

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

306 844

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

B22F 9/06 (2006.01)
B09C 1/08 (2006.01)
B09C 1/00 (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)
B82B 1/00 (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01)
A62D 3/37 (2007.01)
E02D 31/00 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2013-986**
(22) Přihlášeno: **09.12.2013**
(40) Zveřejněno: **17.06.2015**
(Věstník č. 24/2015)
(47) Uděleno: **28.06.2017**
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: **09.08.2017**
(Věstník č. 32/2017)

(56) Relevantní dokumenty:

CZ 2007-255; US 20070256985; WO 2007115189; WO 03101541; CZ 2013-821.

(73) Majitel patentu:

Regionální centrum pokročilých technologií a
materiálů, Univerzita Palackého v Olomouci,
Olomouc, CZ

(72) Původce:

Mgr. Petr Slovák, Staré Město, CZ
Mgr. Zdenka Marková, Martinice, CZ
Mgr. Jan Filip, Ph.D., Olomouc, CZ
Ing. Jan Slunský, Brno, CZ
Mgr. Jana Soukupová, Ph.D., Olomouc, CZ
prof. RNDr. Radek Zbořil, Ph.D., Olomouc, CZ

(74) Zástupce:

Inventia s.r.o., RNDr. Kateřina Hartvichová, Na
Bělidle 3, 150 00 Praha 5

(54) Název vynálezu:

**Nanočástice železa s povrchovou úpravou,
způsob jejich přípravy a jejich použití**

(57) Anotace:

Nanočástice kovového železa o velikosti v rozmezí 5 až 500 nm, opatřené na povrchu primární vrstvou oxidů železa o tloušťce v rozmezí 1 až 20 nm, a dále opatřené na primární vrstvě oxidů železa druhou vrstvou, jíž je organická slupka tvořená alespoň jednou ve vodě rozpustnou, monomerní či polymerní, organickou látkou, obsahující alespoň jednu funkční skupinu vybranou z $-\text{COOH}$, $-\text{COO}^-$, $-\text{NH}-$, $-\text{HSO}_3$ a $-\text{SO}_3^-$. Způsob přípravy těchto nanočástic a jejich použití pro reduktivní čištění kontaminovaných vod.

CZ 306844 B6

Nanočástice železa s povrchovou úpravou, způsob jejich přípravy a jejich použití

Oblast techniky

5

Vynález se týká nanočástic kovového železa s povrchovou úpravou v podobě kombinace anorganické slupky z oxidů železa a organické slupky, způsobu přípravy těchto částic a jejich použití, zejména pro reduktivní technologie čištění kontaminovaných vod.

10

Dosavadní stav techniky

Nanočástice kovového (tzn. elementárního resp. nulamocného) železa lze připravit několika způsoby, např. sonochemicky, fotochemicky, chemickým srážením, hydro-termicky a termicky. Mezi nejčastější způsoby přípravy patří redukce vodného roztoku železité soli borohydridem sodným. Takto lze získat částice kovového železa o velikostech 1 až 200 nm, nevýhodou je vysoká cena používaného borohydridu sodného, a také nekontrolovatelný vývoj vodíku během reakce. Jiným způsobem přípravy nanočástic kovového železa je redukce práškových oxidů železa volně proudícími redukčními plyny, zpravidla vodíkem, při teplotách typicky nad 1000 °C (CS 273319). Vlastností nanočástic připravených touto technologií jsou dány zrnitostí vstupního materiálu, teplotou a dobou redukce. Použití vysokých teplot redukce však neumožňuje získat materiály s velikostí částic menší, než jsou desítky nanometrů.

Nanočástice kovového železa, ať už jsou připraveny jakýmkoliv způsobem, mají tendenci se samovolně velmi rychle oxidovat, čímž ztrácejí své unikátní redukční vlastnosti a vysokou reaktivitu, a/nebo dochází k jejich postupné agregaci, což negativně ovlivňuje jejich migrační schopnost v podzemních vodách. Tomu se zabráňuje jejich stabilizací například vytvořením anorganické ochranné slupky či jejich zabudováním do struktury jiné látky. Nanočástice kovového železa se také modifikují pomocí různých organických látek, což vede ke zlepšení jejich mobility, agregátní a částečně i chemické stability.

Jeden ze způsobů, jak účinně povrchově stabilizovat reaktivní nanočástice kovového železa, je pomocí tenké anorganické slupky, tzn. například oxidické slupky. V patentové přihlášce US 2006 0151398 je popsán způsob přípravy nanočástic železa ve velikostním rozmezí 50 až 500 nm, stabilizovaných pomocí oxidické slupky tvořené magnetitem (Fe_3O_4), určených pro čištění půd a podzemních vod. Patentová přihláška EP 2164656 popisuje přípravu nanočástic železa s ochranou anorganickou slupkou na bázi oxidů železa připravovaných termickou redukcí oxidů či oxohydroxidů železa s velikostí částic menší než 20 nm.

Dalším způsobem, jak povrchově stabilizovat reaktivní nanočástice kovového železa, je pomocí organických molekul. V patentové přihlášce CN 102861925 byly stabilizovány nanočástice kovového železa, připravené redukcí iontů Fe^{2+} borohydridem sodným nebo borohydridem draselným, pomocí ethylen glykolu. Takto připravené nanočástice měly velikost kolem 10 nm. Dalším příkladem stabilizace nanočástic kovového železa připravovaných pomocí borohydridu je patentová přihláška CN 102861923, kde byl jako stabilizátor použit vodný roztok guarové gumy a velikost připravených nanočástic se pohybovala kolem 100 nm. Dalším příkladem stabilizace nanočástic kovového železa připravovaných pomocí borohydridu je jejich modifikace pomocí karboxymethylcelulózy nebo polystyren sulfonátu nebo polyakrylové kyseliny nebo polyakryl amidu, a to buď přidávkou polymeru do reakčního roztoku před, a/nebo po syntéze nanočástic kovového železa (Ciprian M. Cirtiu, Trishikhi Raychoudhury, Subhasis Ghoshal, Audrey Mo-
ores: Systematic comparison of the size, surface characteristics and colloidal stability of zero valent iron nanoparticles pre- and post-grafted with common polymers, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 390 (2011) 95–104), což vedlo ke zlepšení koloidní stability nanočástic kovového železa.

