

# INFORMÁTOR

## ČESKÁ SPOLEČNOST PRO VÝZKUM A VYUŽITÍ JÍLŮ

*Česká společnost pro výzkum a využití jílu (ČSVVJ), ustavená v roce 1998, sdružuje zájemce a stimuluje teoretický i aplikovaný výzkum, vzdělávání a mezinárodní styky v oblasti argilologie. ČSVVJ je pokračováním "Československé národní jílové skupiny", která byla založena v Československu v roce 1963.*

Číslo 43

Květen 2010

### SLOVO EDITORA

Vážení přátelé,  
dnes dostáváte do rukou poměrně obsáhlé číslo Informátora, a to díky příspěvkům z podzimního semináře. Tato situace nás vede k zamyšlení nad další podobou zveřejňování informací ze seminářů. Výbor, který se sejde v květnu, se bude rozhodovat, zda nechat současnou podobu krátkých abstraktů nebo zda publikovat rozšířené abstrakty nebo zvolit podobu regulérních článků vzhledem k tomu, že náš bulletin má ISSN. Vzhledem k současnému hodnocení vědy, kdy je hodnocen každý výsledek, by byla vhodná forma článků. Budeme rádi, když i Vy, naši čtenáři, se s námi podělíte o Vaše názory. Náš Informátor chce inspirovat.

Já, jako editor, jsem v současné době skončil v Ústavu struktury mechaniky hornin AV ČR, v.v.i. a toto číslo edituji na soukromé adrese. V podzimním čísle Informátora bude zveřejněn kontakt na nové pracoviště.

Vzhledem k bohaté náplni tohoto čísla nechám již prostor odborným informacím.

Na závěr ještě upozorňuji na **uzávěrku podzimního čísla, která je 15. 10. 2010.**

Všechna dosud vyšlá čísla a další informace jsou na webových stránkách Společnosti na adrese: [www.czechclaygroup.cz](http://www.czechclaygroup.cz)

Na závěr slova editora přeji všem našim čtenářům krásné léto.

*Martin Štastný, editor*

*Bryksova 955*

*198 00 Praha 9*

*tel.: 603344953*

*e-mail: stastny.cm@seznam.cz*

### OBSAHY PŘEDNÁŠEK PODZIMNÍHO SEMINÁŘE

Na semináři České společnosti pro výzkum a využití jílu, který byl uspořádán spolu s Centrem nanotechnologií VŠB-TU Ostrava dne 26. 11. 2009 v aule VŠB-TU Ostrava, bylo předneseno celkem 13 přednášek na téma *Nanomateriály založené na jílových minerálech*. Jejich „zkrácené“ znění přinášíme na následujících stranách.

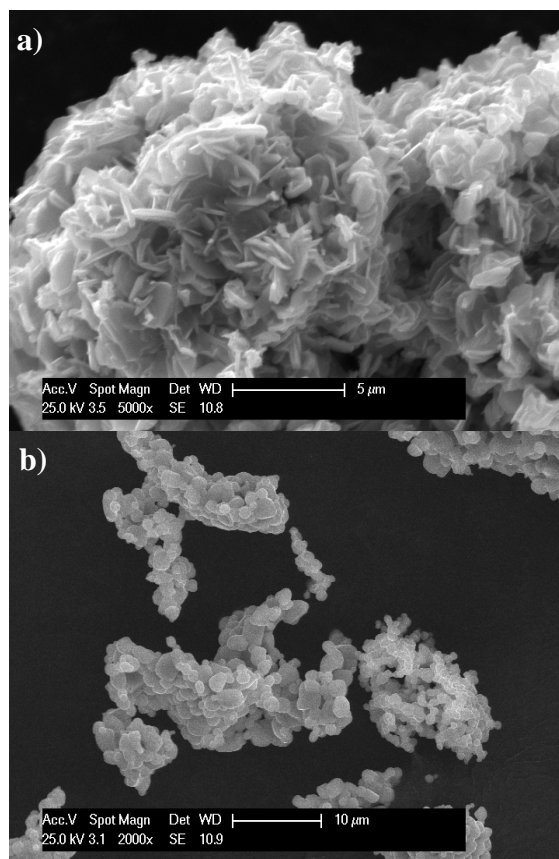
#### Mechanická příprava anorganických oxidů a jílových minerálů pro kompozitní materiály

Jednou z klíčových vědecko-výzkumných aktivit v oblasti výzkumu a vývoje nových materiálů představují kompozitní materiály, které na celosvětovém trhu představují cca 80 % objemu všech materiálů. Kompozitní materiály se v dnešní době používají v mnoha odvětvích, přičemž podstatnou roli pro praktické využití těchto materiálů sehrává typ plniva v matici kompozitu. V posledních několika letech se prudce zvyšuje zájem o technologie a materiály, jejichž funkční části mají rozměry v řádu jednotek či desítek nanometrů. Při těchto rozměrech dochází k výrazným změnám vlastností, což je způsobeno tím, že hlavní roli již nepředstavují samotné makroskopické materiály, ale dominantními se stávají jejich nanometrická fázová rozhraní.

Významným pokrokem ve zlepšování vlastností kompozitních materiálů bylo zavedení nanoplňiv a nanokompozitních výztuží. Jako nanoplňiva jsou označovány materiály, kde minimálně jedna složka dosahuje alespoň v jednom rozměru méně jak 100 nanometrů. K takovým materiálům patří nanočástice, nanotrubky a destičkové nebo vrstevnaté materiály. Mezi často používaná nanoplňiva patří jílové minerály a anorganické oxidy

(keramické materiály, např. ZnO, TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aj.). Jílové minerály (jako kaolinit, vermikulit, montmorillonit nebo mastek) jsou nejvýznamnější skupinou fylosilikátů, jejichž velmi malé částice (0,5–2 μm) jsou tvořeny vrstevnou strukturou o tloušťce vrstvy okolo 1 nm a příčné délky těchto vrstev od 30 nm do několika mikrometrů. Velká pozornost je věnována přípravě jednosložkových nanoplňiv, kdy výsledné vlastnosti jsou určovány jejich primárním charakterem. V posledních letech je však pozornost zaměřena na přípravu komplexních nanoplňiv, která umožňují vytvářet nanoplňiva s multifunkčními vlastnostmi. Změny ve vlastnostech kompozitních materiálů jsou způsobeny jednak velkým povrchem těchto nanoplňiv, jednak procesem jejich přípravy.

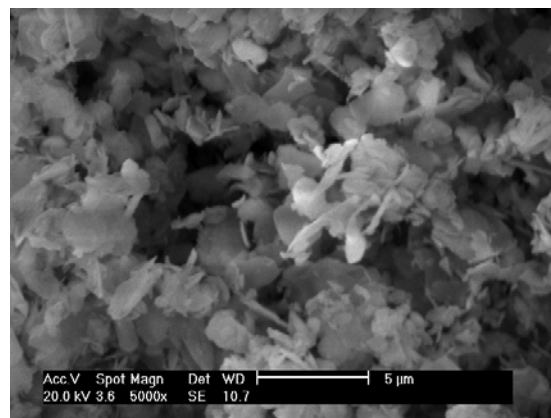
Mnohé technologie příprav nanoplňiv a nanokompozitních výztuží jsou ekonomicky náročné. Mlecí techniky a mechanické syntézy (včetně mechanického legování) však zastupují jednoduchý a levný přístup k přípravě velikostně definovaných plňiv jak samotných jílových minerálů, tak anorganických oxidů.



**Obr. 1.** Definované částice a) Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a b) ZnO připravené mechanickou syntézou.

Využití mlecích technik, zahrnujících vysokoenergetické mletí v planetárních, kryogenních a oscilačních mlýnech, umožňuje regulaci chemického složení vstupních materiálů (reaktantů) a reakčních podmínek samotného mechanického procesu. Vhodnou volbou reaktantů jsou pomocí vysokoenergetického mletí v kulových mlýnech s navazujícím tepelným zpracováním připravovány kovy (Co, Cu, Ni, Ti, Fe apod.) a oxidy kovů (ZnO, CuO, NiO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a MnO). Pomocí těchto postupů jsou získávány různé strukturní

morfologie oxidů ve formě destiček oxidu kobaltu (Obr. 1a) nebo hexagonů oxidu zinku (Obr. 1b). Oxidy kovů jsou díky svým specifickým tepelným, mechanickým, magnetickým, optickým a antibakteriálním vlastnostem využívány jako funkční nanoplňiva kompozitních materiálů.



**Obr. 2.** Tryskově mletý jílový minerál - vermikulit.

Je známo, že vlastnosti kompozitních materiálů (obzvláště chemické, fyzikální a mechanické) jsou značně závislé na distribuci velikosti a morfoloii individuálních partikulárních frakcí. K přípravě definovaných částic, obzvláště jílových minerálů, je upřednostňováno tryskové mletí. V průběhu mechanického zpracování v tryskovém mlýně je využíváno pouze proudy stlačeného vzduchu, který výrazně zamezuje kontaminaci zpracovávaného materiálu. Mechanicky zpracovávané jílové minerály mají nezanedbatelnou úlohu v kompozitních materiálech nejenom jako nanoplňiva, ale rovněž jako definované nanokompozitní výztuže.

Proces mechanické syntézy s využitím kulových mlýnů bylo v minulých obdobích zaměřeno na přípravu komerčních slitin a kovových kompozitních materiálů. V současnosti však představuje vhodný technologický postup pro přípravu nanokompozitního plňiva na bázi jílový minerál/anorganický oxid, např. vermikulit/oxid zinečnatý.

Nanokompozitní materiály a nanoplňiva mají v současnosti důležitou úlohu v mnoha aplikačních oblastech jako je letecký, automobilový, papírenský či textilní průmysl, stavební hmoty, medicína, kosmetika anebo materiály pro sportovní potřeby. Využití mlecích technik a mechanických syntéz k jejich přípravě výrazně ovlivňuje konečnou cenu kompozitních materiálů.

#### **Poděkování**

Tato práce je realizována v rámci řešení projektu GAČR 205/09/0352.

*Karla Barabaszová  
karla.barabaszova@vsb.cz*

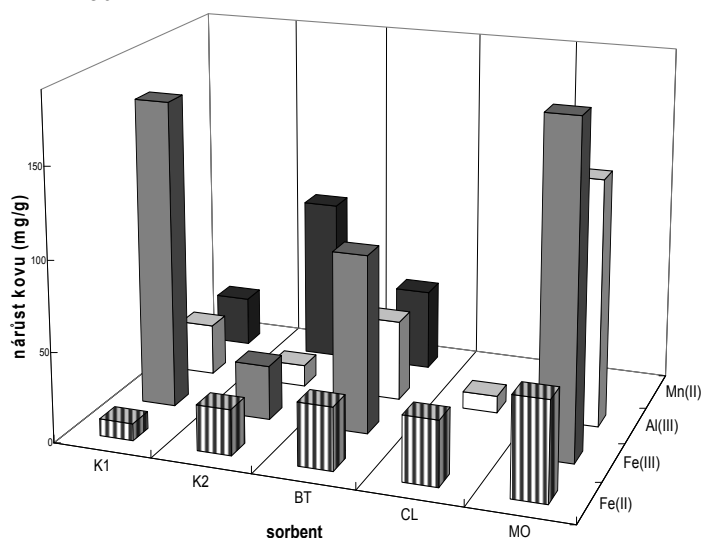
#### **Příprava anionaktivních (nano)sorbentů z jílových minerálů**

Jílové minerály patří bezesporu k nejstarším, ale také nejrozšířenějším a velice účinným sorbentům v přírodních i technologických procesech. Je třeba zdůraznit, že nejsou selektivními sorbenty aniontů díky nízkým hodnotám pH nulového náboje na

povrchu pevné fáze ( $pH_{ZPC}$ ). Jednoduchou povrchovou modifikací jílových minerálů, nebo obecně aluminosilikátů, dojde ke změně povrchového náboje a tím i adsorpční afinity materiálu vůči aniontům (Gupta et al., 2005; Doušová et al., 2006; Grygar et al. 2007). Hlavním důvodem obrovského rozvoje těchto technologií v posledních letech jsou příznivé vlastnosti výchozích surovin; aluminosilikáty jsou strukturně a chemicky stabilní, jsou přátelské k životnímu prostředí, vyznačují se vynikajícími povrchovými vlastnostmi, kromě toho jsou většinou levné a snadno dostupné.

Pro ukázkou byly vybrány různé typy aluminosilikátů, které byly modifikovány ionty Fe, Al a Mn; **K1** – kaolin z Kadaně v záp. Čechách – obsahuje kaolinit a nízký podíl křemene a slídy; kvalitu snižuje vysoký obsah Fe (>2 % hm.), **K2** – nekvalitní kaolin z Horní Břízy v záp. Čechách – obsahuje kaolinit (55 % hm.), křemen (30 % hm.) a slídu (15 % hm.), **BT** – bentonit z Kadaně v záp. Čechách – obsahuje převážně montmorillonit a stopy křemene, **CL** – přírodní klinoptilolit z Nižného Hrabovce (SR) – obsahuje převážně klinoptilolit (60 – 80 % hm.) a malé množství muskovitu a cristobalitu, **MO** – čistý, standardní Ca-montmorillonit SAz-2 z Arizony (USA) byl použit jako srovnávací vzorek.

Pro úpravu povrchu sorbentů ionty Fe, Al a Mn byly aplikovány již ověřené postupy (Doušová et al., 2009a; Doušová et al., 2009b) v nezměněné, případně mírně modifikované formě. Princip spočívá v tom, že se na povrchu aluminosilikátu vytvoří vrstva amorfních nebo slabě krystalických hydratovaných částic oxidů kovů v reaktivní, iontově-výměnné formě a stabilním oxidačním stupni ( $Fe^{III}$ ,  $Al^{III}$ ,  $Mn^{III/IV}$ ). Relativní nárůst obsahu Fe, Al a Mn v modifikovaných sorbentech ukazuje obr. 1.



**Obr. 1** Relativní nárůst kovu po povrchové úpravě původního materiálu  $Fe^{II}$ ,  $Fe^{III}$ ,  $Al^{III}$  a  $Mn^{II}$ .

Z grafu na obr. 1 je zřejmé, že pro každý materiál je vhodný jiný typ povrchové úpravy, což souvisí pravděpodobně s charakterem a velikostí hydrolyzovaných částic, které se váží k povrchu minerálu (agregáty  $FeOOH/AlOOH$  oproti malým

izolovaným iontům  $Fe^{3+}$  vznikajících při úpravě soli  $Fe^{2+}$ ).

V průběhu následné adsorpce oxoaniontu je většina sorpčních míst obsazena vazbami povrchových komplexů; neobsazená aktivní místa přecházejí na vykrystalizované metastabilní až dobře definované krystalické fáze (ferrihydrit, goethit, boehmit, manganit). Mechanismus a kinetika procesů na povrchu pevné fáze jsou odlišné v závislosti na typu původního aluminosilikátu, povrchové úpravě, typu a koncentraci adsorbovaného oxoaniontu. V tabulce 1 jsou uvedeny účinnosti sorpce pro oxoanionty As a Se.

a)		$As^V$ (*)	$As^{III}$ (*)
sorbent	modifikace	$\epsilon$ (%)	$\epsilon$ (%)
K1, K2	$Fe^{II}$	>98	30
	$Fe^{III}$	28	35
K2	$Al^{III}$	-	48->95
	$Mn^{II}$	-	>97
BT	$Fe^{II}$	88	42-99
	$Fe^{III}$	98	98-99
CL	$Al^{III}$	-	>98
	$Mn^{II}$	-	>97
	$Fe^{II}$	95-98	24
MO	$Al^{III}$	35	20
	$Fe^{II}$	99	49
	$Fe^{III}$	>99	97
	$Al^{III}$	99	42
	$Mn^{II}$	-	-

b)		$Se^{IV}$ (*)	$Se^{VI}$ (*)
sorbent	modifikace	$\epsilon$ (%)	$\epsilon$ (%)
K2	$Fe^{II}$	90-96	46-48
	$Fe^{III}$	91-99	54-66
	$Al^{III}$	98-99	73-95
	$Mn^{II}$	>77-98	6-12
CL	$Fe^{II}$	91	41
	$Al^{III}$	20	11
MO	$Fe^{II}$	96	44
	$Fe^{III}$	99.5	98.5
	$Al^{III}$	-	-
	$Mn^{II}$	-	-

\*) konc. As, Se  $\sim 5 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$  pro K2, MO;  $2 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$  pro K1, CL, BT; navážka 5-20 g.l<sup>-1</sup>

**Tabulka 1** Adsorpce oxoaniontů na modifikované sorbenty; a)  $AsO_4^{3-}$ ,  $AsO_3^{3-}$ ; b)  $SeO_4^{2-}$ ,  $SeO_3^{2-}$ .

