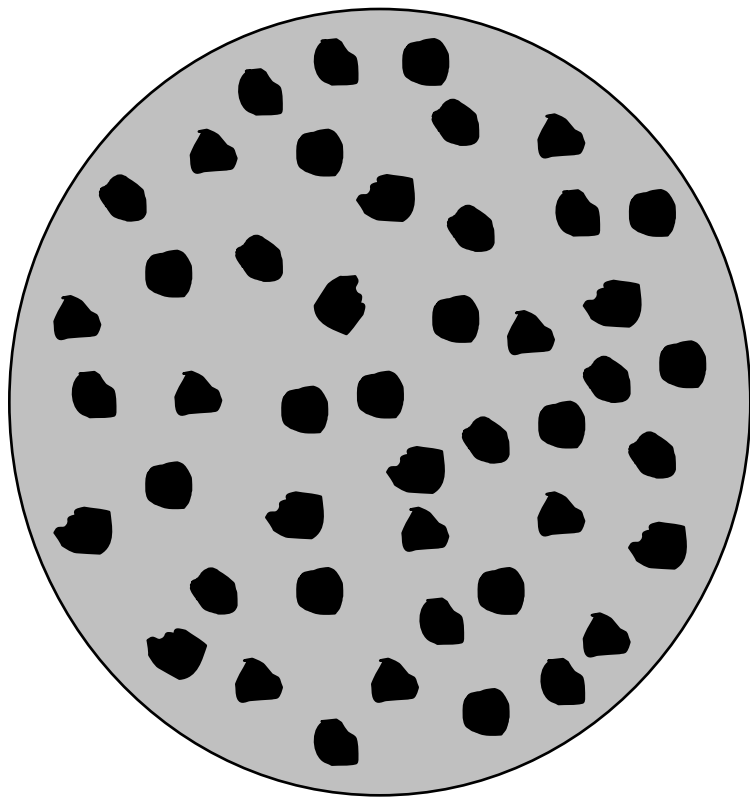
- velký měrný povrch \longrightarrow vysoká reaktivita
- silné redukční schopnosti
- schopnost migrovat porézním prostředím

Skutečnost



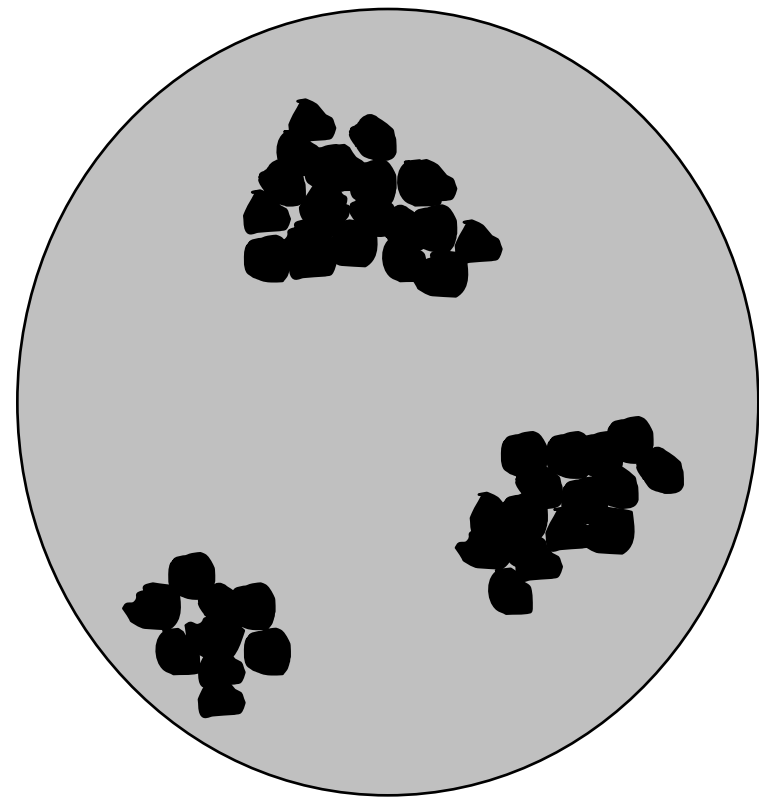
Žádaný/skutečný stav

■ Žádaný stav



100 nm

■ Skutečný stav



5 μm

■ Proč charakterizovat nanoželezo?

- v čase proměnné vlastnosti
- lepší vzájemná porovnatelnost laboratorních a praktických výsledků
- není vše „nano“, co se tak tváří

■ Co lze charakterizací zjistit?