55

Možnost modifikace nanočástic kovového železa anorganickou a zároveň organickou slupkou byla naznačena v článku Yamamoto et al. (Shinpei Yamamoto, Gallage Ruwan, Yoshinori Tamada, Kaori Kohara, Yoshihiro Kusano, Tatsuya Sasano, Kohji Ohno, Yoshinobu Tsujii, Hiroshi Kageyama, Teruo Ono, and Mikio Takano: *Transformation of Nano- to Mesosized Iron Oxide Cores to α -Fe within Organic Shells Preserved Intact*, Chem. Mater. 23 (2011) 1564–1569). Kolem nanočástic γ -Fe₂O₃ a α -Fe₂O₃ byla vytvořena vrstva SiO₂ – tzn. anorganická slupka, poté byly takto upravené nanočástice modifikovány pomocí organických látek, například oktaedecyltrimethoxy silanem, a následně byly oxidy železa redukovány hydridem vápenatým pod inertní atmosférou při teplotě 200 až 300 °C. Takto připravené kompozitní nanočástice pak měly uplatnění v biomedicině. Nevýhodou tohoto materiálu je, že kvůli vrstvě SiO₂ je výsledný materiál inertní a tudíž nepoužitelný v reduktivních technologiích čištění kontaminovaných vod.

Stabilizace nanočástic kovového železa pomocí tenké slupky oxidů železa zvyšuje stabilitu těchto částic proti samovolné oxidaci ve vodě a zajišťuje jejich stabilitu v suchém stavu na vzduchu (tzn. takovéto nanočástice nejsou pyroforické). To umožňuje práci s těmito materiály na vzduchu bez rizika jejich úplné degradace, a také snižuje nároky na jejich přepravu a skladování. Zároveň si tyto materiály zachovávají vysokou reaktivitu vůči redukovatelným polutantům. Nevýhodou je, že nanočástice kovového železa stabilizované tenkou slupkou oxidů železa nemají dobrou agregátní stabilitu (tzn. koloidní stabilitu) ve vodném roztoku. Další nevýhodou je, že tyto materiály vykazují mírně kladné hodnoty ζ -potenciálu (typicky 4,6 mV). Tyto materiály tak mají v roztoku tendence k agregaci (přitažlivé síly nanočástic převažují nad odpudivými elektrostatickými silami), a navíc vzhledem k zamýšlenému použití těchto materiálů k čištění podzemních vod a půd, kde písčité a jílovité půdní materiály vykazují naopak záporné hodnoty ζ -potenciálu, dochází k jejich zachytu na povrchu minerálních zrn jílu a písku. Je tedy výhodné tyto materiály upravit tak, aby měly lepší agregátní stabilitu, a zároveň tak, aby měly buď záporný anebo neutrální ζ -potenciál.

Naopak použití pouze organické vrstvy na povrchu nanočástic kovového železa vede zejména ke zlepšení jejich agregátní a dlouhodobé stability, nicméně je třeba s nimi manipulovat zpravidla pod ochrannou atmosférou (v případě přípravy nanočástic kovového železa termickou redukcí oxidických prekurzorů v reduktivním plynu), nebo ve velmi krátké době po jejich přípravě (v případě přípravy nanočástic kovového železa redukcí oxidů železa v roztoku za použití borohydridu).

Podstata vynálezu

Vynález si klade za úkol vylepšit materiál na bázi nanočástic kovového železa, stabilizovaných proti samovolné oxidaci tenkou anorganickou slupkou tvořenou oxidy železa. Tento materiál má redukční vlastnosti využívané zejména v reduktivních technologiích čištění kontaminovaných vod. Úprava tohoto materiálu, spočívající v navázání vhodné organické látky na povrch nanočástic kovového železa předem cíleně opatřených anorganickou slupkou na bázi oxidů železa, vede ke zlepšení mobility těchto nanočástic ve vodě, zlepšení jejich koloidní a chemické stability, přičemž je současně zachována vysoká reaktivita nanočástic vůči ve vodě rozpuštěným organickým a anorganickým látkám.

V rámci předkládaného vynálezu byly nanočástice kovového železa, opatřené tenkou kompaktní anorganickou slupkou z oxidů železa o tloušťce v rozmezí 1 až 20 nm, modifikovány pomocí různých organických, monomerních či polymerních, látek, které zajišťují lepší agregátní stabilitu, lepší dlouhodobou stabilitu, a také úpravu ζ -potenciálu.

Předmětem předkládaného vynálezu jsou nanočástice kovového železa o velikosti v rozmezí 5 až 500 nm, opatřené na povrchu primární vrstvou oxidů železa o tloušťce v rozmezí 1 až 20 nm (anorganická slupka), které jsou opatřeny na primární vrstvě oxidů železa druhou vrstvou, již je organická slupka tvořená alespoň jednou ve vodě rozpustnou, monomerní či polymerní, organic-

5 kou látkou, obsahující alespoň jednu funkční skupinu vybranou z $-\text{COOH}$ či $-\text{COO}^-$ (např. C1–C6–alkenyl mono– a dikarboxylové kyseliny a jejich soli, polymery a kopolymery C1–C6–alkenyl mono– a dikarboxylových kyselin; C12–C18 nasycené a nenasycené karboxylové kyseliny, jejich soli a jejich směsi; karboxymethylcelulóza a její soli), $-\text{NH}-$ (např. ethylen imin a polyethylen imin), $-\text{HSO}_3$ či $-\text{SO}_3^-$ (např. C2–C6–alkenyl deriváty benzensulfonové kyseliny a jejich polymery a soli).

10 Ve výhodném provedení je organická slupka tvořena alespoň jedním monomerem vybraným ze skupiny zahrnující ethylenimin, akrylovou kyselinu a její soli, methakrylovou kyselinu a její soli, maleinovou kyselinu a její soli, sodné či draselné soli C12–C18 karboxylových kyselin, a/nebo alespoň jedním polymerem vybraným ze skupiny zahrnující karboxymethylcelulózu, polyethylenimin, polystyrensulfonát sodný, kopolymer akrylové a maleinové kyseliny.

