

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 57

Květen 2016

SLOVO EDITORA

Vážení přátelé,
dnešní číslo je věnováno především příspěvkům z podzimního semináře, který se konal v Ostravě. Chceme Vám tak přiblížit okruh témat, která byla na semináři prezentována.

Z příspěvků lze vidět, že se studium jílových minerálů přesunuje z geologických oborů do oborů chemických a fyzikálních, ale je tomu tak i ve světě, neboť se přikládá velký význam praktickému využití.

Z kritických připomínek bych rád zmínil poznámku, že se Informátor stává hodně monotematický, tzn., že obsahuje většinou příspěvky ze seminářů a třeba chybí nějaké zajímavé články, stejně jako zmizela transmise literatury, kterou převážně dělal prof. Konta. Bylo by třeba na tyto tradice znovu navázat. Předpokládám, že tato situace souvisí hlavně s hodnocením pracovišť a s tím spojenou honbou za články v impaktovaných časopisech. Budeme proto rádi i za drobné zajímavosti či výsledky výzkumu.

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

Na závěr ještě upozorňuji na **uzávěrku podzimního čísla, která je 14. 10. 2016.**

Všechna dosud vyšlá čísla a další informace jsou na webových stránkách Společnosti na adrese: www.czechclaygroup.cz

Závěrem přeji všem našim čtenářům příjemné léto bez extrémních teplot.

Martin Šťastný, editor
Rozvojová 269, 165 00 Praha 6
tel.: 233087233
e-mail: stastny@gli.cas.cz

OBSAH PŘEDNÁŠEK Z PODZIMNÍHO SEMINÁŘE

Dne **26. 11. 2015** pořádala VŠB-TU Ostrava ve spolupráci s Českou společností pro výzkum a využití jílu podzimní seminář. Seminář měl tento program:

PŘEDNÁŠKY:

Zbigniew Rozynek (Dept. of Physics, UAM, Poznan, Poland): A 30 min story about clay particles behavior in different physical systems.

Jonáš Tokarský (VŠB-TU Ostrava): Ghassoul – charakterizace a použití marockého jílu.

Barbora Doušová (VŠCHT Praha): Vliv vázaného železa na kvalitu jílových sorbentů.

David Koloušek (VŠCHT Praha): Syntéza zeolitů v geopolymerech využitelných v akvakultuře.

František Kovanda (VŠCHT Praha): Příprava vrstevnatých hydroxidů obsahujících Co na kovových nosičích.

Marta Valášková (CN VŠB-TU Ostrava): Modifikované vermikulity ve funkci prekurzorů do cordieritové keramiky s funkčními vlastnostmi.

Daniela Plachá (CN VŠB-TU Ostrava): Charakterizace a využití organicky modifikovaných vermikulitů.

Grażyna Simha Martynková (CN VŠB-TU Ostrava): Interkalace vermikulitu neutrálními molekulami tavenin.

Peter Boháč (Ústav anorganické chemie, SAV, Bratislava): Hybridné systémy na báze ílových minerálů a organických farbiv připravené metodou LbL.

Lukáš Petra (*Ústav anorganickéj chémie, SAV, Bratislava*): Príprava a charakterizácia uhlíkových kompozitov.

Miroslav Pospíšil (*MFF UK Praha*): Struktura montmorillonitu interkalovaného thiabenzozolem řešená molekulárními simulacemi.

POSTERY:

Lenka Kulhánková (*VŠB-TU Ostrava*): Studium zátěžového senzoru připraveného z nanokompozitu polyanilin/fylosilikát.

Miloslav Lhotka (*VŠCHT Praha*): Využití rehydratovaných kaolinů pro dekontaminaci arsenu, antimonu a selenu.

Martin Šťastný (*Geologický ústav AV ČR, v.v.i. Praha*), **Pavel Hájek** (*Techfloor s.r.o. Opava*): Geochemický a mineralogický záznam sedimentů rybníku Martiňák (Praha).

Zdeněk Klika^{1,2}, **Jana Seidlerová**^{1,2}, **Marianna Hundáková**, **Marta Valášková** a **Ivan Kolomazník**¹. ⁽¹⁾ Nanotechnology Centre, VŠB-TU Ostrava, Czech Republic, ⁽²⁾ IT4-Innovations centre of excellence, VŠB-TU Ostrava, Czech Republic): Uptake of Ce(III) and Ce(IV) on montmorillonite.