- skutečné rozměry nanočástic a jejich aglomerátů
- jaký podíl tvoří Fe(0) a jaký podíl oxidy Fe
- proměnlivost vlastností nanoželeza v čase

Metody charakterizace nanoželeza

■ Rentgenová difrakce



- analýza tuhých látek
- jen pro látky s krystalovou strukturou
- **velikost základních krystalů**
- kvantitativní informace o složení vzorku

■ Laserová difrakce



- měření rozptylu laserového paprsku procházejícího měrnou celou obsahující vodnou suspenzi měřeného vzorku
- **velikost shluků částic**

■ Elektronová mikroskopie



- nepohyblivý svazek elektronů a detekce elektronů prošlých vzorkem na fluorescenčním stínítku, resp. kameře
- zvětšení až 1 000 000krát a rozlišení až 0,1 nm
- rozměry a tvar, chemické složení a struktura pozorovaných částic

■ Mössbauerova spektroskopie

- jaderná spektrální metoda
- relativní zastoupení různých valenčních stavů železa
- měření časově náročné (1 vzorek několik hodin až dní)



■ Jednoduché laboratorní metody:

■ Titrace

- oxidačně-redukční titrace (např. manganometrie)
- obsah Fe (0)
- problém se stabilizátory v suspenzi

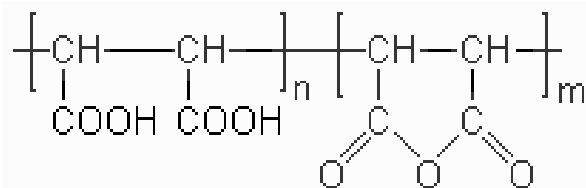
■ Sedimentační křivky

- rychlost sedimentace tuhých částic v roztoku
- prvotní posouzení zkoumaného materiálu

Nanoželezo japonské firmy TODA

■ Popis produktu

- vodná suspenze nanoželeza určená k dekontaminačním účelům
- uváděná velikost nanočástic: ~ 70 nm
- stabilizace nanočástic přidavkem 2-4 % polymerní látky (polymaleinová kyselina)



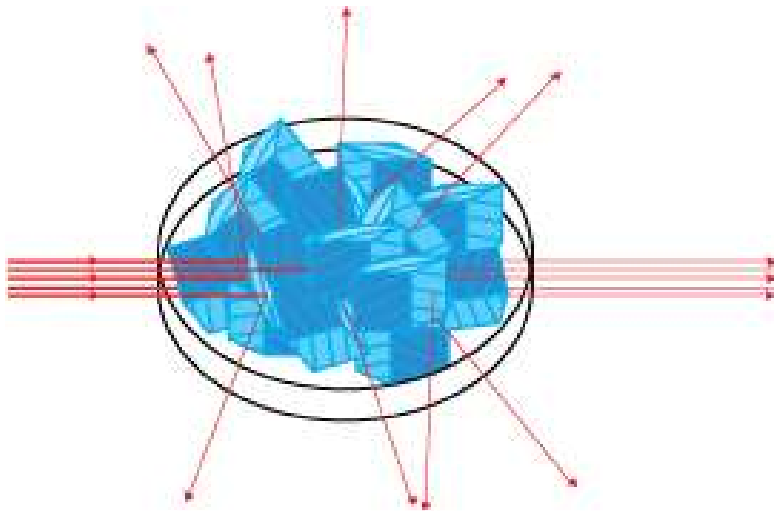
- minimální trvanlivost: 3 měsíce

■ Složení produktu

Složka	Průměrný obsah (%)
Elementární železo (Fe)	11
Magnetit (Fe ₃ O ₄)	6
Polymaleinová kyselina	3
Voda	80