Z údajů v tab. 1 je zřejmé, že aluminosilikáty modifikované ionty Fe/Al/Mn jsou výbornými sorbenty anionických kontaminantů, včetně As a Se. Stejně jako pro různé aluminosilikátové nosiče, i pro adsorpci rozdílných aniontů jsou vhodné jen některé povrchové úpravy; pro arseničnany  $AsO_4^{3-}$  a seleničnany  $SeO_3^{2-}$  jsou efektivní všechny uvedené modifikace, zatímco arsenitany  $AsO_3^{3-}$  se selektivně sorbují pouze na vybrané materiály upravené  $Fe^{III}$ ,  $Al^{III}$ , případně  $Mn^{II}$ , a selenany  $SeO_4^{2-}$  na kaoliny upravené  $Al^{III}$ , případně  $Fe^{III}$ , a montmorillonit upravený kationtem  $Fe^{III}$ .

#### Literatura:

Doušová B., Grygar T., Martaus A., Fuitová L., Koloušek D., Machovič V. (2006): Sorption of

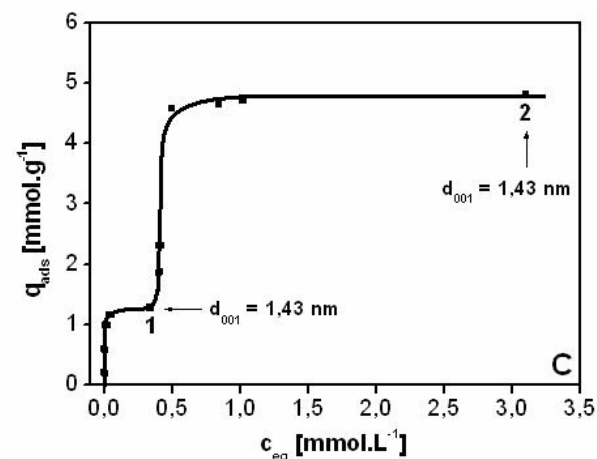
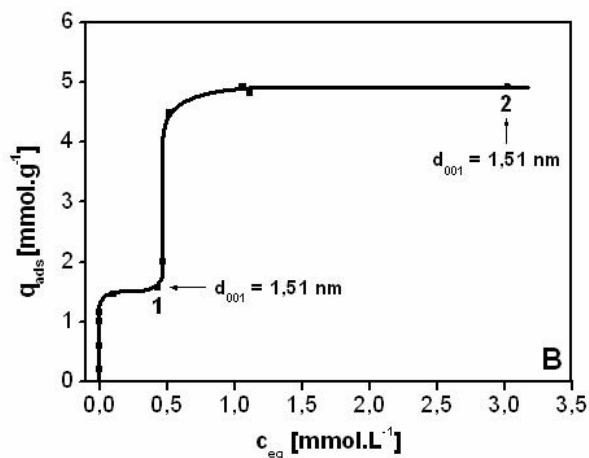
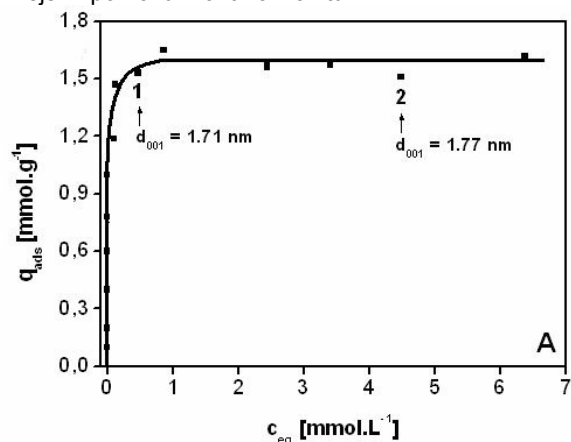
- As<sup>V</sup> on aluminosilicates treated with Fe<sup>II</sup> nanoparticles. *J. Coll. Interface Sci.*, **302**, 424-431.
- Doušová B., Fuitová L., Herzogová L., Grygar T., Koloušek D., Machovič, V. (2009a): Modified low-grade aluminosilicates as effective sorbents of hazardous oxyanions from aqueous systems. *Acta geodynamica et geomaterialia*, 6(2), 193-200.
- Doušová B., Fuitová L., Grygar T., Machovič V., Koloušek D., Herzogová L., Lhotka M. (2009b): Modified aluminosilicates as low-cost sorbents of As(III) from anoxic groundwater. *J. Hazard. Mater.*, **165**, 134-140.
- Grygar T., Hradil D., Bezdička P., Doušová B., Čapek L., Schneeweiss O. (2007): Fe(III) modified montmorillonite and bentonite: Synthesis, chemical and UV-VIS spectral characterization, arsenic sorption, and catalysis of oxidative dehydrogenation of propane. *Clays and Clay Minerals*, **55**(2), 165-176.
- Gupta V.K., Saini V.K., Jain N. (2005): Adsorption of As(III) from aqueous solutions by iron-oxide coated sand. *J. Coll. Interface Sci.*, **288**, 55-60.

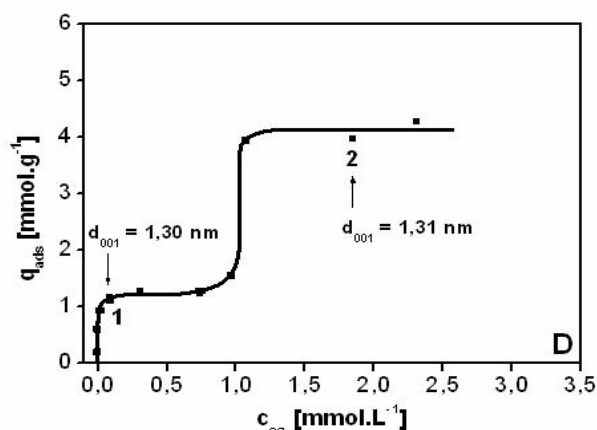
Barbora Doušová, Lenka Herzogová, Lucie Fuitová, David Koloušek, Tomáš Grygar, Vladimír Machovič, Miloslav Lhotka

### Interkalace montmorillonitu s methylenovou modří v kyselých vodných roztocích

Ke studiu chemických rovnováh methylenové modře (MB) ve vodných roztocích byla použita spektrofotometrická metoda (Klika et al., 2009). Z naměřených výsledků bylo vyhodnoceno procentuální zastoupení jednotlivých forem barviva odpovídající jeho různé celkové koncentraci ve vodném roztoku. Jednalo se o následující formy MB: protonizovaná methylenová modř (MBH<sup>2+</sup>), monomer barviva (MB<sup>+</sup>) a jeho polymery (dimer - MB<sub>2</sub><sup>2+</sup>, trimer - MB<sub>3</sub><sup>3+</sup> a tetrametr - MB<sub>4</sub><sup>4+</sup>). Z různých kyselých roztoků (0 M, 0,32 M, 0,80 M a 1,6 M HCl) byla methylenová modř interkalována do montmorillonitu (SAz-1) a byly naměřeny odpovídající adsorpční křivky. Stanovení bylo provedeno obvyklou „batch“ metodou a obsahy celkové methylenové modře v roztoku byly stanoveny spektrometricky. Kalibrační křivky, ze kterých bylo vyhodnocení provedeno, byly naměřeny pro odpovídající kyselost roztoku a pro vlnové délky 660 nm (pro MB<sup>+</sup>) a 745 nm (pro MBH<sup>2+</sup>). S použitím dvou vlnových délek byly připraveny dvě nezávislé kalibrace, které pak byly využity pro dvě nezávislá měření. Ta ukázala, že tvar adsorpčních křivek naměřených v kyselých roztocích se odlišuje od běžně měřených křivek v neutrálním prostředí. Adsorpční křivky měřené v kyselém prostředí vykazovaly, na rozdíl od křivek naměřených v neutrálním prostředí, po dosažení běžného adsorpčního maxima charakteristického pro Langmuirův typ isotermy, ještě druhou další vlnu (Obr. 1). Pevné vzorky SAz-1 po adsorpci MB z 1-ní a 2-hé vlny (viz Obr. 1, vzorky 1 a 2) byly studovány

za použití rtg. práškové difrakční analýzy, FTIR a SEM. Bylo zjištěno, že maximum první adsorpční vlny se snižuje se vzrůstající kyselostí roztoku. Kromě toho, d<sub>001</sub> hodnoty vzorků 1 (z první) a vzorků 2 (z druhé) adsorpční vlny byly pro danou kyselost adsorpčního prostředí zcela shodné, zatímco se vzrůstající kyselostí prostředí se snižovaly. Adsorpce methylenové modře znázorněná první vlnou byla přisouzena k výměně iontových forem MB s původním mezivrstevním Ca<sup>2+</sup> kationtem. Se zvyšující se koncentrací HCl dochází k nárůstu kationtu MBH<sup>2+</sup> v roztoku a zřejmě i k jeho zvýšené iontové výměně do mezivrsteví SAz-1. Druhá adsorpční vlna byla přisouzena adsorpci některých forem barviva na vnějším povrchu montmorillonitu.





**Obr. 1.** Adsorpční křivky methylenové modře na montmorillonitu SAz-1. Vodné prostředí: neutrální (A); 0.32 M HCl (B); 0.80 M HCl (C) a 1.60 M HCl (D). 1 a 2 - vzorky použité k měření.

#### Poděkování

Autoři děkují za finanční podporu projektům: MSM 6198910016 a GAČR 205/08/0869.

#### Literatura:

Klika Z., Šustková P., Praus P., Kovář P., Pospíšil M., Malý P., Grygar T., Kulhánková L., Čapková P. (2009): Fluorescence of reduced charge montmorillonite complexes with methylene blue: Experiments and molecular modeling. *Journal of Colloid and Interface Science* **339**, 416-423.

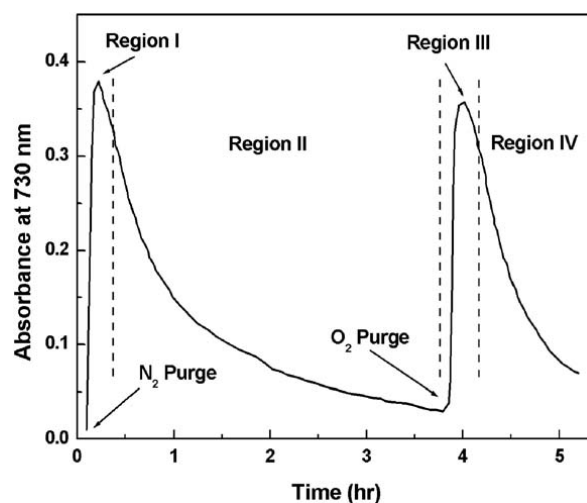
Zdeněk Klika, Petra Pustková, Pavla Čapková, M. Dudová

#### Redukcia a reoxidácia nontronitu. Ako sa dosiahla maximálna redukcia v rokoch 1986-87.

Tento príspevok bol venovaný doteraz najefektívnejšej metóde redukcie nontronitu, ktorý sme navrhli a odskúšali s P. R. Learom a J. W. Stuckim na Department of Agronomy, University of Illinois at Champaign-Urbana v rokoch 1986-87. Laboratórium profesora Stuckiho už vtedy bolo a dodnes pravdepodobne je najlepšie vybaveným pracoviskom na svete na tento typ experimentov.

Železo je jediným prvkom, ktorý sa bežne vyskytuje vo vrstvách nontronitu v dvoch oxidačných stupňoch. Zmena oxidačného stupňa ovplyvňuje náboj vrstiev a mnohé vlastnosti minerálu, preto táto možnosť je už desaťročia atraktívna pre výskum smektitov. Na redukciu Fe(III) na Fe(II) v oktaédrických sieťach vrstevnatých minerálov sa využíva niekoľko metód a redukčných činidiel. Rozsah redukcie, teda pomer Fe(II)/[Fe(III)+Fe(II)] je zvyčajne ťažké predpovedať. Ditioničitan sodný (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) je doteraz jediným chemickým redukčným činidlom, ktorým sa podarilo dosiahnuť prakticky úplnú redukciu za bežných podmienok v laboratóriu (Stucki et al., 2002). Použila sa modifikácia metódy často využívanej na odstraňovanie prímies oxidov a oxohydroxidov Fe v íloch a pôdach, ktorú popísali Mehra a Jackson (1958) a podľa Web of Science bola citovaná viac ako 2 500 krát. Pripravila sa disperzia nontronitu

v citráto-bikarbonátovom tlmivom roztoku (pH = 7,3) v reakčnej nádobke s inertnou atmosférou. Redukcia Fe(III) sa inicializovala prídavkom prášku ditioničitanu sodného do ílovej disperzie. Za týchto podmienok sa ditioničitan rozkladá na radikály s veľkou redukčnou schopnosťou. Disperzia potom cirkulovala pomocou pumpy z reakčnej nádobky cez injekčné ihly, plastické hadičky a prietokovú celu UV-Vis spektrometra. Ďalšie dve injekčné ihly sa využili na dodávanie a odvádzanie plynu do a zo systému, pri redukcii dusíka a pri reoxidácii kyslíka. Problematiká bola intenzita prúdu plynu, aby sa dosiahla stabilná koncentrácia ílu v disperzii v prietokovej cele. Spodné 2/3 reakčnej nádobky boli ponorené vo vodnom kúpeli, zvyčajne pri 75 °C (Komadel et al., 1990).



**Obr. 1.** Zmena absorpcie pri 730 nm s časom počas redukcie nontronitu SWa-1 ditioničitanom sodným a reoxidácie kyslíkom (Komadel et al., 2006).

Redukcia a reoxidácia nontronitu sa sledovala kontinuálne ako absorpcia pri 730 nm (Obr. 1), kde je maximum absorpčného pásu prenosu elektrónov v Fe(II)-O-Fe(III) skupinách a jeho intenzita je úmerná množstvu takýchto skupín v redukovanom nontronite. Redukciu bolo možné sledovať aj zrakom ako postupnú zmenu farby disperzie s rastúcim obsahom Fe(II) od pôvodnej bledej žltej cez rôzne odtiene žltej a zelenej po tmavomodrú a potom cez odtiene bledomodrej až po výslednú bledošedú. Maximum absorpcie sa dosahuje pri podobnom množstve Fe(II) a Fe(III) vo vrstvách, teda pri Fe(II)/[Fe(III)+Fe(II)] = 0,4 – 0,6. Po úplnej redukcii absorpcia poklesla na hodnotu typickú pre pôvodný neredukovaný nontronit. Po zámene dusíka kyslíkom na prebublávanie systému dochádzalo k reoxidácii a k zmene farby disperzie v opačnom poradí, ale tmavšia farba žltej po reoxidácii naznačovala rozdiel medzi pôvodným a reoxidovaným minerálom, ktorý dobre popísali Manceau et al. (2000). Porovnanie chemicky a biologicky redukovaných nontronitov poukazuje na značné rozdiely v týchto materiáloch (Ribeiro et al., 2009).

#### Literatúra

Komadel P., Lear P. R., Stucki J. W. (1990): Reduction and reoxidation of nontronite:

- Extent of reduction and reaction rates. *Clays and Clay Minerals* **38**, 203-208.
- Manceau A., Drits V. A., Lanson B., Chateigner J., Wu J., Huo D., Gates W. P., Stucki J.W. (2000): Oxidation-reduction mechanism of iron in dioctahedral smectites: II. Crystal chemistry of reduced Garfield nontronite. *American Mineralogist* **85**, 153-172.
- Mehra O. P., Jackson M. L. (1958): Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite citrate system with sodium bicarbonate. *Clays and Clay Minerals* **7**, 317-327.
- Ribeiro F. R., Fabris J. D., Kostka J. E., Komadel P., Stucki J. W. (2009): Comparisons of structural iron reduction in smectites by bacteria and dithionite: II. A variable-temperature Mössbauer spectroscopic study of Garfield nontronite. *Pure and Applied Chemistry* **81**, 1499-1509.
- Stucki J. W., Lee K., Zhang L. Z., Larson R. A. (2002): The effects of iron oxidation state on the surface and structural properties of smectites. *Pure and Applied Chemistry* **74**, 2079-2092.