15 Solemi jsou míněny soli s alkalickými kovy, amoniem nebo kovy alkalických zemin, zejména pak sodné, draselné a amonné soli.

20 Nanočástice železa opatřené anorganickou slupkou jsou běžně komerčně dostupné nebo lze připravit známými způsoby. Anorganická slupka je na nich cíleně vytvořena a má definované vlastnosti, jako je kompaktní charakter a tloušťka v rozmezí 1 až 20 nm.

25 Předmětem předkládaného vynálezu je způsob přípravy povrchově modifikovaných nanočástic železa, jehož podstata spočívá v tom, že nanočástice kovového železa o velikosti v rozmezí 5 až 500 nm, opatřené na povrchu vrstvou oxidů železa o tloušťce v rozmezí 1 až 20 nm, se dispergují ve vodném roztoku organické látky nebo směsi organických látek v hmotnostním poměru organické látky nebo směsi organických látek k nanočásticím kovového železa s vrstvou oxidů železa v rozmezí 1:25 až 1:2500, s výhodou 1:100 až 1:250.

30 Pro dispergaci lze použít jakékoliv zařízení umožňující míchání suspenze a zajišťující dezintegraci agregátů nanočástic kovového železa – rotační či tyčové dispergátory, mixéry, ale také ultrazvuk apod.

Modifikace s výhodou probíhá v rozmezí teplot $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ až $95\text{ }^{\circ}\text{C}$, výhodněji při $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ až $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ po dobu 10 sekund až 12 hodin, s výhodou po dobu 5 až 90 minut.

35 Navázání organické látky na nanočástice kovového železa s anorganickou slupkou na bázi oxidů železa vede ke zlepšení jejich mobility, koloidní a chemické stability, stejně jako k úpravě ζ -potenciálu, při současném zachování vysoké reaktivity nanočástic vůči rozpustěným organickým a anorganickým látkám. Tyto nanočástice kovového železa s kombinovanou anorganickou a organickou slupkou jsou zejména vhodné pro použití v reduktivních technologiích čištění kontaminovaných vod, a to jak podzemních, tak i povrchových.

40 Kombinací anorganické a organické slupky na povrchu nanočástic kovového železa lze tudíž získat materiál s unikátními vlastnostmi, kdy anorganická slupka zabraňuje samovolné oxidaci nanočástic a organická slupka zajišťuje, v porovnání s povrchově neupravenými nanočásticemi, jejich lepší agregátní stabilitu a tudíž lepší mobilitu např. v podmínkách podzemních vod.

Objasnění výkresů

50 Obr. 1 ukazuje výsledky hodnocení dlouhodobé chemické stability vybraných vzorků nanočástic kovového železa s kombinovanou anorganicko–organickou slupkou v deionizované vodě. Stabilita modifikovaných nanočástic kovového železa byla sledována při teplotě $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, procentuální obsah kovového železa v nanočásticích byl zjišťován pomocí rentgenové práškové difrakce. Svislá osa znázorňuje procentuální obsah kovového železa ve vzorku, na vodorovné ose je vyneseno čas. Číslo v legendě odpovídá příslušným příkladům provedení.

Obr. 2 ukazuje velikostní distribuci nanočástic kovového železa použitých v příkladu 4 (a v příkladu 20 – blank) a distribuci tloušťky anorganické slupky na bázi oxidů železa na těchto nanočásticích. Velikosti nanočástic a tloušťky oxidické slupky byly stanoveny pomocí transmisní elektronové mikroskopie.

5

Obr. 3 (a) až (e) jsou obrazové příklady z transmisního elektronového mikroskopu, zachycující nanočástice kovového železa s různou povrchovou modifikací, kde

- (a) představuje vzorek z experimentu 2 (částice o rozměru 40 až 50 nm).
- (b) představuje vzorek z experimentu 3 (částice o rozměru 60 nm).
- 10 (c) představuje vzorek z experimentu 4 (částice o rozměru 150 nm).
- (d) představuje vzorek z experimentu 5 (částice o rozměru 300 nm).
- (e) představuje vzorek z experimentu 20 – blank (částice o rozměru 10 až 250 nm).

Příklady uskutečnění vynálezu

Příklad 1:

15

5 g nanočástic kovového železa o velikosti 5 až 20 nm s anorganickou slupkou na bázi oxidů železa o tloušťce 1 až 4 nm bylo dispergováno ve 20 ml vodného roztoku, ve kterém bylo rozpuštěno 0,05 g neodorizovaného mýdla.

Příklad 2:

20

5 g nanočástic kovového železa o velikosti 20 až 50 nm s anorganickou slupkou na bázi oxidů železa o tloušťce 3 až 5 nm bylo dispergováno ve 20 ml vodného roztoku, ve kterém bylo rozpuštěno 0,02 g sodné soli karboxymethylcelulózy.

Příklad 3:

25

50 g nanočástic kovového železa o velikosti 50 až 100 nm s anorganickou slupkou na bázi oxidů železa o tloušťce 7,5 až 12 nm bylo dispergováno ve 200 ml vodného roztoku, ve kterém bylo rozpuštěno 0,02 g polyethyleniminu.

Příklad 4:

30

75 kg nanočástic kovového železa o velikosti 10 až 250 nm s anorganickou slupkou na bázi oxidů železa o tloušťce 2,5 až 6,5 nm bylo dispergováno ve 300 l vodného roztoku, ve kterém bylo rozpuštěno 3 kg poly(akrylové-co-maleinové) kyseliny.

Příklad 5:

35

125 g nanočástic kovového železa o velikosti 100 až 500 nm s anorganickou slupkou na bázi oxidů železa o tloušťce 14 až 20 nm bylo dispergováno v 500 ml vodného roztoku, ve kterém bylo rozpuštěno 1 g polystyrensulfonátu sodného.