Milan Pšenička (*MFF UK Praha*): Intercalation of pravastatin drug into LDH in water environment – molecular simulation study

Jakub Škoda (*MFF UK Praha*): Molecular simulations of Zr derivatives containing sulfophenylphosphonates

Na následujících stránkách najdete dva články a několik abstraktů z přednášek a posterů z tohoto semináře.

A 30 MIN STORY ABOUT CLAY PARTICLES BEHAVIOR IN DIFFERENT PHYSICAL SYSTEMS

Zbigniew Rozynek^{1,2}

¹⁾ Faculty of Physics, Institute of Acoustics, Adam Mickiewicz University, Umultowska 85, 61-614 Poznań, Poland

²⁾ Department of Physics, Norwegian University of Science and Technology, Høgskoleringen 5, N-7491 Trondheim, Norway

I will present three physical systems, in which clay mineral particles were used in different context. (i) Synthetic smectite clays are considered as good materials for CO₂ capture, and the sorption and retention of CO₂ by such clays will be presented here. (ii) The clay mineral particles can be used as model particles, and the specific shape, size and dielectric properties of various natural and synthetic clays can be utilized to study particle self-assembly on a surface of oil droplets. (iii) The clay-polymer composites are interesting materials with a broad range of applications. Functionalities of the composites are related to the degree of clay particle exfoliation and orientation within the

polymer matrix. Electric-field-assisted control of clay layers exfoliation will be discussed here.

A good material for CO₂ capture should possess some specific properties, including a large effective surface area with good adsorption capacity, selectivity for CO₂, regeneration capacity with minimum energy input, and low cost and high environmental friendliness. The gaseous CO₂ may intercalate into the interlayer nano-space of smectite clay (synthetic fluorohectorite) at conditions close to ambient. The rate of intercalation, as well as the retention ability of CO₂ is strongly dependent on the type of the interlayer cation, which in the present case is Li⁺, Na⁺ or Ni²⁺. Interestingly, the smectite Li-fluorohectorite is able to retain CO₂ up to a temperature of 35 °C at ambient pressure, and that the captured CO₂ can be released by heating above this temperature (Michels et al., 2015).

Colloidal films formed on a surface of a droplet can be actively controlled by electric fields. As a simple illustration of this, we performed experiments in which we switched between two different field strengths, one that induces a narrow ribbon formation, and a higher field that actively stretches the ribbon and covers the drop. Seen through the electrodes, this has the appearance of an expanding and contracting 'pupil' (Dommersnes et al., 2013).

Exploration of new physical methods for clay-polymer composites processing is currently an active field of research. In the present work, organoclay polypropylene nanocomposites were prepared by melt intercalation and subsequently exposed to an electric field and studied in-situ by means of synchrotron X-ray scattering. Experiments were performed both at room temperature, and in the melted state (up to 200 °C) and during solidification (cooling down to room temperature). Structural changes and time evolution of the alignment of the layered silicates at different electric field strengths, as well as, the final degree of their orientation is discussed (Rozynek et al., 2014).

Literature:

Dommersnes P., Rozynek Z., Mikkelsen A., Castberg R., Kjerstad K., Hersvik K., Fossum J. O. (2013): Active structuring of colloidal armour on liquid drops. *Nat Commun* **4**, 2066.

Michels L., Fossum J. O., Rozynek Z., Hemmen H., Rustenberg K., Sobas P. A., Kalantzopoulos G. N., Knudsen K. D., Janek M., Plivelic T. S., da Silva G. J. (2015): Intercalation and Retention of Carbon Dioxide in a Smectite Clay promoted by Interlayer Cations. *Sci Rep* **5**, 8775.

Rozynek Z., Silva S. M. D., Fossum J. O., da Silva G. J., de Azevedo E. N., Mauroy H., Plivelic T. S. (2014): Organoclay polypropylene nanocomposites under different electric field strengths. *Applied Clay Science* **96**, 67.