Peter Komadel  
peter.komadel@savba.sk

### Molekulární modelování Zn<sub>2</sub>-Al podvojného vrstevnatého hydroxidu interkalovaného anionty porfyriu.

V rámci výzkumu fotoaktivních organo-anorganických hybridních materiálů byl připraven vzorek Zn<sub>2</sub>-Al podvojného vrstevnatého hydroxidu (LDH) interkalovaného derivátem porfyriu Zn(II)-5,10,15,20-tetrakis(4-sulfonatofenyl) porfyriu (ZnTPPS), viz obr. 1. Zn-Al LDH sám o sobě vykazuje dobrou krystalinitu a díky pokročilým metodám přípravy interkalátu (koprecipitace + post-syntetická hydrotermální procedura) byl získán vzorek s výbornými krystalickými vlastnostmi. Naším cílem byla strukturní analýza připraveného interkalátu založená na metodách molekulárního modelování (Káfuňková et al., 2010).

Molekulární modelování bylo použito v kombinaci s kvantově chemickými výpočty, práškovou rentgenovou difrakcí, termogravimetrií a dalšími měřeními (1D elektronové mapy). Geometrie a rozměry ZnTPPS byly optimalizovány pomocí kvantově chemického programu Turbomol v5.9 (Ahlrachs et al., 1989). Experimentální měření ukázala, že obsah ZnTPPS v mezivrstvi odpovídá přibližně 90 % aniontové výměny. Daný interkalát byl proto popsán modelem se 100% obsahem ZnTPPS v mezivrstevním prostoru. Rozměry 3-vrstevné supercely byly následující: A = 49.024 Å a B = 18.384 Å, rozměr C odpovídal mezivrstevní vzdálenosti: C = 23,05 Å. Složení supercely: [Zn<sub>192</sub>Al<sub>96</sub>(OH)<sub>576</sub>][(ZnTPPS)<sub>24</sub>·192 H<sub>2</sub>O], tj. každé mezivrstvi obsahovalo 8 hostů ZnTPPS, množství vody bylo získáno z termogravimetrických měření a odpovídá 4 molekulám na jednotku [Zn<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>12</sub>]<sup>2+</sup>. Výpočet (molekulární mechanika a molekulární dynamika-NVT statistický soubor) probíhal v programu *Cerius* a *Materials Studio* (Accelrys Software Inc. (2003).

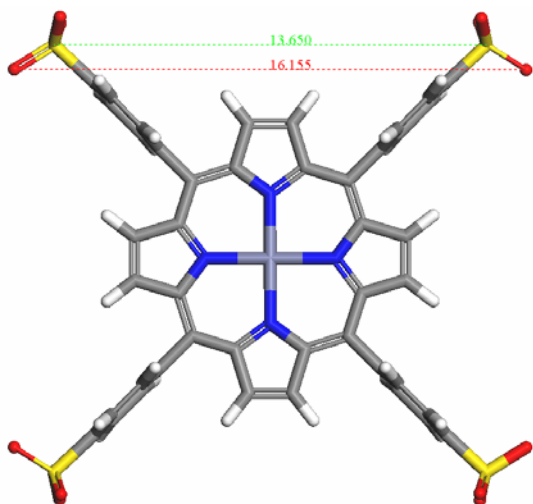
Na obr. 2 jsou porovnány experimentální a vypočtený difraktogram pro bazální reflexe v rozmezí 2θ od 3 do 25°, které charakterizují mezivrstevní uspořádání. Ve vypočteném difraktogramu se vyskytují slabší reflexe, zejména v oblasti mezi 5 a 6° a mezi 16 až 18°, které jsou dány vnucenou periodicitou modelu (supercela je brána jako strukturní element, který se nekonečněkrát opakuje ve všech směrech a tím tvoří dokonale periodický 3D krystal), zejména vynucenou periodicitou centrálních Zn atomů ZnTPPS, které, pokud se z modelu odstraní, dostaneme difraktogram bez těchto reflexí. Z toho vyplývá, že v případě reálného vzorku můžeme očekávat mezivrstevní prostor zcela neuspořádaný. Na obr. 3 je ukázán horní pohled na mezivrstevní prostor. Je vidět, že ZnTPPS anionty jsou vůči sobě horizontálně posunuté, posun se může libovolně měnit v rozmezí 1/3 až 1/2 rozměru hosta, což odpovídá 5–8 Å a hosté tak prakticky rovnoměrně zaplňují mezivrstevní prostor. Porfyrinové jednotky vykazují vůči sobě paralelní uspořádání s odchylkou do 10° a vzdálenost těchto rovin je v rozmezí od 5 do 6 Å. Vzdálenost sousedních centrálních Zn atomů ZnTPPS je (7.6±1.5) Å. Hosté vykazují skloněnou orientaci vůči vrstvám, úhel sklonu je definován jako odchylka porfyrinové roviny a normály vrstvy a jeho velikost je zhruba 14°, viz obr. 4. Většina mezivrstevní vody se nachází blízko hydrofilních hydroxidových vrstev společně se sulfoskupinami ZnTPPS. Velmi malé množství vody (1–2 molekuly na mezivrstvi) se nachází mezi porfyrinovými rovinami v blízkosti centrálních Zn atomů.

### Poděkování

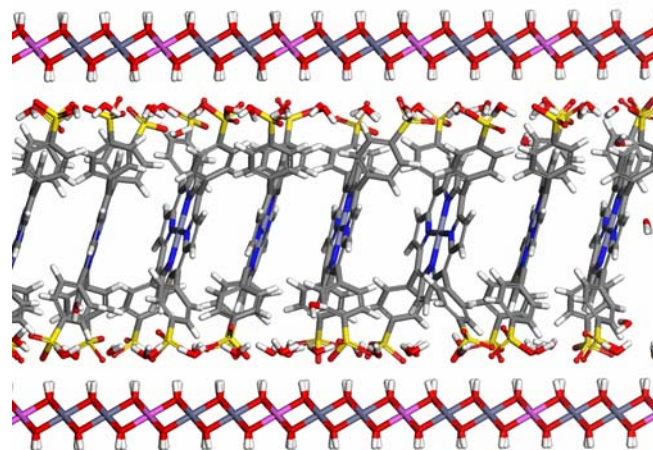
Autoři děkují za finanční podporu následujícím projektům: GAČR 205/08/0869 a MSM 0021620835.

### Literatura:

- Accelrys Software Inc. (2003) *Materials Studio Modeling Environment*, Release 4.3 documentation. Accelrys Software Inc., San Diego.
- Ahrlachs R., Bär M., Häser M., Horn H., Kölmel C.: (1989): Electronic structure calculations on workstation computers: The program systém turbomole. *Chem. Phys. Lett.* **162**, 165-169.
- Káfuňková E., Taviot-Guého Ch., Bezdička P., Klementová M., Kovář P., Kubát P., Mosinger J., Pospíšil M., Lang K. (2010): Porphyrins Intercalated in Zn/Al and Mg/Al Layered Double Hydroxides: Properties and Structural Arrangement. *Chem. Mater.*, **2010**, 22 (8), 2481–2490.

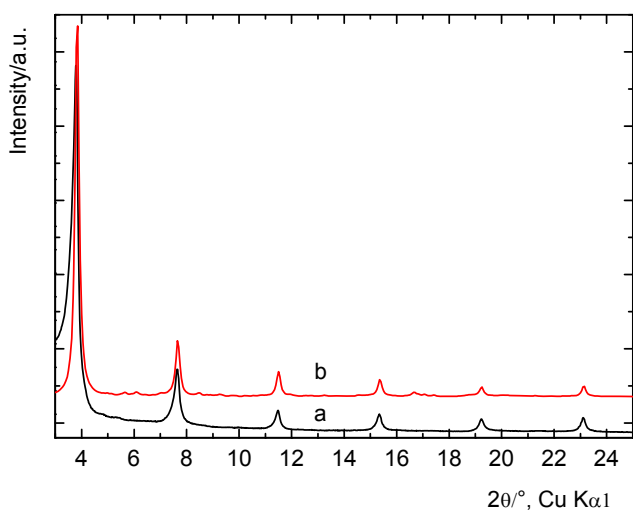


**Obr. 1.** Molekulární struktura ZnTPPS a jeho rozměry.

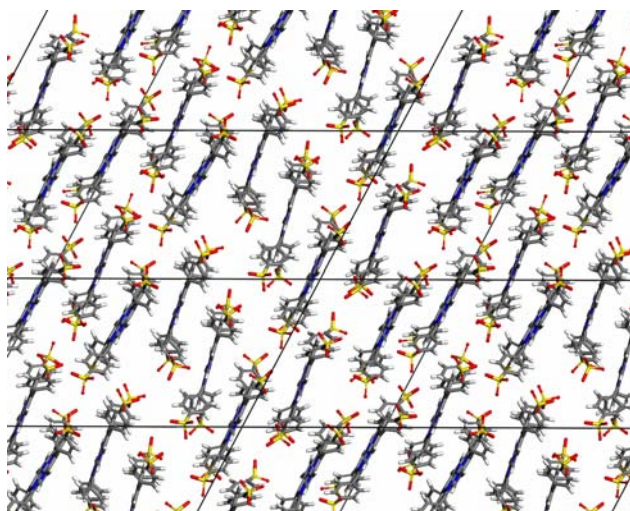


**Obr. 4.** Boční pohled na mezivrstevný prostor modelu interkalátu Zn<sub>2</sub>Al/ZnTPPS.

*Petr Kovář, Miroslav Pospíšil, Karel Lang*



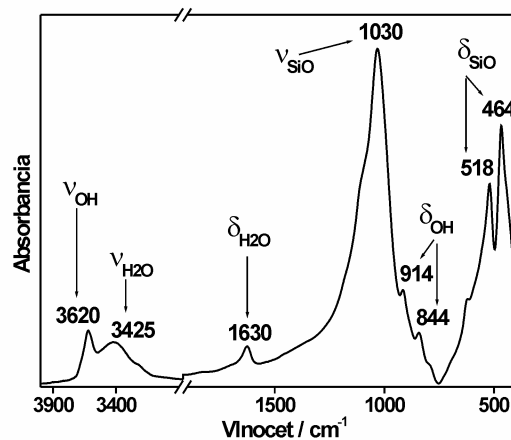
**Obr. 2.** Experimentální (a) a vypočtené (b) XRD bazální difrakce interkalátu Zn<sub>2</sub>Al/ZnTPPS.



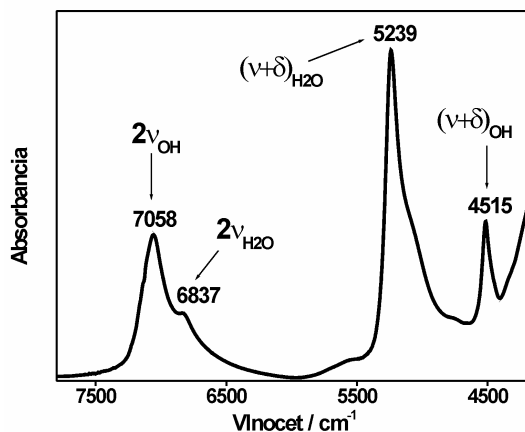
**Obr. 3.** Horní pohled na mezivrství a uspořádání hostů.

### Charakterizácia prírodných a modifikovaných ílových nanomateriálov pomocou infračervenej spektroskopie

Ílové minerály sú prírodné nanomateriály so širokým priemyselným a environmentálnym využitím. Na ich charakterizáciu sa využíva aj infračervená (IČ) spektroskopia v strednej a blízkej oblasti. Pre identifikáciu ílových minerálov sú dôležité pásy valenčných ( $\nu_{OH}$ ) a deformačných ( $\delta_{OH}$ ) vibrácií štruktúrnych OH skupín, ktoré sa nachádzajú v rozsahu vlnočtov 3700-3500  $\text{cm}^{-1}$  a 950-600  $\text{cm}^{-1}$ . Počet a polohy týchto pásov sú ovplyvnené typom vrstvy a spôsobom obsadenia siete oktaédrov centrálnymi atómami. Valenčné a deformačné vibrácie SiO skupín absorbujú v oblasti 1200-400  $\text{cm}^{-1}$ . V spektrách prírodných ílových minerálov meraných v blízkej IČ oblasti sú prítomné pásy overtónov ( $2\nu$ ) a kombinačných vibrácií ( $\nu+\delta$ ) štruktúrnych OH skupín a molekúl vody. Na nasledujúcom obrázku sú znázornené spektrá montmorillonitu SAz-1 merané na FTIR spektrometri Nicolet 6700.



**Obr. 1.** IČ spektrum montmorillonitu SAz-1 v strednej oblasti merané na FTIR spektrometri Nicolet 6700 technikou KBr tablet.



**Obř. 2.** IČ spektrum montmorillonitu SAz-1 v blíže oblasti merané na FTIR spektrometri Nicolet 6700 technikou DRIFT.

Vlastnosti ílových minerálov je možné ovplyvniť rôznymi chemickými modifikáciami, ako sú napríklad interakcie s anorganickými kyselinami alebo s organickými látkami. Na charakterizáciu takto modifikovaných ílov je veľmi vhodná blízka IČ oblasť, ktorá umožňuje sledovať zmeny intenzít pásov štruktúrnych OH skupín a identifikovať SiOH skupiny ( $2\nu_{\text{SiOH}}$  pri  $7314\text{ cm}^{-1}$ ), ktoré dokumentujú acidifikáciu povrchu a stupeň ich rozkladu (Madejová et al., 2009a; Pentrák et al., 2009). V prípade alkylamónnych derivátov smektitov ukázala táto oblasť veľmi vysokú citlivosť pri identifikácii  $\text{CH}_3$  a  $\text{CH}_2$  skupín (Madejová et al., 2009b). Pri rozpúšťaní ílových minerálov v kyselinách dochádza k postupnému uvoľňovaniu centrálnych atómov z vrstiev pričom vzniká zmes protonizovaného ílu a hydratovanej amorfnej fázy  $\text{SiO}_2$ . Okrem reakčných podmienok ovplyvňuje rýchlosť rozpúšťania aj typ ílového minerálu, jeho chemické zloženie a dostupnosť medzivrstvového priestoru. Zistilo sa, že v kyslom prostredí sú najstabilnejšie nenapučiavajúce dioktaedrické minerály bez izomorfnej substitúcie (napr. pyrofyilit, kaolinit), veľmi rýchlo sa rozpúšťajú trioktaedrické smektity. Prítomnosť alkylamónnych katiónov znižuje rýchlosť rozpúšťania smektitov, pričom dôležitá je veľkosť organického katiónu. Ak smektit obsahuje malé organické katióny, rýchlosť rozpúšťania je iba čiastočne redukovaná. Katióny s dlhým alkylovým reťazcom pokrývajú vonkajší aj vnútorný povrch minerálu a tým bránia prístupu protónov k vrstvám. Rozpúšťanie minerálu sa tým výrazne spomalí.

#### Podakovanie

Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV-VVCE-0033-07“.

#### Literatúra:

- Madejová J., Pentrák M., Pálková H., Komadel P. (2009a): Near-infrared spectroscopy: a powerful tool in studies of acid-treated clay minerals. *Vibrational Spectroscopy*, **49**, 211-218.
- Madejová J., Pálková H., Pentrák M., Komadel P.

(2009b): Near-infrared spectroscopic analysis of acid-treated organoclays. *Clays and Clay Minerals*, **57**, 311-322.

Pentrák M., Madejová J., Komadel P. (2009): Acid and alkali treatment of kaolins. *Clay Minerals*, **44**, 507-519.

Jana Madejová

#### Účinek promotorů ve směsných oxidech připravených termickým rozkladem podvojných vrstevných hydroxidů

*Využití podvojných vrstevných hydroxidů v heterogenní katalýze*

Struktura podvojných vrstevných hydroxidů (LDH) se skládá z uspořádaných kladně nabitých hydroxidových sítí, jejichž náboj je kompenzován anionty nacházejícími se spolu s molekulami vody v prostoru mezi vrstvami. Chemické složení je popsáno vzorcem  $\text{M}^{\text{II}}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x(\text{OH})_2\text{A}^{n-}_{x/n} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ , kde  $\text{M}^{\text{II}}$  a  $\text{M}^{\text{III}}$  představuje kovové ionty, A jsou kompenzující anionty. Hodnota x je rovna podílu molárního zastoupení trojmocných kationtů v hydroxylových vrstvách a obvykle leží v rozmezí  $0,25 \leq x \leq 0,33$ .