■ Rentgenová difrakce

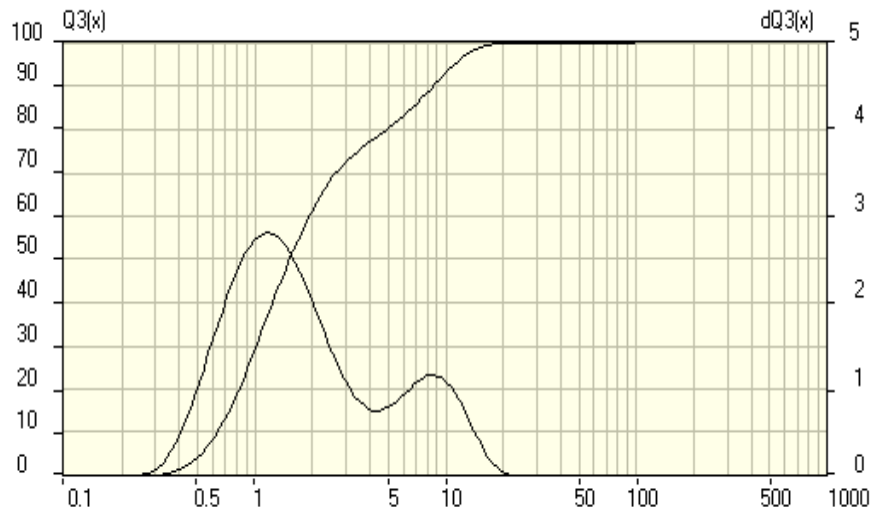
- velikost nanočástic: ~ **50 nm**
- zjištěny 2 formy železa: Fe(0) a Fe₃O₄ (magnetit)
- zahrnuje pouze krystalickou část vzorku
- nebere v úvahu aglomeráty, měří **jednotlivé krystaly**



Charakterizace nanoželeza firmy TODA

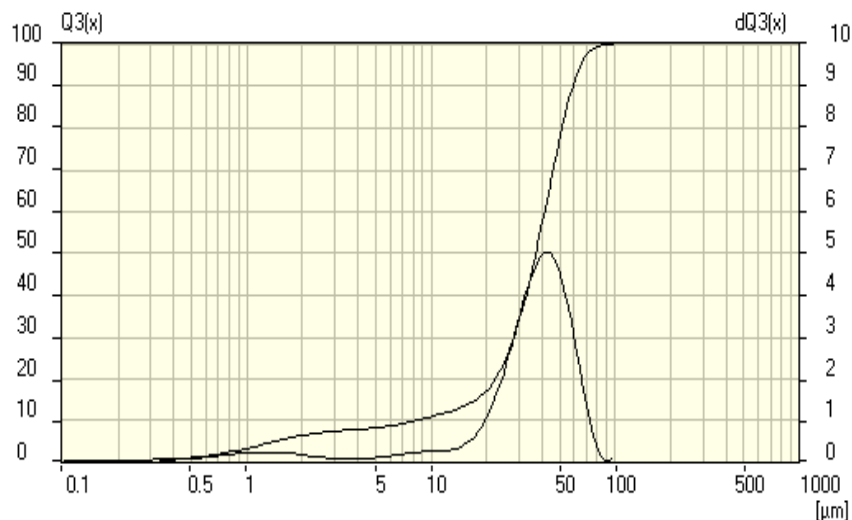
■ Laserová difrakce

- měří **velikost aglomerátů**



■ S ultrazvukem

- medián velikostí částic (prostřední hodnota): **1,5 μm (1500 nm)**
- modus (nejčetnější hodnota): **1,1 μm (1100 nm)**
- menších než 1 μm (1000 nm): **29 %**

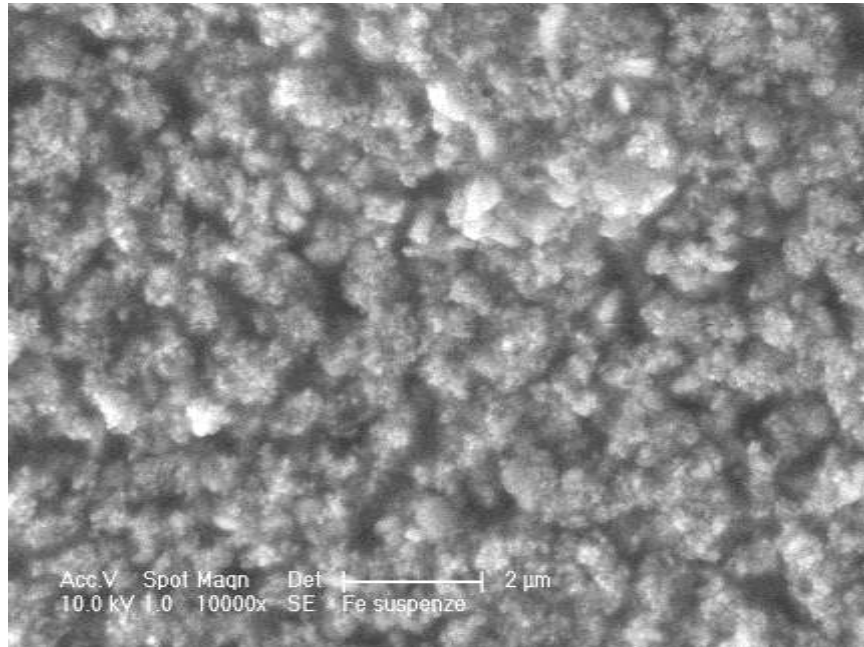


■ Bez ultrazvuku

- medián velikostí částic: **37 μm (37 000 nm)**
- modus: **44,5 μm (44 500 nm)**
- menších než 1 μm (1000 nm): **3,4 %**