GHASSOUL – CHARAKTERIZACE A POUŽITÍ MAROCKÉHO JÍLU

Jonáš Tokarský

VŠB-TU Ostrava, 17. listopadu 15/2172, 708 33
Ostrava, Česká republika

Klíčová slova:

jíl, Maroko, charakterizace, sorpce, keramika

Již od dob starověkého Egypta je v oblasti Maghrebu znám pod jménem ghassoul [rasul] neobvyklý jíl vyznačující se výjimečnými čistícími schopnostmi. Jako přírodní mýdlo, pleťová maska či šampón byl používán Řeky i Římany a od 12.–13. stol. n. l. rovněž národy na středním východě. Jediné známé naleziště na světě, podzemní ložisko o rozloze cca 2500 ha, se nachází v Maroku, v regionu Fés-Boulemane, kde tento materiál vznikl nejspíše diagenetickou transformací dolomitu v mělkých vodách druhohorních a třetihorních jezer bohatých na hořčík a oxid křemičitý (Chahi et al., 1999). Vědeckou obec o existenci ghassoulu poprvé zpravil A. A. Damour v roce 1843 (Damour, 1843), avšak teprve za téměř sto let, v roce 1936, byla publikována první studie věnující se jeho složení a pravděpodobnému původu (Frey et al., 1936). Do roku 2008 bylo publikováno ještě několik studií zkoumajících složení ghassoulu a v současnosti panuje přesvědčení, že jde o trioktaedrický hořečnatý smektit stevensit s příměsí sepiolitu, hektoritu a saponitu.

Většina prací věnovaných ghassoulu byla publikována až po roce 1990. Kromě geologických a mineralogických studií jsou věnovány výzkumům praktické využitelnosti, kterou lze (mimo kosmetické účely, které však nejsou předmětem těchto prací) shrnout do dvou hlavních oblastí: sorpce a průmyslová keramika.

Sorpční schopnosti ghassoulu byly testovány na organických látkách a iontech těžkých kovů. V případě organických látek byl tento materiál shledán vysoce účinným (např. sorpční kapacita ghassoulu pro rhodamin B je 302 mg/g) (Elass et al., 2013). Také v případě některých těžkých kovů je jeho sorpční kapacita vysoká (např. při pH 4 a 6 je sorpční kapacita ghassoulu pro Hg^{2+} 34 mg/g a 18 mg/g) (Benhammou et al., 2005).

V oblasti keramiky byl ghassoul úspěšně použit jako prekurzor pro přípravu kordieritové keramiky. Jako zdroj hořčíku a křemíku tak může v počáteční směsi nahradit či doplnit např. enstatit nebo mastek. Kordieritová keramika připravená kalcinací směsi ghassoulu a andalusitu při teplotě 1350 °C se svou hustotou 2,4 g/cm³ a koeficientem teplotní roztažnosti 5,3·10⁻⁶ °C⁻¹ (25–1300 °C) nijak výrazně neliší od kordieritové keramiky připravené z jiných surovin (Bejjoui et al., 2010).

Doposud se ghassoulem zabývá pouze několik akademických institucí v Maroku, Španělsku a Francii. V České republice je prvním pracovištěm, které se tomuto materiálu věnuje, Centrum nanotechnologií na VŠB-TU Ostrava. Ghassoul je zde, mimo jiné, zkoumán coby nosná matrice pro fotoaktivní nanočástice ZnO (Tokarský, Mamulová Kutláková, 2015).

Literatura:

- Bejjoui R., Benhammou A., Nibou L., Tanouti B., Bonnet J. P., Yaacoubi A., Ammar A. (2010): Synthesis and characterization of cordierite ceramic from Moroccan stevensite and andalusite. *Appl. Clay Sci.* **49**, 336–340.
- Benhammou A., Yaacoubi A., Nibou L., Tanouti B. (2005): Adsorption of metal ions onto Moroccan stevensite: kinetic and isotherm studies. *J. Colloid Interface Sci.* **282**, 320–326.
- Damour A.A. (1843). Analyse de la pierre de savon de Maroc. *Annales de chimie et de physique.* **3**, 316–321.
- Elass K., Laachach A., Azzi M. (2013): Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies to study the sorption of rhodamine-B by Moroccan clay. *Global Nest J.* **15**, 542–550.
- Frey R., Yovanovitch B., Burghelle J. (1936): Composition et genèse probables de quelques terres décolorantes Nord-Africaines. [*Morocco*] *Service des mines et de la carte géologique. Notes et mémoires.* **38**.
- Chahi A., Durringer P., Ais M., Bouabdelli M., Gauthier-Lafaye F., Fritz B. (1999): Diagenetic transformation of dolomite into stevensite in lacustrine sediments from Jbel Rhassoul, Morocco. *J. Sediment Res.* **69**, 1123–1135.
- Tokarský J., Mamulová Kutláková K. (2015): Photoactive nanocomposites of ZnO/clay type. *NANOCON 2015 Conference proceedings.* 196–201. ISBN 978-80-87294-63-5.