Termickým rozkladem LDH při středních teplotách (400-500 °C) lze získat směsné oxidy kovů  $\text{M}^{\text{II}}$  a  $\text{M}^{\text{III}}$ , které jsou využitelné v řadě aplikací, zejména v heterogenní katalýze. Výhodou tohoto postupu je možnost připravit řízenou syntézou multikomponentní katalyzátory s předem definovaným obsahem jednotlivých složek. Tyto katalyzátory se vyznačují poměrně velkým měrným povrchem (~100 m<sup>2</sup>/g), rovnoměrnou distribucí aktivních složek a dobrou tepelnou stabilitou. Jednou z reakcí, která je katalyzována směsnými oxidy připravenými termickým rozkladem LDH je i katalytický rozklad  $\text{N}_2\text{O}$  (1), který má potenciální uplatnění při čištění odpadních plynů (Obalová, 2008).



Pro využití této metody v praxi je třeba dostatečně aktivní, selektivní a především stabilní katalyzátor, který je v současnosti předmětem výzkumu akademických institucí i předních světových výrobců katalyzátorů.

#### Promotor

Vlastnosti katalyzátorů lze podstatně zlepšit přidávkou jiných látek, které nazýváme promotory. Promotor je složka katalyzátoru, která zvyšuje aktivitu aktivních složek, sama o sobě však aktivní není, a do katalyzátoru se přidává v řádově menším množství. Promotor může zvyšovat nejen aktivitu, ale i selektivitu katalyzátoru, může ovlivňovat tepelnou stabilitu, fázové složení, disperzi aktivní složky, texturu, stabilizovat určité valenční stavy a zvýšit odolnost vůči katalytickým jedům. Tématem přednášky byl popis vlivu alkalických promotorů (Li, Na, K, Rb, Cs) ve směsném Co-Mn-Al oxidu na aktivitu tohoto katalyzátoru pro reakci rozkladu  $\text{N}_2\text{O}$ .

#### Příprava katalyzátorů

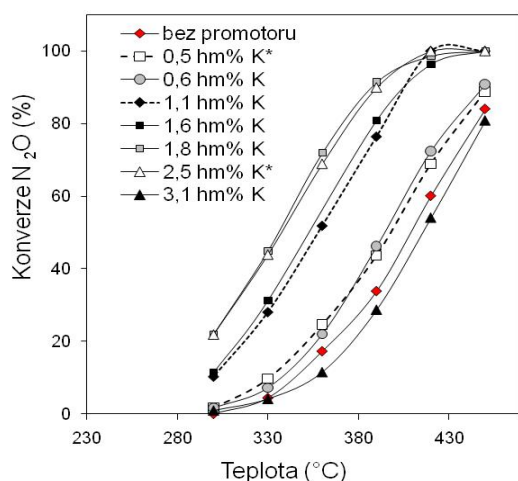
Směsný Co-Mn-Al oxid se spinelovou strukturou byl získán termickým rozkladem podvojného vrstevného hydroxidů  $\text{Co}_4\text{MnAl}(\text{OH})_{12}(\text{CO}_3) \cdot y\text{H}_2\text{O}$ , který byl připraven srážecí metodou (Kovanda et al., 2006). Pro modifikaci alkalickými promotory byly



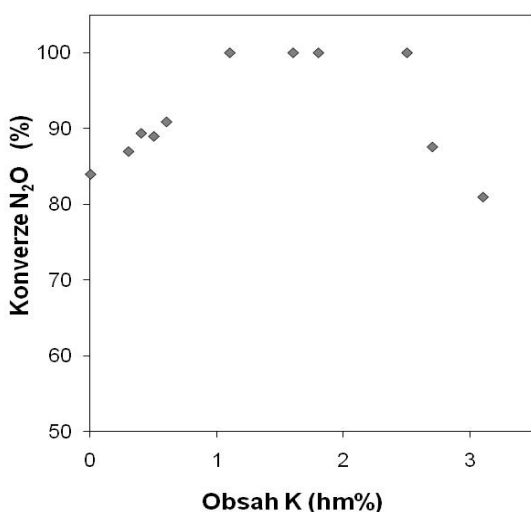
použity dvě metody: (i) Impregnace směšného Co-Mn-Al oxidu roztokem s obsahem příslušné soli ( $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{CsCl}$ ,  $\text{RbBr}$ ), (ii) Modifikace promotorem během srážení hydrotalcitového prekurzoru.

#### Katalytické vlastnosti modifikovaných Co-Mn-Al směšných oxidů pro rozklad $\text{N}_2\text{O}$

Pro porovnání vlivu jednotlivých alkalických promotorů bylo provedeno srovnání aktivity pro katalytický rozklad  $\text{N}_2\text{O}$  v inertním plynu. Bylo zjištěno, že přítomnost Cs, Rb a Li způsobila pokles katalytické aktivity. Oproti tomu katalyzátory modifikované draslíkem byly výrazně účinnější než původní Co-Mn-Al směšný oxid (obr. 1), vzrůst aktivity, i když menší, byl pozorován i na katalyzátoru modifikovaném sodíkem. Zaměřili jsme proto další pozornost na směšné oxidy s obsahem draslíku. Experimentální výsledky ukázaly, že s rostoucím množstvím draslíku nejdříve konverze  $\text{N}_2\text{O}$  rostla až do obsahu 1,8-2,5 hm. % K, po té začalo s dalším zvyšováním koncentrace draslíku docházet k jejímu poklesu (obr. 2).



**Obr. 1.** Teplotní závislost konverze  $\text{N}_2\text{O}$  na oxidu Co-Mn-Al modifikovaném různým množstvím draslíku. Podmínky: 0,1 mol%  $\text{N}_2\text{O}$  v He, průtok plynu  $100 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ , navážka katalyzátoru 0,1 g.



**Obr. 2.** Závislost konverze  $\text{N}_2\text{O}$  na obsahu draslíku v Co-Mn-Al směšném oxidu. Podmínky: 0,1 mol%

$\text{N}_2\text{O}$  v He, průtok plynu  $100 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ , navážka katalyzátoru 0,1 g,  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ .

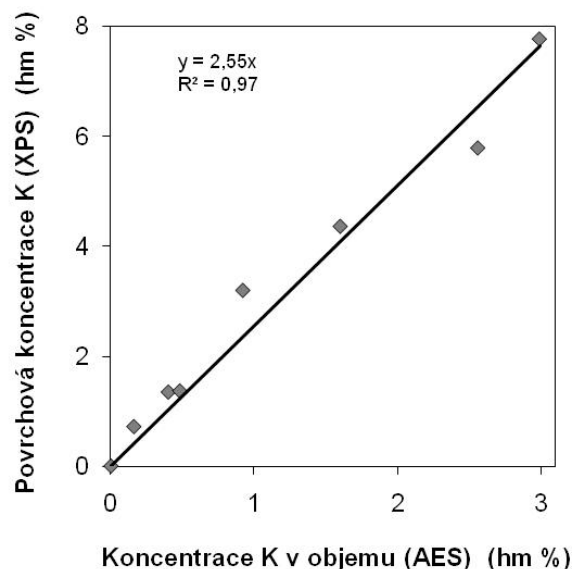
Z poznatků publikovaných o mechanismu rozkladu  $\text{N}_2\text{O}$  vyplývá, že se jedná o oxidačně-redukční reakci. Aktivní katalyzátor musí umožňovat jak rychlou chemisorpci  $\text{N}_2\text{O}$ , tak rychlou desorpci kyslíku, rozhodující je tedy jak schopnost aktivního místa poskytnout elektron do protivazebného orbitalu  $\text{N}_2\text{O}$ , tak síla vazby kyslíku na povrchu katalyzátoru. Vlastností neaktivnějších katalyzátorů je tedy optimální síla vazby kyslík-aktivní místo (přechodový kov).

#### Fyzikálně-chemické vlastnosti katalyzátorů

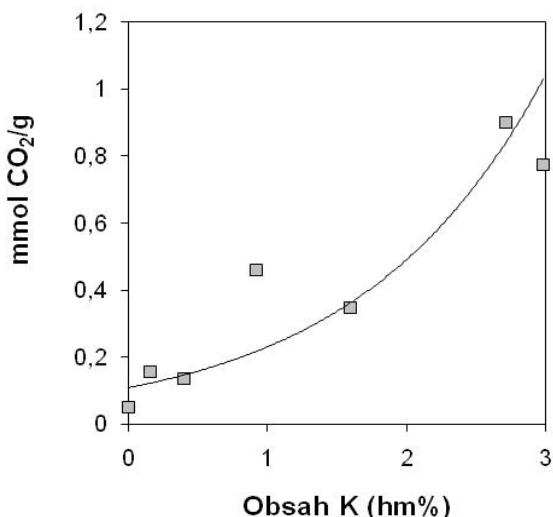
Vzhledem k tomu, že katalytické reakce probíhají na vnějším a vnitřním povrchu katalyzátoru, byla pozornost soustředěna zejména na změny povrchových vlastností způsobených promotory.

Pro určení skutečného obsahu draslíku na povrchu byla použita fotoelektronová spektroskopie. Bylo zjištěno, že povrchové koncentrace draslíku jsou podstatně vyšší než koncentrace v objemu vzorků určené chemickou analýzou a že tedy dochází k segregaci draslíku na povrchu katalyzátorů. Závislost mezi povrchovou a objemovou koncentrací draslíku je téměř lineární (obr. 3).

Acidobazické vlastnosti byly zjišťovány pomocí metody teplotně programované desorpce (TPD). Jako testovací látka pro zjištění množství a povahy bazických center byl použit oxid uhlíčitý, pro zjištění kyselých center byl použit amoniak. Alkalické kationty jsou Lewisovy kyseliny a nemohou poskytovat elektrony. Zvyšují však bazické vlastnosti kyslíkových aniontů, které se nacházejí v jejich koordinační sféře, což se projevilo zvýšením zásaditosti Co-Mn-Al oxidu (vyjádřená jako množství desorbovaného  $\text{CO}_2$  z TPD) s rostoucím množstvím draslíku (obr. 4).

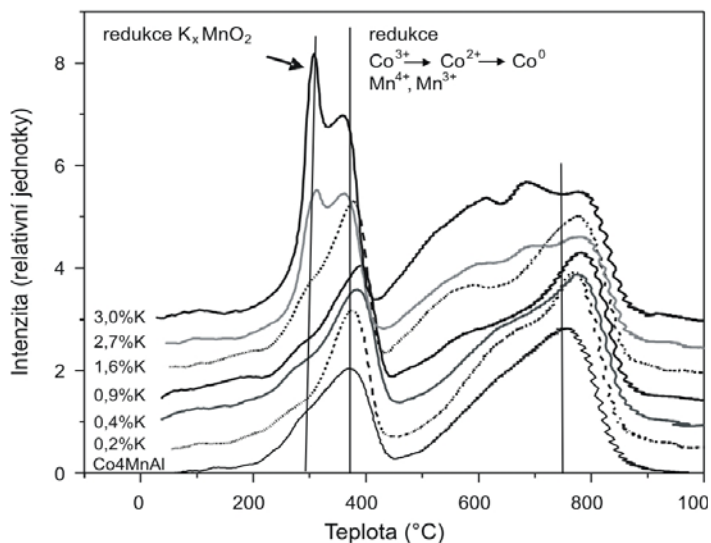


**Obr. 3.** Závislost povrchové koncentrace draslíku zjištěné fotoelektronovou spektroskopií na obsahu draslíku v objemu katalyzátoru, který byl zjištěn atomovou absorpční spektroskopií.



**Obr. 4** Závislost zásaditosti povrchu Co-Mn-Al směrného oxidu na obsahu draslíku.

Redukovatelnost katalyzátorů byla zjišťována teplotně programovanou redukcí (TPR) vodíkem (obr. 5). Síla vazby kyslíku na povrchu katalyzátorů koresponduje s posuny maxim redukčních píků v záznamech TPR. Ovlivnění síly vazby kov-kyslík způsobené modifikací Co-Mn-Al oxidu alkalickými kovy se projevilo i změnami v redukovatelnosti jednotlivých katalyzátorů.



**Obr. 5** Výsledky teplotně programované redukce směrného oxidu Co-Mn-Al dopovaného různým množstvím draslíku.

Přítomnost alkalických kovů na povrchu katalyzátoru způsobuje změny v elektronegativitě přítomných atomů a v rozložení hustoty náboje vedoucí k akumulaci záporného náboje na kyslíkových atomech a kladného náboje na jeho partnerských atomech. Výsledkem je vzrůst negativního náboje kyslíku a změny oxidačně-redukčních vlastností povrchu vedoucí k optimální síle vazby kyslík-přechodový kov při obsahu draslíku 1,8-2,5 hm. %. Změny v síle vazby kyslík-přechodový kov jsou patrné i z posunů maxim

redukčních píků v záznamech teplotně-programované redukce (obr. 5).

#### Shrnutí

Přednáška byla věnována vlivu alkalických promotorů (Li, Na, K, Rb, Cs) ve směrném oxidu Co-Mn-Al (4:1:1) na jeho katalytické a fyzikálně-chemické vlastnosti. Katalytické vlastnosti byly testovány pro reakci rozkladu N<sub>2</sub>O využitelnou pro čištění odpadních plynů z chemických procesů. Nejvyšší katalytické účinnosti bylo dosaženo v přítomnosti katalyzátorů s obsahem cca 2 hm. % draslíku. Byl ukázán vliv obsahu draslíku na acidobazické vlastnosti povrchu katalyzátoru a na oxidačně-redukční vlastnosti a diskutována souvislost pozorovaných změn s mechanismem katalytického rozkladu N<sub>2</sub>O.

#### Poděkování

Autorka přednášky děkuje všem, kteří se podíleli na tomto výzkumu, zejména doc. Ing. Františkovi Kovandovi, CSc., Ing. Květuši Jirátové, CSc. a Ing. Kateřině Karáskové. Práce vznikla za finanční podpory projektů GA ČR 106/09/1664 a MŠMT VZ 6198910016.

#### Literatura:

- Kovanda F., Rojka T., Dobešová J., Machovič V., Bezdička P., Obalová L., Jiráťová K., Grygar T. (2006): Mixed oxides obtained from Co and Mn containing layered double hydroxides: Preparation, characterization, and catalytic properties. *Journal of Solid State Chemistry* **179**, 812-823.
- Obalová, L. (2008): *Materiály na bázi hydrotalcitu pro katalytický rozklad N<sub>2</sub>O*. GEP ARTS s.r.o. Ostrava.
- Obalová, L., Jiráťová, K., Galejová K., Kovanda F. (2009): Effect of potassium in calcined Co-Mn-Al layered double hydroxide on catalytic decomposition of N<sub>2</sub>O. *Applied Catalysis B* **90**, 132-140.

Lucie Obalová, lucie.obalova@vsb.cz

#### Příprava a použití sorpčních materiálů na bázi vermikulitu

Vermikulit patří mezi jílové minerály s velkým technickým významem, zejména kvůli svým expandujícím schopnostem, umožňujícím jeho využití jako plniva ve stavebních materiálech, jako součást izolačních materiálů, žáruvzdorných hmot apod. Zároveň je známo jeho využití pro absorpci průmyslových hnojiv a jako nosiče pesticidů a herbicidů atd. Méně jsou však v povědomí možnosti jeho aplikace jako sorpčního materiálu pro sorpci organických nepolárních látek z okolního prostředí.

Sorpční materiály na bázi jílových minerálů jsou zkoumány již několik desítek let, pozornost je však zaměřena zejména na skupinu smektitů, zejména na montmorilonit, a dále na využití bentonitu, který obsahuje montmorilonit jako převažující složku. Jílové minerály jsou ve své přírodní podstatě hydrofilní, a tak nevykazují přílišnou afinitu k nepolárním organickým látkám. Jejich modifikací lze však dosáhnout vytvoření nových struktur, které sorpci nepolárních látek umožňují. K modifikaci se využívá vrstevná struktura jílového minerálu, kdy je provedena výměna přirozeně se vyskytujících

anorganických kationů v mezivrstvi za kationy organické. Organické kationy, např. kvartérní amoniové ionty, alkyipyridiniové a alkyfosfoniové iony obsahují kladně nabitou část, která nahradí anorganické kationy, a zároveň jsou nositeli alkylových řetězců o různém počtu atomů uhlíku, které v mezivrstvi minerálu vytvoří organickou fázi. Vzniklá organická fáze sorpci nepolárních látek umožňuje. Struktura organických kationů rozhoduje o principu sorpce, kationy s krátkým uhlovodíkovým řetězcem umožňují sorpci na principu adsorpce, s dlouhým uhlovodíkovým řetězcem na principu rozdělování, kdy lze schopnost sorpce dané organické látky z vodného prostředí předvídat podle hodnoty koeficientu  $K_{OW}$  (Gonen a Rytwo, 2006; Groisman et al., 2004).