40 Chemické a strukturní složení, velikostně–morfologické charakteristiky a míra agregace povrchově modifikovaných nanočástic kovového železa, byly analyzovány metodami rentgenové práškové difrakce (XRD), transmisní elektronové mikroskopie (TEM) a pomocí dynamického rozptylu světla (DLS).

45 Rentgenová prášková difrakce poskytuje informace jak o procentuálním zastoupení kovového železa (resp. strukturní formy bcc či fcc) a jeho oxidů, tak o velikosti strukturně koherentních domén těchto částic. Byla také použita ke studiu dlouhodobé fázové, resp. chemické stability

povrchově upravených nanočástic kovového železa ve vodném prostředí (tzn. posouzení možné reakce nanočástic kovového železa se zvolenou organickou látkou tvořící vnější slupku těchto částic). Difrakční záznamy byly zaznamenávány pomocí X'Pert PRO MPD difraktometru (PANalytical) v Bragg–Brentanově geometrii za použití $\text{CoK}\alpha$ záření ($\lambda = 0,178901 \text{ nm}$). Difrakční záznamy byly měřeny v rozmezí 2θ úhlu 10 až 105° (20 rozlišení $0,017^\circ$). NIST (National Institute of Standard and Technologies) komerční standardy SRM640 (Si) a SRM660 (LaB_6) byly použity k vyhodnocení pozic difrakčních maxim.

Transmisní elektronová mikroskopie byla použita pro zjištění velikosti (a morfologie) nanočástic kovového železa a pro určení tloušťky primární anorganické slupky na bázi oxidů železa na povrch nanočástic železa. Transmisní elektronová mikroskopie byla realizována na elektronovém mikroskopu JEOL JEM–2010. Vzorky byly v podobě suspence nakápnuty na měděnou mřížku potaženou amorfním uhlíkem a vysušeny na vzduchu.

Metoda dynamického rozptylu světla byla použita ke studiu vlivu metody povrchové úpravy nanočástic na míru agregace částic po dispergaci – tzn. porovnáním měřených rozměrů objektů před a po navázání organické látky na povrch nanočástic kovového železa předem stabilizovaných anorganickou slupkou z oxidů železa. Měření byla prováděna na přístroji Zetasizer Nano ZS (Malvern).

Příklady přípravy jsou shrnuty v následující tabulce, postup vždy odpovídal příkladu 1, s úpravou množství látek tak, aby se dosáhlo odpovídajícího poměru reaktantů (PEI = polyethylenimin, PSS = polystyrensulfonát sodný, PAM = poly(akrylová–co–maleinová) kyselina, NM = neodorizované mýdlo, CMC = sodná sůl karboxymethylcelulózy).

Tabulka 1

Označení experimentu	Rozměr vstupních nanočástic [nm]	Organická látka	Poměr organické látky ku nanočásticím
1	5 až 20	NM	1:25
2	20 až 50	CMC	1:100
3	50 až 100	PEI	1:250
4	10 až 250	PAM	1:500
5	100 až 500	PSS	1:2500
6	20 až 50	PSS	1:25
7	50 až 100	PSS	1:250
8	20 až 50	NM	1:250
9	50 až 100	NM	1:250
10	250 až 500	NM	1:500
11	20 až 50	CMC	1:25
12	50 až 100	CMC	1:100
13	250 až 500	CMC	1:500
14	20 až 50	PEI	1:100
15	10 až 250	PEI	1:500
16	250 až 500	PEI	1:2500
17	20 až 50	PAM	1:25
18	50 až 100	PAM	1:250
19	250 až 500	PAM	1:2500
20 (blank)	10 až 250	---	0

Takto povrchově upravené nanočástice kovového železa s původní oxidickou slupkou byly chemicky stabilní, tj. po jednom měsíci ještě obsahovaly alespoň 50 % původního obsahu Fe^0 v případě, že byla výše uvedenými způsoby připravená suspenze uchována při pokojové teplotě (tzn. 20 až 25 °C) – viz Obr. 1. Tím je dokladován pozitivní vliv sekundární povrchové úpravy organickou látkou na vlastnosti nanočástic kovového železa.

Jak je vidět na obr. 1, přídavky organických látek mohou účinně zpomalovat rychlost degradace nanočástic kovového železa opatřených tenkou slupkou oxidů železa ve vodném prostředí. Zatímco například polyethylenimin v poměru 1:100 ku nanočásticím železa či neodorizované mýdlo (1:25) oxidaci Fe^0 zcela potlačí, tak například polyethylenimin (1:250) či neodorizované mýdlo (1:250) oddálí počátek oxidace železa zhruba o 200 hodin.

Tabulka 2: Příklady průměrné velikosti agregátů nanočástic kovového železa modifikovaných vnější organickou slupkou (dispergovaných v homogenizátoru IKA ULTRA–Turrax basic T25), měřené pomocí metody dynamického rozptylu světla (DLS).

Vzorek	DLS [nm]	ζ -potenciál [mV]	Popis vzorku
20 (blank)	120,6	4,6	Nanočástice kovového železa stabilizované pomocí anorganické slupky tvořené oxidy železa – tzn. výchozí materiál pro přípravu nanočástic železa s kombinovanou slupkou
3	66,9	38,3	Nanočástice kovového železa modifikované pomocí 0,1 % polyethyleniminu
18	102,9	-13,9	Nanočástice kovového železa modifikované pomocí 0,1 % poly(akrylové-co-maleinové) kyseliny
7	129,2	-23,6	Nanočástice kovového železa modifikované pomocí 0,1 % polystyren sulfonátu sodného
9	85,9	-19,5	Nanočástice kovového železa modifikované pomocí 0,1 % neodorizovaného mýdla
12	85,5	-41,5	Nanočástice kovového železa modifikované pomocí 0,25 % karboxymethylcelulózy