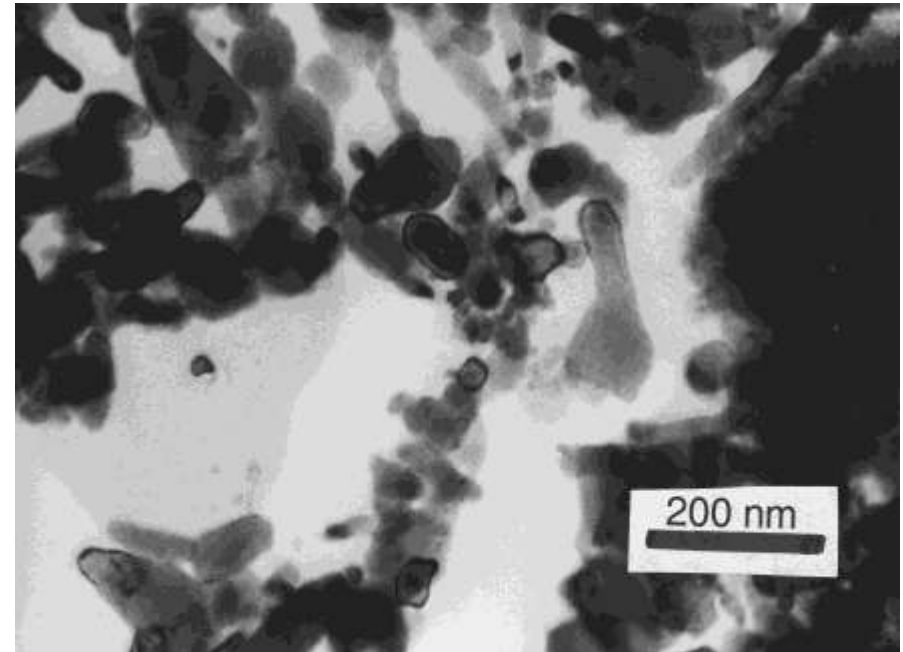
■ Elektronová mikroskopie

■ Rastrovací elektronový mikroskop



- shluky velikosti jednotek μm

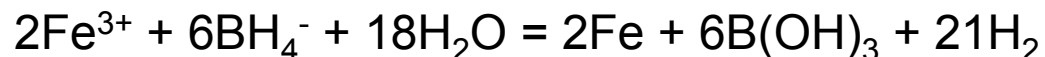
■ Transmisivní elektronový mikroskop



- základní částice velikosti kolem 100 nm
- patrná tvorba shluků

■ Borohydridová metoda

- jednoduchá metoda přípravy nanoželeza
- redukce Fe^{3+} nebo Fe^{2+} iontů borohydridem sodným dle reakce:



- k roztoku $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ je postupně po kapkách přidáván roztok NaBH_4
- NaBH_4 je přidáván v molárním přebytku (~ 10násobný)
- forma vzniklého nanoželeza závisí na řadě faktorů (např. koncentrace roztoků, intenzita míchání, kinetika reakce atd.)
- u čerstvého nanoželeza lze předpokládat vyšší reaktivitu
- cena borohydridu může přesáhnout cenu komerčního nanoželeza
- u vyrobeného nanoželeza (0,01M FeCl_3 + 0,1M NaBH_4) byl laserovou diffrakcí změřen medián ~ 2,5 μm a modus ~ 2,8 μm
- vhodná stabilizace by mohla částečně omezit tvorbu aglomerátů a sedimentaci nanoželeza

Závěr

- aplikace nanoželeza může být efektivní
- na lokalitách ve většině případů dochází ke zlepšení situace
- z podrobnější znalosti vlastností materiálu lze odhadnout jeho chování při aplikaci in-situ
- další výzkum by měl být zaměřen zejména na vhodnou metodu stabilizace nanoželeza, na potlačení shlukování částic

Děkuji za pozornost