V průmyslových aplikacích jsou tyto materiály používány např. pro čištění odpadních vod v naftovém průmyslu, pro odstranění nejen olejů, ale i různých organických molekul z vod. Sorpční materiály na bázi smektitů či bentonitu jsou zde používány jako alternativní či doplňující materiál k aktivnímu uhlí. V případě jejich použití před aktivním uhlím nedochází k rychlému ucpávání pórů aktivního uhlí a mnohonásobně se zvyšuje jednak účinnost čistícího procesu, a také životnost aktivního uhlí (Alter, 2004).

Vermikulit patří stejně jako uvedené jílové minerály ke skupinám fylosilikátů, které se vyznačují, mimo jiné, záporným nábojem na vrstvě, a s tím souvisejícím obsahem hydratovaných vyměnitelných anorganických kationů v mezivrstvi. Oproti smektitům je hodnota jejich záporného náboje vyšší, a vyšší je i hodnota kationové výměnné kapacity. Je známo, že v tomto případě jsou elektrostatické síly působící v mezivrstvi větší a mobilita kationů v mezivrstvi je nižší. Lze předpokládat, že stabilita vytvořeného anorganicko-organického komplexu bude vyšší než v případě smektitů (Plachá et al., 2008; Plachá et al., 2010).

Při modifikaci vermikulitu bylo zjištěno, že výměna kationů skutečně neprobíhá tak snadno, jako v případě smektitů a bentonitu (Plachá et al., 2008; Plachá et al., 2010). V odborné literatuře je často publikováno, že do mezivrstvi montmorillonitu lze pojmout množství organických kationů několikanásobně překračujících hodnotu CEC použitého montmorillonitu, např. Lee a Kim (2002) uvádí, že k nasycení mezivrstvi došlo při výměně kationů odpovídající 250% hodnotě CEC. Je to dáno tím, že v případě nadbytku organických kationů dochází v mezivrstvi ke tvorbě agregátů organických molekul. Při maximálním nasycení došlo k expanzi mezivrstevního prostoru až na hodnotu  $d_{001} = 3,94$  nm, s tím, že u vyšších hodnot  $d_{001}$  se projevila částečná delaminace vrstev (Lee a Kim, 2002).

Při přípravě modifikovaných vermikulitů obsahujících organické kationy (hexadecyltrimethylamoniové a hexadecylpyridiniové) v předpokládaných množstvích odpovídajících cca 50, 100 a 170 % kationové výměnné kapacity bylo zjištěno, že v mezivrstvi dochází pouze k maximální výměně cca 84-88 % kationů, s tím, že bylo dosaženo maximálních hodnot expanze mezivrstvi  $d_{001} = 3,39$  a 3,89 (Plachá et al., 2008; Plachá et al., 2010).

Množství organické fáze bylo potvrzeno analýzou organického uhlíku. Připravené materiály byly dále použity pro sorpci naftalenu z modelového vodného roztoku, a dále pro sorpci směsi organických látek polycyklického aromatického charakteru z reálného vzorku kontaminované odpadní vody. Účinnost sorpce se ukázala jako velmi vysoká, pro naftalen v modelovém vzorku dosahovala ve zvoleném koncentračním rozmezí cca 90 %. V případě reálné odpadní vody dosahovala účinnost odstranění až 100 %, s tím, že čím měly organické látky vyšší hodnotu  $K_{OW}$ , tím účinněji byly odstraněny.

Při sorpčních pokusech se však ukázalo, že pro sorpci organických látek z vodného prostředí je dostačující obsah 50 % vyměněných kationů v mezivrstvi, naopak není vhodné používat sorbent s maximálním možným množstvím organických kationů v mezivrstvi. Při styku více nasyceného materiálu s vodou dochází k delaminaci modifikovaných vrstev fylosilikátu, které se uvolňují do čišťené vody, a způsobují její sekundární kontaminaci povrchově aktivní látkou, která ve vyšším množství způsobuje pění vod. Původní předpoklad, že se jedná o uvolňování přebytku organických kationů z mezivrstvi, byl vyvrácen jednak analýzou XRD, kdy hodnoty  $d_{001}$ , i po několikanásobném promytí demineralizovanou vodou, zůstávaly konstantní, stejně jako obsahy organického uhlíku v modifikovaném fylosilikátu. Delaminace vrstev byla navíc prokázána analýzou na transmisním elektronovém mikroskopu. V případě vermikulitu tak zřejmě nedochází k významné tvorbě agregátů organických kationů, pravděpodobně dochází jen ke skutečné výměně anorganických kationů za organické (Plachá et al., 2008; Plachá et al. 2010).

#### Poděkování

Tato práce vznikla za podpory grantu ČR 205/08/0869 a 205/09/0352.

#### Literatura:

- Alther G. (2004): Some Practical Observations on the Use of Bentonite. *Environ. Eng. Geosci.* **10**, 347-359.
- Gonen Y., Rytwo G. (2006): Using the dual-mode model to describe adsorption of organic pollutants onto an organoclay. *J. Colloid Interface Sci.* **299**, 95-101.
- Groisman L., Rav-Achaa Ch., Zev G., Mingelgrinb U. (2004): Sorption and Detoxification of Toxic Compounds by a Bifunctional Organoclay. *J. Environ. Qual.* **33**, 1930-1936.
- Lee S.Y., Kim S.J. (2002): Delamination Behavior of Silicate Layers by Adsorption of Cationic Surfactants. *J. Colloid Interface Sci.* **248**, 231-238.
- Plachá D., Simha Martynková G., Rummeli M. H. (2008): Preparation of organovermiculites using HDTMA: Structure and sorptive properties using naphthalene. *J. Colloid Interface Sci.* **327**, 341-347.
- Plachá D., Simha Martynková G., Rummeli M. H. (2010): *J. Sci. Conference Proceed.* **2**, 36- .

Daniela Plachá, Grażyna Simha Martynková  
daniela.placha@vsb.cz

## Molekulární modelování methylenové modře na povrchu montmorillonitu

Techniky molekulárních simulací (podrobný popis viz. Informátor č. 31, listopad 2005; Comba P., Hambley, T.W. (1995)) byly použity pro strukturní analýzu montmorillonitu (MMT) Cheto a Wyoming interkalovaných methylenovou modří (MM). Cílem bylo spočítat uspořádání MM na povrchu MMT a následně totéž spočítat pro MMT s redukováným nábojem, přičemž v tomto případě bylo řešeno i uspořádání MM v mezivrstvi. Chemické složení MMT typu Wyoming (Cloisite Na<sup>+</sup>, Nanocor) je (Al<sub>2.90</sub>Mg<sub>0.59</sub>Fe<sup>3+</sup><sub>0.49</sub>Ti<sub>0.01</sub>)<sub>3.99</sub>(Si<sub>7.92</sub>Al<sub>0.08</sub>)<sub>8.0</sub>O<sub>20</sub>(OH)<sub>4</sub> a MMT typu Cheto (Ca<sup>2+</sup>) je (Al<sub>2.80</sub>Mg<sub>1.00</sub>Fe<sup>3+</sup><sub>0.20</sub>)<sub>4</sub>(Si<sub>7.86</sub>Al<sub>0.14</sub>)<sub>8.0</sub>O<sub>20</sub>(OH)<sub>4</sub>. Byly připraveny vzorky MMT s MM v koncentracích od 5.10<sup>-5</sup> až 5.10<sup>-3</sup> mol/l pro Wyoming a dva vzorky o koncentraci 5.10<sup>-5</sup> a 5.10<sup>-3</sup> mol/l pro Cheto. Odpovídající mezivrstvní vzdálenosti byly 1,5 nm (1,6 nm pro koncentrace 10<sup>-3</sup> mol/l) pro Wyoming a 1,7 a 1,8 nm pro vzorky Cheto. Infračervená spektroskopie potvrdila interkalaci MM do mezivrstvi MMT, výrazněji pro Cheto. Fluorescence pro MMT s neredukovaným nábojem byla pozorována pro Wyoming a téměř utlumena pro nízkou koncentraci u Cheta a zcela utlumena pro vysokou koncentraci MM u Cheta. Pro redukováný náboj obou MMT se měnila intenzita fluorescence vlivem povrchového uspořádání. Významný vliv mezivrstvi nebyl pozorován. Dochází k několikařádkovému zvýšení fluorescence při vysoké redukci náboje MMT pomocí Li (80-90 %) a při zmenšování koncentrace MM. Uspořádání MM na povrchu a v mezivrstvi byla na základě výše uvedených experimentálních dat řešena metodami molekulárních simulací. Molekulární simulace byly prováděny v modelovacím programu Cerius<sup>2</sup> a Material Studio (*Cerius2 Modeling Environment, Release 4.5*).

Uspořádání MM na povrchu neredukovaných MMT se odvíjí od hodnoty náboje vrstvy. V případě nižšího náboje na Wyoming MMT se MM uspořádávají paralelně s MMT vrstvou. Při vyšší hodnotě náboje vrstvy již není při plné výměně dostatek místa na paralelní uspořádání a tedy Cheto MMT má na povrchu MM se skloněnou příčnou osou. Toto uspořádání pravděpodobně vede ke zhašení fluorescence (Kovář et al., 2009).

MMT s redukováným nábojem byl řešen pro teploty 40, 130 a 210°C. Li<sup>+</sup> byly umístěny v hexagonálních prohlubních a vakantních oktaedrech (40 a 130°C) nebo pouze ve vakantních oktaedrech (210°C). Mezivrstvi pro oba typy MMT při redukci náboje vykazuje obdobný trend co se týče orientace MM. Pro určitou hodnotu redukováného náboje však dochází ke kolapsu mezivrstevního prostoru. Pro hodnoty redukováného náboje Q<sub>Li</sub> = 25 % a Q<sub>Li</sub> = 29 % pro Wyoming a Q<sub>Li</sub> = 56 % a Q<sub>Li</sub> = 57 % pro Cheto mají MM sklon v příčné ose kolem 40°. Mírně vyšší redukce náboje (Q<sub>Li</sub> = 38 % pro Wyoming a Q<sub>Li</sub> = 64 % pro Cheto) již vede k paralelnímu uspořádání hostů s maximální odchylkou od planarity 10°. Při 210°C již nedochází k interkalaci MM do mezivrstvi redukováných montmorillonitů a MM se absorbují pouze na povrchu.

Experimenty i molekulární simulace ukázaly, že úhel sklonu mezi MM a povrchem MMT je řízen

nábojem vrstvy. Nízký náboj umožní paralelní uspořádání MM na povrchu a tyto MM se absorbují jako monomery. Čím je nižší náboj jílové vrstvy tím je větší vzdálenost mezi monomery navzájem a zároveň tím větší emise fluorescence je pozorována. Redukce náboje tedy vede ke slabším elektrostatickým interakcím mezi MM a vrstvou MMT, zesílení fluorescence a v neposlední řadě vede k nízkým hodnotám úhlového sklonu od paralelního uspořádání (Klika et al., 2009).

### Poděkování

Autoři děkují za finanční podporu projektům: MSM 0021620835, GAČR 203/05/2306, 205/08/0869, 202/05/H003.

### Literatura:

- Accelrys Software Inc., *Cerius2 Modeling Environment, Release 4.5; Material Studio, Release 4.3*, San Diego: Accelrys Software Inc., 2003.
- Comba P., Hambley, T.W. (1995): "Molecular Modeling of Inorganic Compounds", VCH Weinheim 1995.
- Klika Z., Šustková P., Praus P., Kovář P., Pospíšil M., Malý P., Grygar T., Kulhánková L., Čapková P. (2009): Fluorescence of reduced charge montmorillonite complexes with methylene blue: Experiments and molecular modeling. *Journal of Colloid and Interface Science*, **339**, 416-423.
- Kovář P., Pospíšil M., Malý P., Klika Z., Čapková P., Horáková P., Valášková M. (2009): Molecular modeling of surface modification of Wyoming and Cheto montmorillonite by methylene blue. *Journal of Molecular Modeling*, **15**, 1391-1396.

Miroslav Pospíšil, Petr Kovář, Pavel Malý, Petra Pustková, Zdeněk Klika, Marta Valášková, Pavla Čapková

## Silver nanoparticles deposited on Wyoming montmorillonite

### Introduction

The silver nanoparticles have found many applications during recent years. They have been used in electronics as thick film conductors, in catalysis, in medicine due to its antibacterial properties, in photonics due to its wave-guiding, optical switching, and nonlinear optical properties.

Problems with a stability of the produced Ag colloidal solutions has been solved by additions of some polymers, surfactants etc. Such complications do not occur if the nanoparticles are deposited on a stable inert carrier. The silver nanoparticles have been deposited on glass fibers (Sharifi and Taghavinia, 2009), on activated carbon (Sawai and Oshima, 2008), alumina (Shashikala et al., 2007), glass (Li et al., 2003; Nahal and Shapoori, 2009), titanium nitride layer (Akhavan, 2009), smectites (Ayyappan et al., 1996; Patakfalvi et al., 2003; Valášková et al., 2008; Praus et al., 2009) and other inorganic solids (Kwiatkowski and Lukehart, 2002).

In this work, the silver nanoparticles were deposited on Wyoming montmorillonite and studied by electron microscopy, photoluminescence and

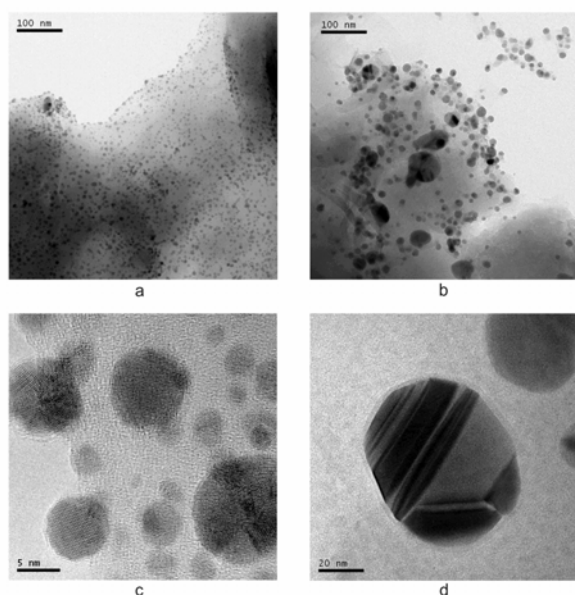
Raman spectrometry and surface area and porosity measurements.

## Results and discussion

Na<sup>+</sup>-rich montmorillonite SWy 2 (Crook County, Wyoming) with exchange capacity of 1.2 meq g<sup>-1</sup> was intercalated by the silver ions and these intercalates were mixed with the reduction solutions of borohydride and formaldehyde (Praus et al., 2009). The silver nanoparticles were labelled as Ag-MMT/NaBH<sub>4</sub> and Ag-MMT/F when were reduced by borohydride and formaldehyde, respectively. The reduction procedure with formaldehyde was labelled as F-NaOH, F-NaHCO<sub>3</sub>, and F-TEA depending of the used alkaline reagent.

### Transmission electron microscopy study

TEM micrographs showed highly concentrated and evenly dispersed particles produced by NaBH<sub>4</sub> (Fig. 1a). Their size distribution was statistically estimated at 3 - 13 nm. The reduction with formaldehyde led to a much wider particle size distribution (from 3 nm to 102 nm) and a lower dispersity (Fig. 1b). The silver nanoparticles showed a lot of defects, especially different planar defects (Fig. 1c), and the disorientation of crystallites in a pack of particles. In the small nanoparticles, a strong local mutual orientation was observed between the Ag particles and the montmorillonite substrate. The large particles were composed from crystalline (dark) and amorphous (light) silver (Fig. 1d). The presence of crystalline cubic and hexagonal silver was proved by the SAED patterns.