Z tabulky 2 je patrný výrazný pozitivní vliv typu organické slupky na velikost agregátů nanočástic kovového železa po dispergaci v přítomnosti dané organické látky. Samotné stabilizované nanočástice dispergované ve vodě vykazují průměrnou velikost agregátů kolem 120 nm, přídavkem neodorizovaného mýdla (1:250) či karboxymethylcelulózy (1:100) lze tuto hodnotu snížit na zhruba 85 nm a přídavkem polyethyleniminu (1:250) dokonce na 67 nm. Všechny organické látky výrazně pozměnily hodnoty ζ -potenciálu. Oproti stabilizovaným nanočásticím kovového železa pomocí tenké oxidické slupky, které vykazují kladný ζ -potenciál 4,6 mV, téměř všechny modifikované nanočástice vykazují záporné hodnoty ζ -potenciálu od -13,9 mV při použití poly(akrylové-co-maleinové) kyseliny (1:250) až po -41,5 mV při použití karboxymethylcelulózy (1:100). Jedinou výjimku tvoří polyethylenimin (1:250), který zvýšil hodnotu ζ -potenciálu na 38,3 mV. Toto zvýšení ζ -potenciálu má oproti nemodifikovaným nanočásticím kovového železa pozitivní vliv proti agregaci částic, kdy elektrostatické odpuzivé síly v tomto systému jsou větší než přitažlivé interakce mezi nanočásticemi.

Povrchově modifikované nanočástice byly testovány pro použití v reduktivních technologiích čištění kontaminovaných vod. Jako modelový příklad použití bylo zvoleno odstranění měďnatých iontů z roztoku, kdy k 49,6 ml roztoku o počáteční koncentraci měďnatých iontů (viz tabulka 3, druhý sloupec) bylo přidáno 400 μl disperze modifikovaných nanočástic o hmotnostní koncentra-

ci nanočástic 20% (tzn. 100 mg nanočástic). Po jedné hodině byla po magnetické separaci modifikovaných nanočástic stanovena koncentrace Cu^{2+} v roztoku (viz tabulka 3, třetí sloupec) a byla vyhodnocena účinnost odstranění.

- 5 Stanovení Cu^{2+} probíhalo pomocí UV–vis spektroskopie, kdy Cu^{2+} ionty byly komplexovány pomocí bis(cyclohexanon)oxaldihydrazonu při pH 8 až 9. Následně byla odečtena absorbance při vlnové délce 605 nm a výsledky byly vyhodnoceny pomocí kalibrační křivky a jsou shrnuty v tabulce 3.

10

Tabulka 3: Příklady odstraňování měďnatých iontů z roztoku.

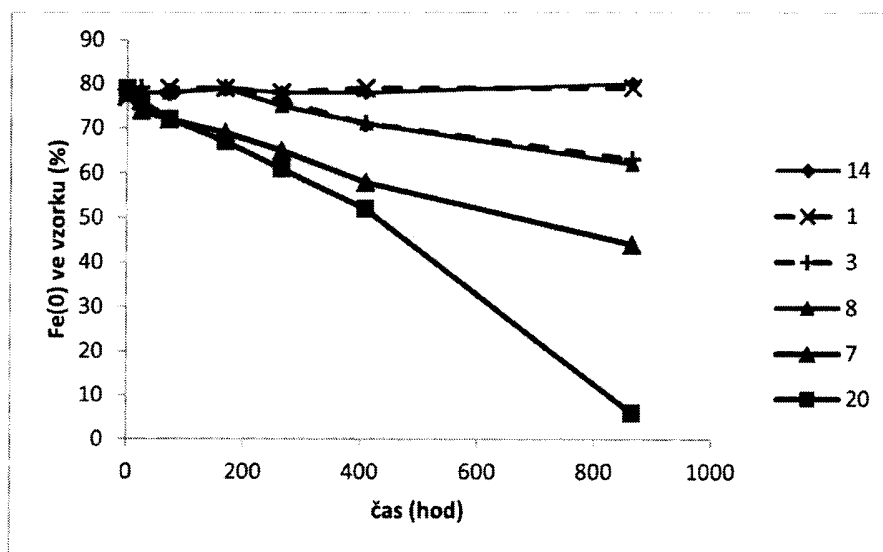
Vzorek	Koncentrace Cu^{2+} v čase $t = 0$ hod [mg/l]	Koncentrace Cu^{2+} v čase $t = 1$ hod [mg/l]	Účinnost odstranění v čase $t = 1$ hod [%]
20 (blank)	81,98	1,61	97,33
9	80,87	4,46	93,79
12	82,54	2,26	96,57

- Tabulka 3 ukazuje, že koncentrace Cu^{2+} v roztoku se snížila z původních zhruba 80 mg/l na méně než 5 mg/l po jedné hodině od přidavku nanočástic kovového železa, a to jak pouze stabilizovaných pomocí tenké oxidické slupky, tak povrchově modifikovaných pomocí organických látek (tzn. neodorizovaného mýdla a karboxymethylcelulózy). Účinnost odstranění Cu^{2+} iontů z roztoku po jedné hodině od přidavku nanočástic se u všech vzorků pohybuje v rozmezí 94 až 97 %, čímž bylo potvrzeno, že vytvoření sekundární organické slupky na nanočásticích kovového železa s primární anorganickou slupkou na bázi oxidů železa neomezuje použití takto povrchově modifikovaných nanočástic kovového železa v reduktivních technologiích čištění kontaminovaných vod.

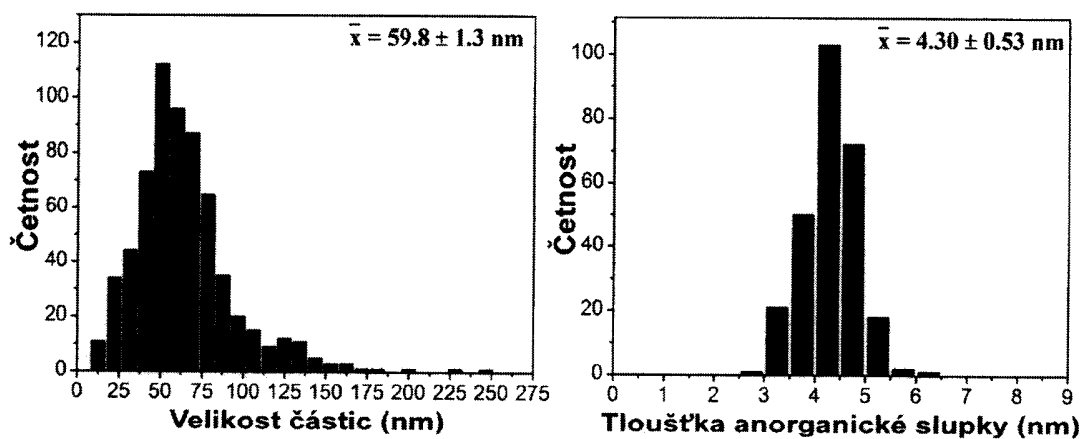
PATENTOVÉ NÁROKY

1. Nanočástice kovového železa o velikosti v rozmezí 5 až 500 nm, opatřené na povrchu primární vrstvou oxidů železa o tloušťce v rozmezí 1 až 20 nm, **vyznačující se tím**, že jsou dále opatřeny na primární vrstvě oxidů železa druhou vrstvou, jíž je organická slupka tvořená alespoň jednou ve vodě rozpustnou, monomerní či polymerní, organickou látkou, obsahující alespoň jednu funkční skupinu vybranou z $-\text{COOH}$, $-\text{COO}^-$, $-\text{NH}_2$, $-\text{HSO}_3^-$ a $-\text{SO}_3^-$.
2. Nanočástice podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že organická slupka je tvořena alespoň jednou organickou látkou vybranou ze skupiny zahrnující C1–C6–alkenyl mono– a dikarboxylové kyseliny a jejich soli, polymery a kopolymery C1–C6–alkenyl mono– a dikarboxylových kyselin, C12–C18 nasycené a nenasycené karboxylové kyseliny, jejich soli, karboxymethylcelulózu a její soli, ethylenimin, polyethylenimin, C2–C6–alkenyl deriváty benzensulfonové kyseliny a jejich polymery a soli, nebo směsí těchto organických látek.
3. Nanočástice podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že organická slupka je tvořena alespoň jedním monomerem vybraným ze skupiny zahrnující ethylenimin, akrylovou kyselinu a její soli, methakrylovou kyselinu a její soli, maleinovou kyselinu a její soli, sodné či draselné soli C12–C18 nasycených a nenasycených karboxylových kyselin, a/nebo alespoň jedním polymerem vybraným ze skupiny zahrnující karboxymethylcelulózu, polyethylenimin, polystyrensulfonát sodný, kopolymer akrylové a maleinové kyseliny.

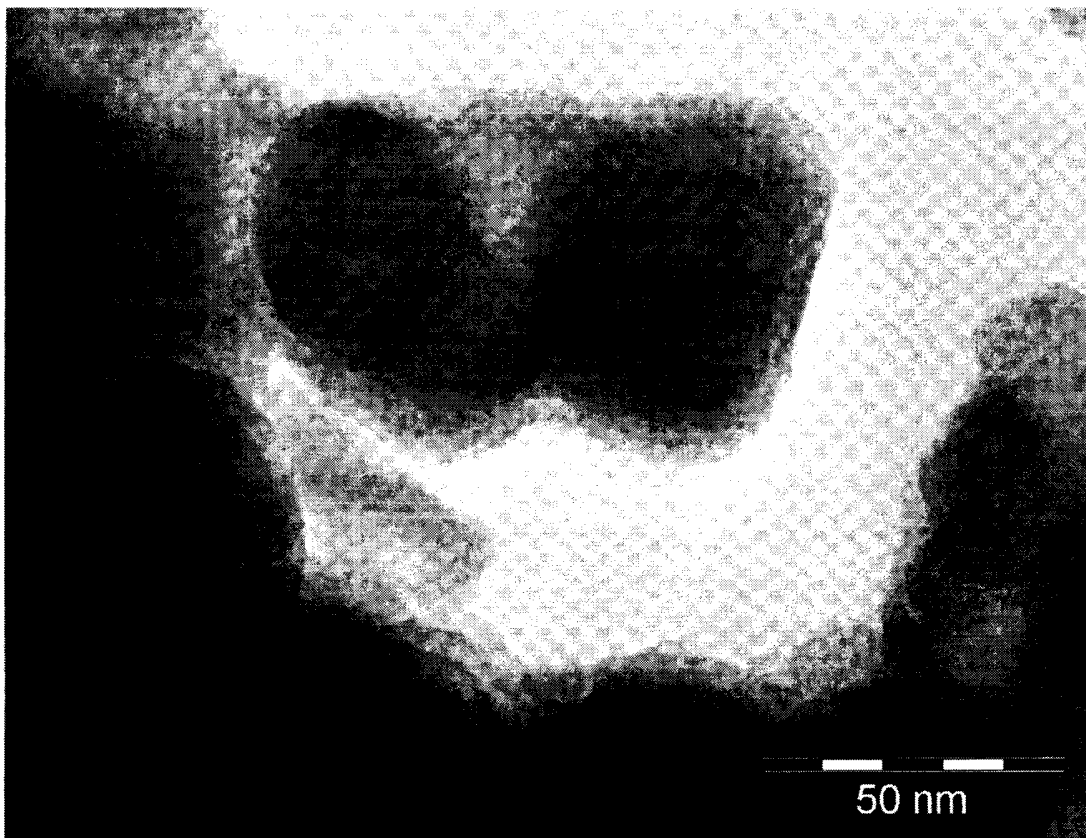
4. Způsob přípravy povrchově modifikovaných nanočástic železa podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že nanočástice kovového železa o velikosti v rozmezí 5 až 500 nm, opatřené na povrchu primární vrstvou oxidů železa o tloušťce v rozmezí 1 až 20 nm, se dispergují ve vodném roztoku alespoň jedné ve vodě rozpustné, monomerní či polymerní organické látky, obsahující alespoň jednu funkční skupinu vybranou z $-\text{COOH}$, $-\text{COO}^-$, $-\text{NH}-$, $-\text{HSO}_3$ a $-\text{SO}_3^-$, v hmotnostním poměru organické látky nebo směsi organických látek k nanočásticím kovového železa s vrstvou oxidů železa 1:25 až 1:2500.
5. Použití nanočástic železa podle kteréhokoliv z nároků 1 až 3 pro reduktivní čištění vod kontaminovaných anorganickými a/nebo organickými látkami.