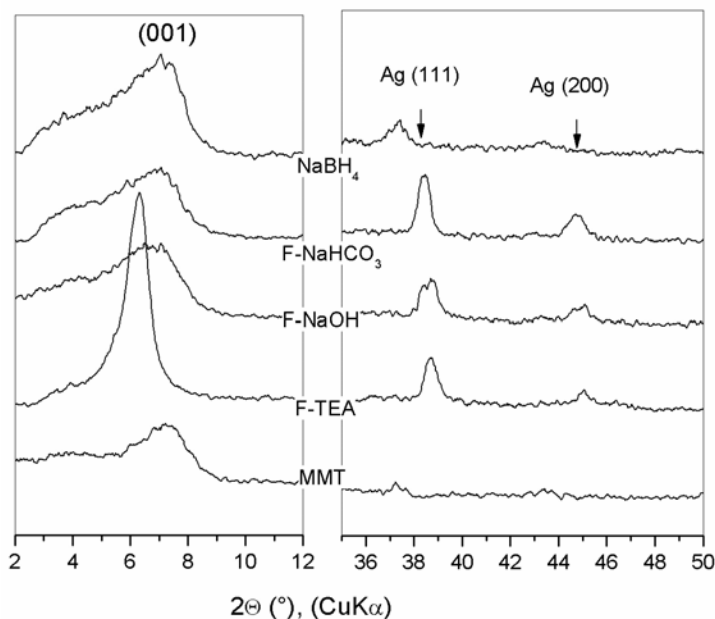


**Fig. 1.** TEM micrographs of the silver nanoparticles on montmorillonite. (a) reduction by NaBH<sub>4</sub>, (b) reduction by formaldehyde, (c) Ag microstructure, (d) a particle composed from crystalline and amorphous silver.

### X-ray diffraction study

The XRD patterns with the region of the montmorillonite basal 001 diffraction are compared in Figure 2. The MMT retained its layered structure after all reductions. Therefore, the silver nanoparticles having the size  $\geq 3$  nm could not be located in the interlayer space and had to be placed

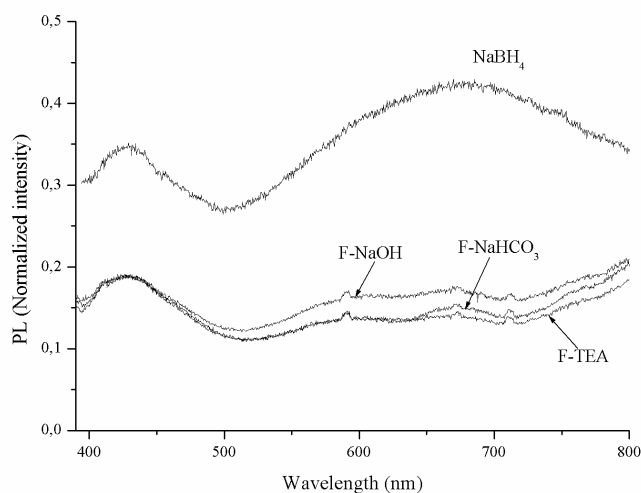
on the montmorillonite outer surface. The MMT interlayer was occupied by the sodium or TEA cations originating from the reduction solutions that compensated the negative layer charge. The presence of TEA in the interlayer of MMT is well documented by a shift of the MMT 001 diffraction (Fig. 2). The crystalline silver exhibited the most intensive reflections (111) and (200) in the XRD patterns of Ag-MMT/F-TEA, Ag-MMT/F-NaOH and Ag-MMT/F-NaHCO<sub>3</sub> in Figure 2. The TEM observations showed out that borohydride formed the smaller nanoparticles than formaldehyde and, therefore, no silver reflections of Ag-MMT/NaBH<sub>4</sub> were observed on the XRD pattern.



**Fig. 2.** XRD patterns of the silver nanoparticles on montmorillonite.

### Photoluminescence study

The photoluminescence spectra of Ag-MMT are shown in Figure 3. To compare the spectra of all Ag-MMT samples, intensities of emitted light were related to the content of silver in Ag-MMT. These spectra exhibited an emission band at 430 nm. As this wavelength is close to  $\lambda_{max}$  of the silver plasmon, this phenomenon can be explained by the adsorption and scattering of the incident light. The second large emission band at 680 nm is well visible especially in the spectrum of Ag-MMT/NaBH<sub>4</sub>. It can be attributed to the fluorescence of Ag<sub>n</sub>@Ag<sup>+</sup> structures (Treuer et al., 2005) because the presence of Ag<sup>+</sup> was likely caused by the air oxidation of Ag to silver oxides (Ag<sub>2</sub>O/AgO). An amount of the oxides was likely very small so that it was not detected by SAED and XRD.

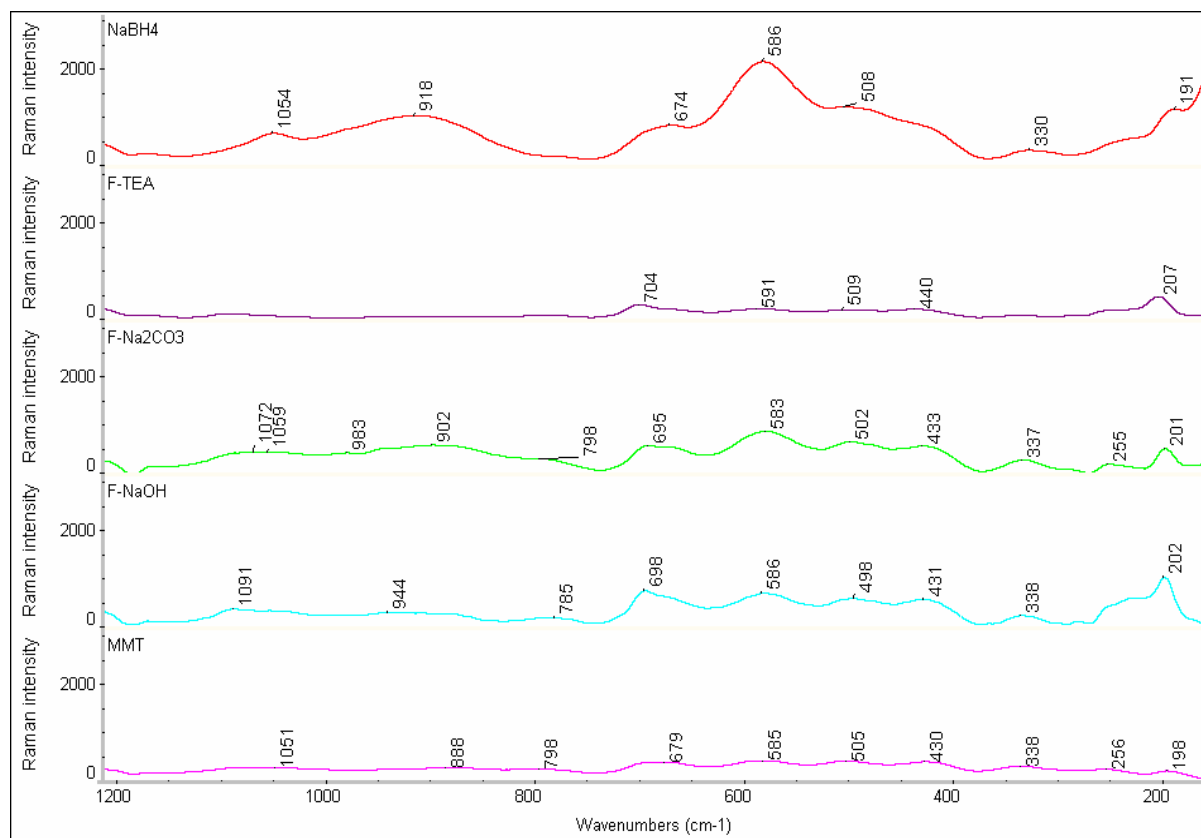


**Fig. 3.** Photoluminescence spectra of the silver nanoparticles on montmorillonite.

#### Raman spectrometry study

The Raman spectra of Ag-MMT were obtained by using the incident light of 532 nm (Fig. 4). The spectrum of natural montmorillonite contained the peaks up to  $710\text{ cm}^{-1}$  that were attributed to structural lattice modes. The peaks between  $710\text{ cm}^{-1}$  and  $1000\text{ cm}^{-1}$  have been attributed to the AlMgOH, AlFeOH, and  $\text{Al}_2\text{OH}$  bending vibrations (Bishop and Murad, 2004).

It is obvious from Figure 4 the Ag-MMT samples provided more intensive Raman spectra than MMT. The Raman signal enhancement of the montmorillonite vibrations can be attributed to the surface-enhanced Raman scattering caused by the silver nanoparticles. In addition, the vibration bands corresponding to Ag-MMT/ $\text{NaBH}_4$  were stronger than the others likely because of the higher content of the smaller Ag particles on the MMT surface as shown in Figure 1a.



**Fig. 4.** Raman spectra of the silver nanoparticles on montmorillonite.

#### Specific surface area measurements

The specific surface areas of MMT and Ag-MMT were measured by the nitrogen adsorption and evaluated by the BET isotherm (Brunauer et al., 1938). The results are demonstrated in Table 1. In general, the SSA values of MMT measured by this method were low, for example  $20 - 90\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , because the MMT interlayer was not accessible to the nitrogen molecules and, therefore, adsorbed themselves only on the outer surface (Jaynes and

Boyd, 1991, Stadler and Schindler, 1993). When MMT was covered by the Ag nanoparticles, SSA of Ag-MMT/ $\text{NaBH}_4$  decreased and, on the contrary, SSA of Ag-MMT/F with  $\text{NaHCO}_3$  and  $\text{NaOH}$  increased. The use of TEA led not only to its intercalation but also to blinding of the MMT micropores causing the SSA decrease.

Sample	SSA1 (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	SSA2 (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
MMT	46.1	47.7
Ag-MMT/NaBH <sub>4</sub>	38.5	25.5
Ag-MMT/F and NaHCO <sub>3</sub>	61.8	69.6
Ag-MMT/F and NaOH	52.2	72.5
Ag-MMT/F and TEA	26.3	19.9

**Table 1** Specific surface areas of MMT and Ag-MMT samples.

In order to illustrate the SSA changes of MMT, the surface areas of micropores and mesopores were calculated by the Horvath-Kawazoe (Horvath and Kawazoe, 1983) and BJH (Barrett et al., 1951) models, respectively. These data explain that the surface areas of Ag-MMT/NaBH<sub>4</sub> and Ag-MMT/F with TEA decreased due to the significant area decrease of the pores having the radius of 0.2 - 0.4 nm and 0.3 - 0.4 nm likely due to their blinding by the very small nanoparticles and by TEA, respectively. Such small Ag particles were not observed by TEM. On the other hand, the Ag particles prepared by the formaldehyde reduction using NaOH and NaHCO<sub>3</sub> formed the large structures with a higher portion of the pores with radius between 0.5 nm and 1.0 nm.

### Conclusion

The Ag nanoparticles were prepared by the reduction of Ag<sup>+</sup> intercalated into MMT by NaBH<sub>4</sub> and formaldehyde and deposited on the montmorillonite outer surface. From the SAED patterns it follows that the particles were composed from crystalline cubic and hexagonal silver. The XRD patterns and TEM images also revealed the presence of crystalline and amorphous silver.

All photoluminescence spectra showed small peaks at about 430 nm likely due to the adsorption and scattering of the exiting light. In addition, in case of Ag-MMT/NaBH<sub>4</sub> there was a broad peak corresponding to the weak fluorescence of the Ag@Ag<sup>+</sup> nanostructures that originated by the air oxidation of the very small Ag particles. This shows that the photoluminescence spectrometry is more sensitive for the detection of oxidized silver than SAED and XRD.

The specific surface area of Ag-MMT/F with the use of NaOH and NaHCO<sub>3</sub> increased in comparison with MMT due to the high porosity of the Ag agglomerates. On the contrary, SSA of Ag-MMT/NaBH<sub>4</sub> and Ag-MMT/F with TEA decreased due to the blinding of the MMT micropores by the small Ag nanoparticles and TEA, respectively. These finding well corresponds with the TEM results.

The Ag nanoparticles caused the SERS effect of montmorillonite. The most significant SERS effect was observed at Ag-MMT/NaBH<sub>4</sub>. This finding will be used for the study of phyllosilicates by the Raman spectrometry in a future research.

### Acknowledgement

The authors would like to thank prof. P. Malý (Charles University in Prague, Czech Republic) and Dr. V. Machovič (Institute of Chemical Technology Prague, Czech Republic) for the recording of photoluminescence and Raman spectra,

respectively. This work was supported by the Ministry of Education, Youth and Sport of the Czech Republic (MSM 6198910016) and by the Regional Materials Science and Technology Centre (CZ.1.05/2.1.00/01.0040).

### References:

- Akhavan O. (2009): Silver nanocube crystals on titanium nitride buffer layer. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42**, 105305 (6 pp).
- Ayyappan S., Subbanna G.N., Goplan R.S., Rao C.N.R. (1996): Nanoparticles of nickel and silver produced by the polyol reduction of the metal salts intercalated in montmorillonite. *Solid State Ionic* **84**, 271-281.
- Barrett E.P., Joyner L.G., Halenda P.P. (1951): The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 373-380.
- Bishop J.L., Murad E. (2004): Characterization of minerals and biogeochemical markers on Mars: A Raman and IR spectroscopy study of montmorillonite. *J. Raman Spectrosc.* **35**, 480-486.
- Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. (1938): Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Amer. Chem. Soc.* **60**, 309-319.
- Horvath G., Kawazoe K. (1983): Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon. *J. Chem. Eng. Japan* **16**, 470-475.
- Jaynes W.F., Boyd S.A. (1991): Hydrophobicity of siloxane surfaces in smectites as revealed by aromatic hydrocarbon adsorption from water. *Clays Clay Miner.* **39**, 428-436.
- Kwiatkowski K.C., Lukehart Ch.M. (2002): *Nanostructured Materials and Technology* (Nalwa H.S. editor). Academic Press, London.
- Li W., Seal S., Megan E., Ramsdell J., Scammon K., Lelong G., Lachal L. (2003): Physical and optical properties of sol-gel nano-silver doped silica film on glass substrate as a function of heat-treatment temperature. *J. Appl. Phys.* **93**, 9553-9561.
- Nahal A., Shapoori K. (2009): Linear dichroism, produced by thermo-electric alignment of silver nanoparticles on the surface of ion-exchanged glass. *Appl. Surf. Sci.* **255**, 7946-7950.
- Patakfalvi R., Oszkó A., Dékány I. (2003): Synthesis and characterization of silver nanoparticle/kaolinite composites. *Colloids Surf. A* **220**, 45-54.
- Praus P., Turicová M., Klementová M. (2009): Preparation of silver-montmorillonite nanocomposites by reduction with formaldehyde and borohydride. *J. Brazil. Chem. Soc.* **20**, 1351-1357.
- Sawai O., Oshima Y. (2008): Deposition of silver nano-particles on activated carbon using supercritical water. *J. Supercrit. Fluids* **47**, 240-246.
- Sharifi N., Taghavinia N. (2009): Silver nano-islands on glass fibers using heat segregation method. *Mater. Chem. Phys.* **113**, 63-66.

- Shashikala V., Kumar V.S., Padmasri A.H., Raju B.D., Mohan S.V., Sarma P.N. Rama Rao K.S. (2007): Advantages of nano-silver-carbon covered alumina catalyst prepared by electro-chemical method for drinking water purification. *J. Mol. Catal. A* **268**, 95-100.
- Stadler M., Schindler P.W. (1993): Modeling of H (super +) and Cu (super 2+) adsorption on calcium-montmorillonite. *Clays Clay Miner.* **41**, 288-296.
- Treuer M., Rocco F., Lelong G., Le Nestour A., Cardinal T., Maali A., Lounis B. (2005): Fluorescent silver oligomeric clusters and colloidal particles. *Solid State Sci.* **7**, 812-818.
- Valášková M., Martynková G.S., Lešková J., Čapková P., Klemm V., Rafaja D. (2008): Silver nanoparticles/montmorillonite composites prepared using nitrating reagent at water and glycerol. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **8**, 1-9.

*Petr Praus, Mariana Klementová, Marta Valášková, Soňa Študentová*

### Vermikulit v kompozitech

Jednou z podskupin fylosilikátů je skupina vermikulitů. Krystalová struktura vermikulitu je tvořena 2:1 (tetraedry : oktaedry) vrstvami, přičemž mezivrstevní prostor je obsazen hydratovanými výměnnými kationy (Weiss a Kužvart, 2005).

Použití vermikulitu v kompozitech předchází většinou jeho úprava. Nejběžnější úpravy jsou typu mechanického, chemického nebo kombinace obou.