Obr. 1

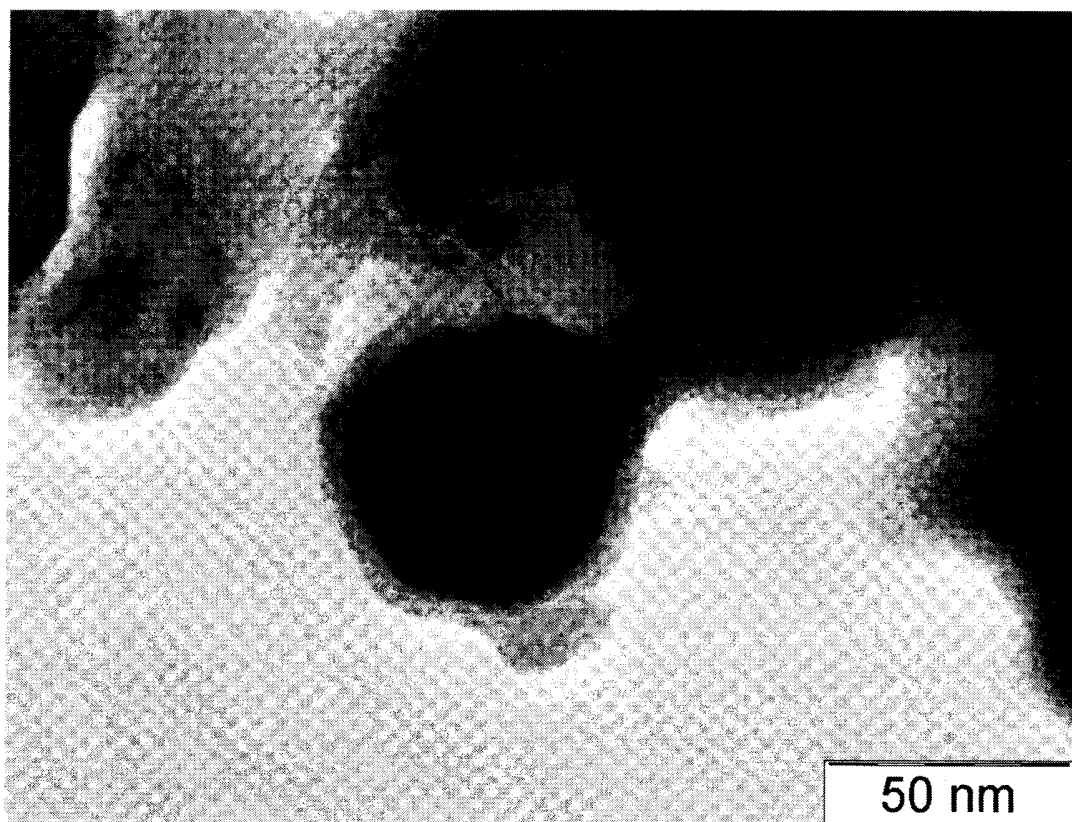


Obr. 2

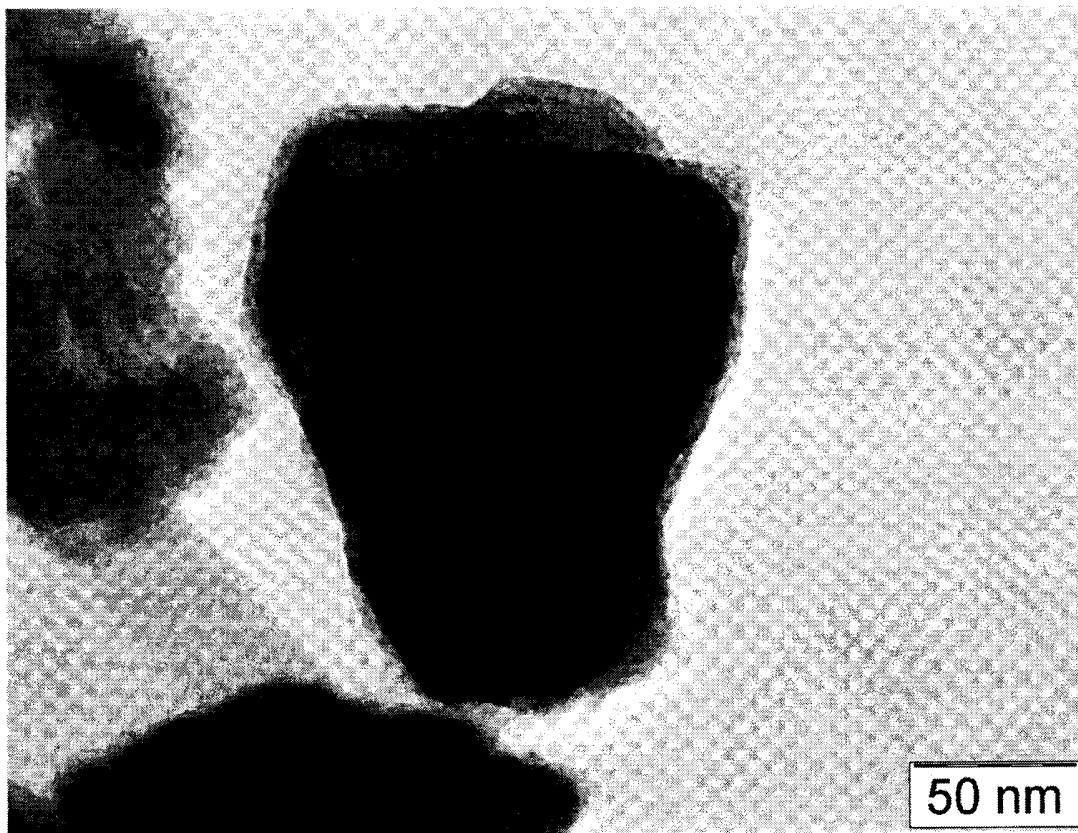


Obr. 3a

CZ 306844 B6

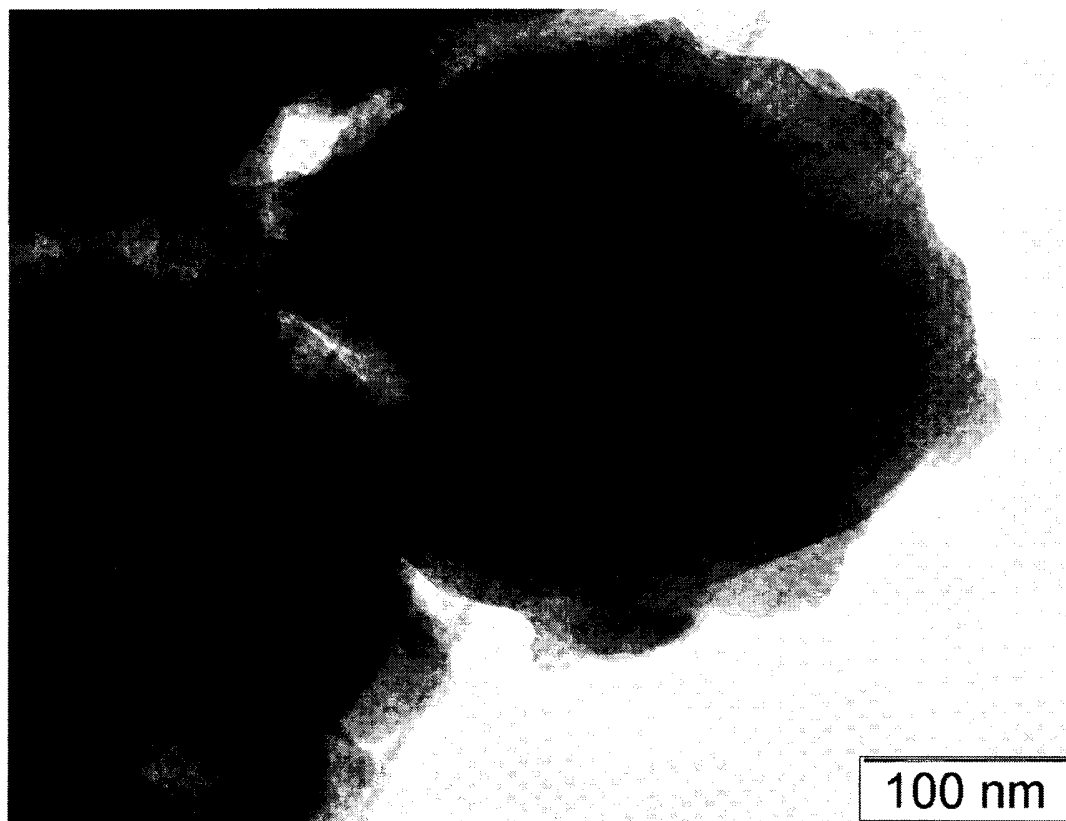


Obr. 3b

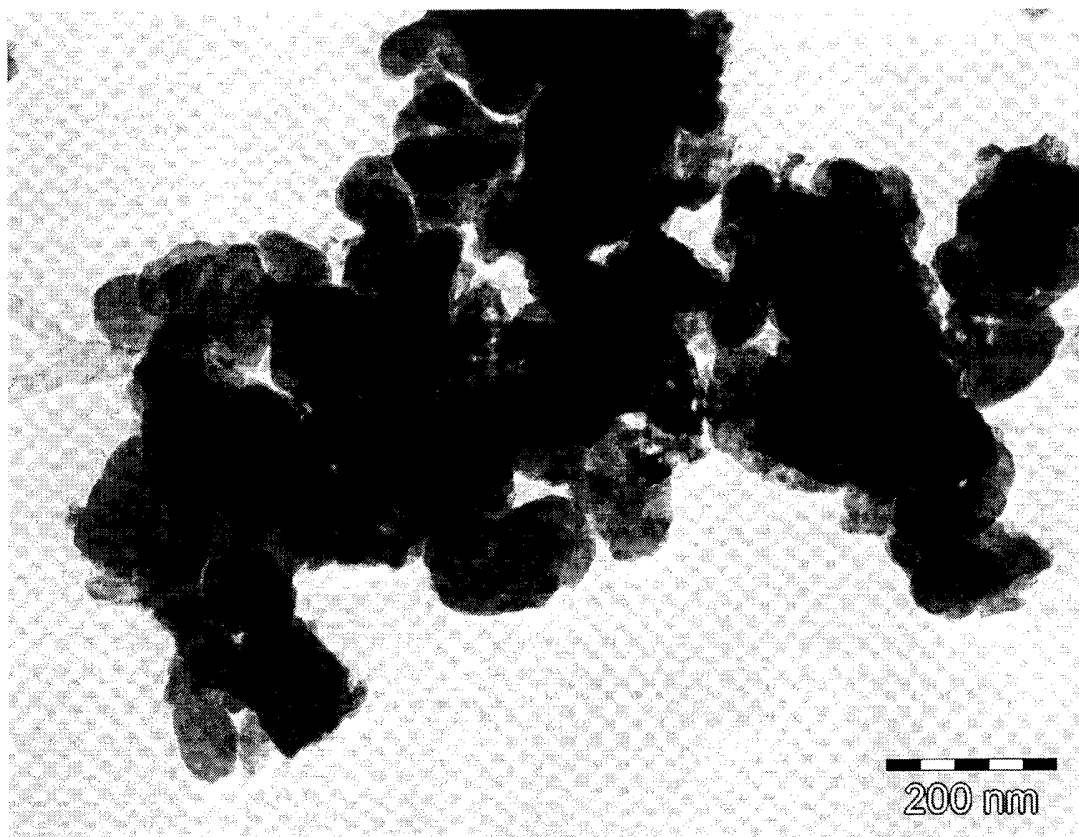


Obr. 3c

CZ 306844 B6



Obr. 3d



Obr. 3e

Konec dokumentu