Pro aplikace v kompozitech je vhodné přírodní vermikulit upravit na určitou velikostní frakci, a tím získat možnost nejen jednodušší charakterizace produktu, ale i homogennější kompozit pro výrobu. Nejvhodnější metodou zdobňování se jeví mletí. Avšak techniky založené na tření materiálů, jakými jsou kulové planetární mlýnky, nepředstavují neoptimalnější zpracování pro vermikulit. Vermikulit jako vrstevný materiál se tímto mletím zdobňuje jen po vrstvách. Velmi vhodnou zdobňovací metodou bylo sledováno tryskové mletí. Mletí suchou cestou pomocí ztlačeného vzduchu připravuje velikostně jednotné a přitom nekontaminované vermikulitové částice. Jako další kladná vlastnost tryskové namletého prášku byla zjištěna morfologie částic. Jejich zohýbané kraje vrstev umožnily snazší následnou chemickou modifikaci (Simha Martynková et al., 2007a).

Chemickou modifikaci, například použitím látek měnících povrchové napětí vrstvy, je připravován organo-vermikulitový prášek (Simha Martynková et al., 2007b) pro použití v polymerních nanokompozitech (Simha Martynková et al., 2010a), pro sopční aplikace (Plachá et al., 2009; Plachá et al., 2010) a nebo pro barevné pigmenty (Simha Martynková a Valášková, 2008a; Simha Martynková a Valášková, 2008b). V těchto aplikacích jsou částice vermikulitu submikronových až nanometrických velikostí. Použitím vermikulitu jsou vylepšeny anebo přidány nové vlastnosti připravovaného výrobku, např. polymerní kompozit získal lepší tepelné vlastnosti (Simha Martynková et al., 2010; Valášková et al., 2008), či aktivní látka v

sorbentu se stala stabilnější (Plachá et al., 2009; Plachá et al., 2010).

Přírodní Mg-vermikulit byl rovněž úspěšně využit pro přípravu porézni cordieritové keramiky. Ve směsích prekurzorů minerálů keramiky dopomohl tvorbě keramického materiálu s většími póry (Simha Martynková et al. 2010).

V neposlední řadě byl na našem pracovišti zkoumán vliv vermikulitu ve frikčních kompozitech na jejich užité vlastnosti. Zajímavou roli v kompozitu, a pak i ve frikčním procesu, hraje omezená schopnost rehydratace vermikulitu. Pojivová složka – pryskyřice – uvolňuje vodu v době své degradace, která je přijímána dehydratovaným vermikulitem a tím jsou obnoveny jeho původní vlastnosti. Modifikovaný vermikulit polytetrafluorethylenem byl přidán do keramické směsi pro frikční kompozity. Velmi dobré lubrikační schopnosti organiky znásobené vermikulitovou podložkou nebyly pozmeněny ani po frikčním zatížení při teplotách okolo 300°C (Simha Martynková et al., 2010b).

### Poděkování

Tato práce vznikla za finanční podpory GA205/09/0352, GA105/08/1398 a GA205/08/0869.

### Literatura:

- Plachá D., Simha Martynková G., Rummeli M.H. (2009): Preparation of organovermiculites using HDTMA: Structure and sorptive properties using naphthalene. *J Colloid Interface Sci* , **327**, 341-347.
- Plachá D., Simha Martynková G. a Rummeli M.H. (2010): Variations in the Sorptive Properties of Organovermiculites Modified with Hexadecyltrimethylammonium and Hexadecylpyridinium Cations. *J. Sci. Conf. Proc.* **2**, 36–41.
- Simha Martynková G., Barabaszová K., Valášková M. (2007a): Effect of size and preparation method of particles on intercalation ability of vermiculite. *Acta Metalurgica Slovaca* **13**, 275-279
- Simha Martynková G., Valášková M., Čapková p., Matějka V. (2007b): Structural ordering of organovermiculite: Experiments and modeling. *J Colloid Interface Sci.* **313**, 281–287
- Simha Martynková G., Valášková M. (2008a): Modified Vermiculite and Kaolinite Precursors for Nanocomposites. In: *Nanocomposites: Preparation, Properties and Performance*, Nova Publishers (2008).
- Simha Martynková G., Valášková M. (2008b): Vermiculite and kaolinite nanopigments for polymeric composites. *Annual Proceedings of Science and Technology at VŠB – TUO*, 2008.
- Simha Martynková G., Buchtík O., Plevová E., Barabaszová K., Holešová S. a Valášková M. (2010a): Vermiculite Filler for Polymeric Nanocomposites: Thermal and Dispersion Study. *J. Sci. Conf. Proc.* **2**, 42–44.
- Simha Martynková G., Valášková, Yuxiong Liu Y. a Lu Y. (2010b): On the Performance of Friction Composites with Modified



- Vermiculite/PTFE Contents. *Journal of Nanocomposites and Nanoceramics* **1**, 7-10.
- Valášková M., Simha Martynková G., Matějka V., Barabaszová K., Plevová E., Měřínská D. (2009): Organovermiculite nanofillers in polypropylene, *Applied Clay Science* **43**, 108-112.
- Valášková M. a Simha Martynková G. (2010): Microporous Cordierite Ceramics Prepared from Clay Mineral Mixtures Containing Vermiculite. *J. Sci. Conf. Proc.* **2**, 49-52.
- Weiss Z., Kužvart M. (2005): *Jílové minerály: jejich nanostruktura a využití*. Vyd. 1. - Praha : Karolinum, 2005.

*Gražyna Simha Martynková, Marta Valášková, Daniela Plachá, Sylva Holešová, Karla Barabaszová*

### Porézní cordierity na bázi směsí přírodních jílových minerálů

Keramické cordierity se vyznačují nízkým koeficientem tepelné roztažnosti, nízkou dielektrickou konstantou, vysokým odporem, vysokou tepelnou i chemickou stabilitou. Běžně připravované cordierity  $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$  v systému  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  se často vyskytují v příměsí se spinelem, cristobalitem, mullitem, forsteritem, periklasem a korundem (Smart a Glasser, 1976; Gusev et al., 2001). Běžně používané postupy přípravy spočívají v přípravě směsí kysličníků v poměru, který odpovídá chemickému složení cordieritu ( $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ ) a jejich spékání při  $\sim 1300$  °C. Čistý cordierit vzniká také z mastku, kaolinitu a hydroxidu hlinitého (Nakahara et al., 1995; Gusev et al., 2001; Trumbulovic et al., 2003; Goren et al., 2006) nebo z jejich kalcinovaných směsí (Hanykýř a Kutzendörfer, 2000). Cordierit s příměsí ostatních minerálů byl připraven ze směsí kaolinitu a mastku, křemene nebo živce (Acimovic et al., 2003) či mastku, popílku a oxidu hlinitého (Kumar et al., 2000).

K přípravě porézního keramického cordieritu nebyl dosud běžně aplikován Mg-vermikulit. Ten byl ve stechiometrickém poměru oxidů ve složení cordieritu přimíchán k mastku, kaolinitu a hydroxidu nebo oxidu hlinitému (Valášková et al., 2009a). Málo porézní cordierit byl připraven z mastku, kaolinitu a MgO (Valášková et al., 2009b). Fázové přeměny směsí jílových minerálů v trubkové peci byly simulovány pomocí termogravimetrické analýzy. Pomocí rentgenové difrakční analýzy byly cordierity zařazeny mezi ortorombické cordierity se substitucí Mg-Fe v oktaedrech v rozsahu od  $Mg_{1.79}Fe_{0.19}$  do  $Mg_{0.60}Fe_{1.40}$ .

Přítomnost či nepřítomnost daného minerálu v práškových směsích jílových minerálů ovlivnila vlastnosti cordieritů takto:

- (1)  $Al(OH)_3$  (gibbsit) přispíval v cordieritu ke vzniku silných stěn okolo nepravidelných pórů. Menší porozitu vykazovaly cordierity připravené ze směsí obsahujících  $Al_2O_3$ , větší porozitu pak cordierity připravené s  $Al(OH)_3$ .
- (2) Směs mastku, kaolinitu a MgO poskytla homogenní porézní cordieritový materiál s velkým specifickým povrchem a velkou plochou pórů s nejmenším poloměrem.

- (3) Nejvyšší porozitu (s obsahem 63 % pórů) vykazovaly cordierity připravené z vermikulitu a  $Al(OH)_3$ .
- (4) Vermikulit a prodloužené spékání (z 1 h na 2 h při 1300 °C) zvýšily obsah cordieritu (až na 90 obj. %) a Mg-Al spinelu (od 4 do 15 obj. %) na úkor protoenstatitu.

### Poděkování

Tato práce vznikla za podpory GA ČR 205/08/0869.

### Literatura:

- Acimovic Z., Pavlovic L., Trumbulovic L., Andric L., Stamatovic M. (2003): Synthesis and characterization of the cordierite ceramics from nonstandard raw materials for application in foundry. *Mat. Lett.* **57**, 2651-2656.
- Goren R., Ozgur C., Gocmez H. (2006): The preparation of cordierite from talc, fly ash, fused silica and alumina mixtures. *Ceram. Int.* **32**, 53-56.
- Gusev A. A., Avvakumov E. G., Vinokurova O. B., Salostii, V. P. (2001): The effect of transition metal oxides on the strength, phase composition, and microstructure of cordierite ceramics. *Glass and Ceramics* **58**, 24-26.
- Hanykýř V. a Kutzendörfer J. (2000): *Technologie keramiky*, Silikátový svaz, Vega, s.r.o. 900860-6-3, 2000, 287 s.
- Kumar S., Singh K.K., Ramanchandra R.P. (2000): Synthesis of cordierite from fly-ash aits refractory properties. *J. Mat. Sci. Lett.* **19**, 1263-1265.
- Nakahara M., Kondo Y., Hamano K. (1995): Effect of talc grain size on microstructure of cordierite ceramics. *J. Ceram. Soc. Jpn.* **103**, 1051-1056.
- Smart R.M., Glasser F.P. (1976): Phase relations of cordierite and sapphirine in the system  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ . *J. Mater. Sci.* **11**, 1459-62.
- Trumbulovic L., Acimovic Z., Andric L. (2003): Synthesis and characterization of cordierite from kaolin and talc for casting application. *FME Transactions* **31**, 41-47.
- Valášková M., Simha Martynková G., Smetana B., Študentová S. (2009a): Influence of vermiculite on the formation of porous cordierites. *Appl. Clay Sci.* **46**, 196-201.
- Valášková M., Simha Martynková G. (2009b): Preparation and characterization of porous cordierite for potential use in cellular ceramics. *Chem. Pap.* **63**, 445-449.

Marta Valášková

### Vrstevné organofosfonáty kovů a jejich interkaláty

Organofosfonáty kovů patří do skupiny anorganicko-organických hybridních materiálů, které jsou v poslední době v zájmu vědecké veřejnosti s cílem získat nové materiály s aplikačně zajímavými vlastnostmi. Význačné místo mezi nimi zaujímají látky s vrstevnou strukturou, které se využívají jako katalyzátory, sorbenty, iontoměniče a hostitelské materiály v interkalační chemii. Vrstevné struktury fosfonátů obsahují uspořádanou síť aktivních míst,

díky nimž mohou být interkalované molekuly, kotvené k hostitelským vrstvám, vhodně uspořádány. Navíc lze připravit hostitelské materiály, v nichž může být k organické části sloučeniny připojena funkční skupina, čímž se zvyšují interkalační možnosti těchto látek. Z tohoto hlediska jsou velmi zajímavé organofosfonáty obsahující karboxylovou, sulfonovou nebo aminovou skupinu.

Podařilo se nám připravit několik nových fenylfosfonátů a karboxyfenylfosfonátů kovů alkalických zemin a mědi a charakterizovat je pomocí rentgenové difrakce, termogravimetrické analýzy, energiově-disperzní rentgenové analýzy a infračervené spektroskopie. U tří karboxyfenylfosfonátů alkalických kovů s obecným vzorcem  $\text{Me}(\text{HOCC}_6\text{H}_4\text{PO}_3)$  ( $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) jsme určili jejich strukturu z práškových rentgenových difraktogramů pomocí ab initio programu FOX. Hydrotermální syntézou jsme připravili karboxyfenylfosfonát mědi,  $\text{Cu}(\text{HOCC}_6\text{H}_4\text{PO}_3)$ , a z dat monokrystalové difrakce určili jeho strukturu. Anorganická část této struktury je, pokud je nám známo, prvním případem sloučeniny mědi, v němž je uspořádání atomů kovu a atomů kyslíku analogické gibbsitickému dioktaedrálnímu uspořádání známému z některých typů jílu. Všechny uvedené sloučeniny se obecně skládají z anorganických vrstev, z nichž do mezivrstvého prostoru vyčnívá organická část.

Nově připravené fenylfosfonáty kovů s obecným vzorcem  $\text{MeC}_6\text{H}_5\text{PO}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) se ukázaly být vhodnými hostitelskými materiály pro interkalační reakce. Konkrétně se podařilo do těchto materiálů interkalovat homologickou řadu alifatických aminů a v některých případech i alkoholy. Dalším vhodným hostitelským materiálem je dosud nepopsaný methylfosfonát stroncia, jehož anorganická část je strukturně analogická fenylfosfonátu stroncia  $\text{SrC}_6\text{H}_5\text{PO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Tento materiál je schopen tvořit stabilní interkalační sloučeniny s aminy, alkoholy a některými polymerními látkami.

Co se týče dalších funkcionalizovaných fosfonátů kovů, studovali jsme látky obsahující sulfonylovou skupinu vázanou na benzenové v para poloze vůči fosfonové skupině. Tak bylo připraveno a charakterizováno několik nových 4-sulfofenylfosfonátů zirkoničitých s obecným vzorcem  $\text{Zr}(\text{RPO}_3)_x(\text{HO}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{PO}_3)_{2-x} \cdot y\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_3$ ;  $x = 0, \sim 1$ ;  $y = 0-3$ ) a  $\text{Zr}(\text{HPO}_4)(\text{HO}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{PO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Díky silně kyselé sulfonové skupině jsou tyto sloučeniny schopny tvořit velmi stabilní interkaláty s látkami obsahujícími bazické funkční skupiny, zvláště s aminoskupinou, nebo mohou sloužit jako iontoměniče. Navíc řada z těchto látek vykazuje vysokou protonovou vodivost.

#### Poděkování:

Práce vznikla za finanční podpory Grantové agentury České republiky (projekt číslo 203/08/0208)

Vítězslav Zima

## JARNÍ SEMINÁŘ

Česká společnost pro výzkum a využití jílu pořádá ve čtvrtek dne 27. 5. 2010 v 10,30 hod. v posluchárně Ústavu struktury a mechaniky hornin AV ČR, v.v.i., V Holešovičkách 41, Praha 8 odborný seminář zaměřený na práce studentů v oboru jílových minerálů.

#### Program semináře:

1) RNDr. Marek Veteška (*Univerzita Karlova, Matematicko fyzikální fakulta, Katedra chemické fyziky a optiky*): **Sorpce organických molekul na povrchu montmorillonitu. Molekulární modelování a experiment.**

2) Vlasta Vašutová: (*Ústav anorganické chemie AV ČR, v.v.i., Řež u Prahy*): **Charakterizace halloysitu a jejich chemické modifikace**

## TRANSMISE ODBORNÉ LITERATURY (XXV)

### EMANUEL BOŘICKÝ, 1840-1881, STO SEDMDESÁT LET OD JEHO NAROZENÍ



Dnešní historickou transmisí vzpomeneme osobnost profesora Ph. Dr. Emanuela Bořického a jeho obdivuhodné dílo z 19. století. Věda, podobně jako umění v českém národě, je a vždy byla ovlivňována děním v kulturních centrech velkých národů Evropy a ostatního světa. Avšak jako ve všech oblastech lidské činnosti také v přírodních vědách se občas vyskytla osobnost obdařená talentem vlastního zření, tvůrčí síly, originality, pracovní metody. V geologických vědách byl touto osobností Emanuel Bořický.

Narodil se 12. prosince 1840 v Milíně, okres Příbram a zemřel 26. ledna 1881 v Praze, brzy po nešťastném pádu na led. Když přecházel zamrzlou Vltavu, pravděpodobně absolutně koncentrován na svou práci, přehlédl, že kráčí po kluzkém povrchu a smrtelně se zranil. Byl profesorem mineralogie a petrografie od roku 1871 do roku 1881 na znovuzřízené části Karlovy univerzity. Pouhých deset let tu působil, avšak co všechno za tuto krátkou dobu pro naši vědu vykonal! Byl promován

na Ph. Dr. teprve 12. 12. 1867, neboť na 'Staroměstské akademické gymnasium' se dostal až ve svých čtrnácti letech. Po skončení studia na vysoké škole působil čtyři roky jako zatímní profesor na 'obecném gymnasiu reálním' na Malé Straně. V roce 1869 se stal ještě kustodem mineralogických sbírek Muzea v Praze. V červenci 1871 byl jmenován soukromým docentem na Karlově univerzitě a v říjnu téhož roku mimořádným profesorem mineralogie s českým vyučovacím jazykem. Přednášel na filozofické fakultě o "Fysiografii nerostů hledíc zvláště k nerostům českým", "Minerogenii a paragenesi nerostů", "Para- a metagenesi nerostů", "O oběhu nejdůležitějších nerostných hmot v přírodě", "Eruptivním horstvu Čech" aj. Podobně jako ostatní profesori s českým vyučovacím jazykem neměl Bořický ani svůj kabinet ani všechny nejnnutnější pomůcky. Obětavost a pracovitost profesora Emanuela Bořického byla mimořádná. Během deseti let svého působení jako mineralog a petrograf uveřejnil více než 60 prací. Založil novou vědní disciplínu, mikrochemii. Svými monografiemi o vyvřelých horninách se stal tvůrcem české petrografie.

První publikovanou práci věnoval vodnatému fosforečnanu dvojmocného železa, delvauxitu. Následovaly další práce o různých fosfátech, karbonátech, sulfidech a jiných minerálech. V roce 1870 uveřejnil první práci petrografickou o mikrostruktuře čediče. Pochopil, jako nikdo před ním u nás, význam mikroskopického studia hornin v tenkých, průsvitných výbrusech o průměrné tloušťce 30  $\mu\text{m}$ , které si sám vyráběl. V letech 1871-1880 publikoval řadu drobnějších petrografických prací a čtyři monografie o celkovém rozsahu 600 stran. Monografie z roku 1873, napsaná německy, pojednává o našich čedičových horninách; vyšla česky v roce 1874 pod titulem "Petrografická studia čedičového horstva v Čechách". V roce 1874 vyšla ještě monografie "Petrografická studia znělcového horstva v Čechách". Tyto práce vzbudily velký zájem tehdejších odborníků v Německu, Francii a Anglii. V roce 1876 vyšla německy a v roce 1877 česky třetí monografie "Petrografická studia melafýrového horstva v Čechách" a v roce 1880 čtvrtá monografie "Petrografická studia porfýrových hornin v Čechách".

Nejoriginálnější prací Emanuela Bořického však zůstává publikace z roku 1877 "Základové nového lučebně drobného rozboru nerostů a hornin". Bořický se nemohl smířit s tím, že tehdejší experimentální postup při studiu minerálů v horninách pomocí polarizačního mikroskopu neumožňoval v některých případech bezpečnou identifikaci. Protože separace většího množství čistého minerálu z horniny a jeho chemický rozbor vyžadovaly mnoho času a někdy separace nebyla proveditelná, rozhodl se Bořický stanovit hlavní kationty ve studovaném minerálu na jeho jediném zrnu při mikroskopickém zvětšení. Vyšel ze známého faktu, že hlavními horninotvornými minerály jsou křemičitany, silikáty. Působením zředěné kyseliny fluorovodíkové na 3,5 % dosáhl rychle rozkladu zrna izolovaného křemičitanu, na jehož povrchu během pozvolného vypařování vznikly drobné krystaly silikofluoridu, do jehož struktury se dostal přítomný hlavní kation. Tyto

krystaly měly charakteristický tvar a další rozlišovací znaky podle přítomného kationtu. Nejprve však bylo nutné zjistit tvary u krystalů čistých silikofluoridů K, Na, Li, Ca, Mg, Ba, Sr,  $\text{Mn}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$ . Po četných zkouškách a za přispění profesora chemie Štolby, který připravil čisté silikofluoridy, se Bořickému práce podařila. Mikrochemické reakce zavedené Bořickým lze provést také na nepřikrytých výbrusech hornin. Na originální metodu Bořického navázali odborníci pracující s malými obsahy látek v chemii. Tím došlo k vývoji chemické disciplíny, později nazvané mikrochemie.

Teprve po téměř sto letech dosloužila Bořického mikrochemie a byla nahrazena účinnějšími radiačními metodami (X.P.S. = X-ray Photoelectron Spectroscopy a ESCA = Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, viz Siegbahn et al., 1967). Podstatou nové, účinnější metody, byl objev, že paprsky X o známé energii po dopadu na minerál emitují elektrony o specifických kinetických energiích, jež jsou charakteristické pro určité chemické prvky. Dnes je ve velké oblibě z nich odvozená metoda EDAX (energiová dispersní analýza paprsků X). Umožňuje rychle na přírodním lomu hornin včetně jílu nebo na odkrytých výbrusech v elektronové mikroskopičce určit kvalitativní i kvantitativní chemické složení pozorovaných minerálů. Dovoluje také stanovit, které jílové minerály různých tvarů a různého chemického složení se vytvořily během zvětvávání z primárních minerálů nebo vulkanických skel. (V pracích nejčastěji uváděné zkratky: EDAX = Energy Dispersive Analysis by X-rays nebo EDS = Energy Dispersive Spectra nebo EMPA = Electron microprobe Analysis nebo AEM = Analytical Electron Microscopy; srovn. také četnost užití těchto metod v historickém přehledu Konty, 2000). Snad současní studenti geologických věd se pokusí citované monografie E. Bořického v knihovnách geologických ústavů nebo Národního muzea v jubilejním vzpomínkovém roce vyhledat a poučit se z originality jednoho z našich nejvýznamnějších přírodovědců. Citace některých monografií lze také nalézt ve stále potřebné knize B. Hejtmana (1957).

Emanuel Bořický je jedním ze zářných příkladů českého vědce 19. století, který dokázal, jak výjimečně a plodně lze prožít tvůrčí život jedince ve vědě. Byl tak nápadně výjimečný, že většina méně tvůrčích kolegů tehdejšího českého vědeckého prostředí ho nedokázala zvolit řádným členem Královské české společnosti nauk, přestože návrh podal Krejčí, Studnička a Šafařík. Bořického medaile, udělovaná přírodovědeckou fakultou Karlovy univerzity za mimořádný tvůrčí přínos domácím i zahraničním vědcům, je v geologických vědách vysoce ceněna. Prvními vyznamenanými byli profesor Dr. Oldřich Pacák v roce 1965 a profesor Dr. Radim Kettner v roce 1966.

#### Literatura:

- Hejtman B. (1957): **Systematická petrografie vyvřelých hornin**. Nakl. Československé akademie věd, Praha, 363 pp.
- Konta J. (2000): **Clay science at the threshold of the new millenium: a look at the history and present trends**. - Acta Universitatis

Carolinae - Geologica, **44**, no. 2-4: 11-48, Opening Lecture of the XVth Conference on Clay Mineralogy and Petrology (K. Melka, M. Šťastný, editors), Univerzita Karlova, Praha. Siegbahn K., Nordling C., Fahlman A., Nordberg R., Hamrin K., Hedman J., Johansson G., Bergmark T., Karlsson S. E., Lindgren I., Lindberg B. (1967): **ESCA, atomic, molecular and solid state structure studied by means of electron spectroscopy**. - Nova Acta Regiae Societatis Scientiarum Upsaliensis, Ser. IV. Vol. 20.

Jiří Konta

## IN MEMORIAM



+ **Prof. Ing. RNDr. Radko Kühnel** zesnul 5. prosince 2009 v Telde na milovaných Kanárských ostrovech ve věku 78 let na melanom (tmavě zbarvené místo zhoubně postižené kůže). Po roce 1968 se usadil se svou rodinou v Holandsku, kde působil na univerzitě v Delftu.

Po absolvování vysokoškolských studií v Československu pracoval nejprve v Hornicko-geologickém ústavu v Ostravě a na Vysoké škole báňské v Ostravě. Zde se věnoval především stanovení stopových prvků v sedimentech ostravských vrstev svrchně karbonského stáří. Současně identifikoval jílové minerály v sedimentech kulmského stáří v Nížkém Jeseníku a na četných tektonických poruchách jako součást mapování města Krnova. Jílové minerály, jílové horniny a zejména jíly a jejich mnohotvárné vlastnosti upoutaly Radkovu pozornost na celý život. Významným rysem jeho badatelské práce bylo co nejužší spojení s praxí. Vlastnosti jílu studoval pro jejich mimořádnou důležitost v keramickém průmyslu, v hornictví, stavebnictví, životním prostředí i v jiných oblastech jejich užití. Aplikovanému výzkumu se věnoval s mimořádnou intenzitou a ve svých přednáškách dovedl

posluchače na toto výrazně interdisciplinární téma zaujmout. Proto byl také nakladatelstvím vědecké literatury Elsevier Science v Holandsku vybrán, aby tu externě působil po dvě desetiletí jako jeden ze tří vedoucích editorů (Managing editors) časopisu Applied Clay Science, založeného v roce 1985. Osobně si cením poctivého postoje Radka, když ve svém editorském článku (Kühnel R., 1997: Author - reviewer - editor: A happy triangle? - Applied Clay Science, **12**: 293-294) napsal: The journal "Applied Clay Science" was founded in 1983 on the initiative of Professor Dr. Jiří Konta from Charles University in Praha, Czechoslovakia. The first issue was presented at the International Clay Conference of AIPEA (L'Association Internationale pour l'Etude des Argiles), July 1985, in Denver, Colorado, U.S.A.

V tomto časopise byl také uveřejněn jeden z úvodních projevů, který Radko přednesl jako prezident Asociace evropských skupin pro výzkum jílu na zahájení výstavy České společnosti pro výzkum a využití jílu (ČSVVJ) "Jíl a člověk: jílové suroviny ve službách člověka" v roce 1994, uspořádané ve starobylém Karolinu Univerzity Karlovy (Kühnel R., 1995: Address to the opening of the exhibition "Clay and man - Clays in services of man". Applied Clay Science, **10**: 271-273).

Čestným členem Společnosti pro výzkum a využití jílu v ČR byl Dr. Radko Kühnel zvolen v roce 1991. V zesnulém kolegovi Radkovi Kühnelovi ztratila evropská věda pracovitého, obětavého a úspěšného badatele o jílových materiálech a česká věda přítele i reprezentanta na mezinárodních setkáváních.

Jiří Konta

+ **Ing. Dalibor Svoboda** zesnul 6. srpna 2009 po dlouhé těžké nemoci ve věku nedožitých 83 let. Po vystudování Vysoké školy technologické v ústavu Profesora Dr. Rudolfa Bárty v Praze pracoval po celý svůj aktivní život v Keramických a sklářských surovinách v Sedlci u Karlových Varů. Asi před 50 lety byl vyslán na jeden rok do Afganistánu, kde odborně působil při výstavbě keramického závodu. U nás se věnoval po celý aktivní život s velkým citem a pílí úpravě kaolinů, jílu a sklářských písků. Byl prvním odborníkem v Československu, který úspěšně zavedl mlýn Hosokawa do průmyslové technologie silikátových surovin. Rád vzpomínám na jeho zájem a nadšení při spolupráci na našem společném výzkumu jednoho významného ložiska karlovarských kaolinů (Babůrek J., Konta J., Svoboda D., 1959: Petrografické studium karlovarského kaolinu od Otovic. *Acta Universitatis Carolinae, Geologica*, No. 1-2, 171-195.) Dalibor svou práci miloval, věnoval zušlechťování karlovarských kaolinů hodně svého volného času a pro svou přátelskou povahu a smysl pro zodpovědnost byl na svém pracovišti i v přidružených provozech oblíben a vážen. Mnoho let externě vyučoval na Průmyslové škole keramické v Karlových Varech. Byl jedním z nejstarších členů naší Společnosti pro výzkum a využití jílu, do jejíž historie se svou pracovní aktivitou trvale zapсал.

Jiří Konta

## KNIHY A ČASOPISY

Velde P., Barré P. (2010): **Soils, plants and clay minerals: Mineral and Biologic interactions**. 349 stran, Springer, ISBN: 978-3642034985.

V minulém čísle Informátora jsme upozornili na knihu Velde B., Meunier A. (2008): *The Origin of Clay Minerals in Soils and Weathered Rocks*. Tentokrát upozorňujeme na obdobnou publikaci, která se zabývá vztahy mezi rostlinami a minerály, a to zcela novým způsobem. Zavádí pojem tzv. ekoinženýrství, které se týká vztahu světa živých organismů s neživou částí přírody. Vztahy mezi živým a neživým světem jsou základem pro tradiční zemědělství, ale měly by být základem pro nové, ekologicky zaměřené obory obhospodařování půdy. Tyto vztahy mají také vliv na povrchovou geochemii a mohou přispět k řešení problémů znečištění půd. Kniha má sloužit k lepšímu pochopení těchto pojmů a vést k novému pohledu na problémy životního prostředí. Kniha má celkem 6 kapitol: 1. Úvod: cíle a pozadí, 2. Půdní profil: struktura interaktivního prostoru rostlina-minerál, 3. Fyzikální faktory ovlivňující půdní profil, 4. Jílové minerály v půdách: vztah mezi rostlinným a minerálním světem, 5. Chemie a mineralogie interakce rostlina-půda, 6. Člověk a zemědělství: zachycení vztahu půda-rostlina. Kniha je určena pro lektory do škol, vědce, výzkumníky a další odborníky a zájemce o půdy.

*Martin Šťastný*

## AKTUALITY

### TRILATERAL MEETING OF CLAYS

6.-11. června 2010

Sevilla, Španělsko

Organizuje: Spanish Clay Society (SEA), Clay Minerals Society (CMS, USA) and the Clay Society of Japan (CSSJ)

Kontakt: [www.sea-arcillas.es/2010TMC/](http://www.sea-arcillas.es/2010TMC/)

e-mail: [2010TMC-treasurer@sea-arcillas.es](mailto:2010TMC-treasurer@sea-arcillas.es)

### 19<sup>TH</sup> WORLD CONGRESS OF SOIL SCIENCE

Brisbane, Austrálie

1.-6. srpna, 2010

Internet: <http://www.ccm.com.au/soil/>

### 20<sup>TH</sup> GENERAL MEETING OF THE INTERNATIONAL MINERALOGICAL ASSOCIATION

Budapest, Maďarsko

21.-27. srpna 2010

Organizuje: International Mineralogical Association

Internet:

[http://www.univie.ac.at/Mineralogie/IMA\\_2010/](http://www.univie.ac.at/Mineralogie/IMA_2010/)

## MECC'10

(Conference of Mid-European Clay Groups)

Budapest, Maďarsko

25.-29. srpna 2010

Středoevropská jílová konference je organizována jako součást setkání Mezinárodní mineralogické asociace.

Internet: <http://www.mecc2010.org>

E-mail: [mecc2010@mecc2010.org](mailto:mecc2010@mecc2010.org)

Dr. Géza Szendrei prezident Maďarské jílové skupiny

e-mail: [szendrei@miner.nhmus.hu](mailto:szendrei@miner.nhmus.hu)

## 8. mezinárodní konference o výskytu, vlastnostech a využití přírodních zeolitů

10.-18. července 2010

Sofie, Bulharsko

Kontakt: [www.zeolite2010.org](http://www.zeolite2010.org),

e-mail: [opetrov@dir.bg](mailto:opetrov@dir.bg)

## EUROCLAY '11

26. června až 1. července 2011

Turecko, Antalya

Organizuje: Turecká jílová skupina

Kontakt: [www.euroclay2011.org](http://www.euroclay2011.org),

e-mail: [asumant@metu.edu.tr](mailto:asumant@metu.edu.tr)

## GEOMED 2011

4. mezinárodní konference v lékařské geologii

20.-25. září 2011

Bari, Itálie

Organizuje: IMGA a AISA

Kontakt: [www.geomed2011.it](http://www.geomed2011.it),

e-mail: [registration@geomed2011.it](mailto:registration@geomed2011.it)

---

## Vydává:

Česká společnost pro výzkum a využití jílu

V Holešovičkách, 41

182 09 Praha 8 - Libeň

tel.: 266 009 490, 410 fax: 268 866 45

Registrační číslo: MK ČR E 17129

## Editor:

RNDr. Martin Šťastný, CSc.

e-mail: [stastny.cm@seznam.cz](mailto:stastny.cm@seznam.cz)

## Členové redakční rady:

Prof. RNDr. Jiří Konta, DrSc.

RNDr. Karel Melka, CSc.

RNDr. Miroslav Pospíšil, Ph.D.

Mgr. Jana Schweigstillová, Ph.D.

## Technický redaktor:

Jana Šreinová

Vychází 11. 5. 2010

Tištěná verze: ISSN 1802-2480

Internetová .pdf verze: ISSN: 1802-2499