VLIV STRUKTURNĚ A POVRCHOVĚ VÁZANÉHO ŽELEZA NA KVALITU JÍLOVÝCH SORBENTŮ

Barbora Doušová¹⁾, David Koloušek¹⁾, Miloš Lhotka^{1a)}, Vladimír Machovič^{1b)}, Martina Čubová Urbanová²⁾, Tomáš Matys Grygar³⁾

¹⁾ Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Ústav chemie pevných látek,

^{1a)} Ústav anorganické technologie,

^{1b)} Laboratoř molekulové spektroskopie, Technická 5, 166 28 Praha 6, e-mail: dousovab@vscht.cz

²⁾ Ústav makromolekulární chemie AV ČR, v.v.i., Heyrovského nám. 2, 162 06 Praha 6

³⁾ Ústav anorganické chemie AV ČR, v.v.i., 250 68 Řež

Klíčová slova:

železo, struktura, aluminosilikát, stabilita, adsorpce, povrchová modifikace, toxický oxoanion

Aluminosilikáty jsou sorbenty výborných povrchových vlastností, snadno dostupné, ekonomicky i ekologicky výhodné, proto otevírají nové možnosti v dekontaminačních technologiích. Vzhledem k nízké hodnotě pH nulového náboje (pH_{ZPC}) jsou primárně selektivními sorbenty kationtů. Charakterizace chemismu železa v různých typech aluminosilikátů je z hlediska sorpcí velmi významná, umožňuje předpovídat stabilitu a dobu zdržení adsorbovaných částic, které se váží prostřednictvím iontu Fe k povrchu sorbentu buď komplexním mechanismem, nebo kovalentní vazbou.

Krystalické formy Fe^{III} vázané ve struktuře jílové matrice se neúčastní sorpčních procesů a jsou stabilní i v kyselém nebo alkalickém prostředí. Slabě krystalické a amorfni formy Fe přecházejí kyselým loužením ochotně na iontově výměnné formy Fe^{3+} , které tvoří aktivní sorpční místa a vstupují do reakcí na povrchu pevné fáze. Dva jíly s vysokým obsahem Fe ze západočeských lokalit (kaolinitický jíl $\approx 8,9\%$ hm. Fe a bentonit $\approx 15,2\%$ hm. Fe) byly louženy 0,5M HCl a 0,15M $(\text{COOH})_2$, a následně použity jako sorbenty As(V) a Sb(V) z vodných roztoků. Rovnovážné sorpční kapacity q_r se zvýšily pro oba oxoanionty z $2 \cdot 10^{-3}$ na $40 \cdot 10^{-3} \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, při více než 90% účinnosti sorpce. Loužení matrice v HCl podporuje adsorpci As(V) i Sb(V), loužení v $(\text{COOH})_2$ pouze adsorpci Sb(V).

Anionaktivní sorbenty lze připravit modifikací povrchu aluminosilikátu vodným roztokem anorganické soli Fe. Adsorpční kapacity takto modifikovaných jílů jsou až sedmkrát vyšší v porovnání s jíly obsahujícími přírodně vázané Fe. Při adsorpci As(III) a As(V) na bentonit modifikovaný Fe^{2+} dosáhla q_r hodnoty $6 \cdot 10^{-2} \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ při 99% účinnosti sorpce.

Oxoanionty (např. As(V)) se ko-adsorbují s ionty Fe z roztoku obsahujícího železo na jílovou matrici. Během společné adsorpce (*in situ*) se na povrchu jílu přednostně zachytávají ionty Fe a vytvářejí hydratované částice Fe^{3+} , které jsou aktivními místy pro následnou adsorpci oxoaniontů (As). Tato adsorpce je méně rovnovážná a velmi rychlá v porovnání s adsorpcí na modifikované jíly, nicméně probíhá v přirozených systémech a je významná z hlediska chemismu Fe v jílech. Účinnost sorpce se pohybuje mezi 70 a 80 %.

Literatura:

- Burleson D. J., Penn R. L. (2006): Two-step growth of goethite from ferrihydrite. *Langmuir* **22**, 402–409.
- Doušová B., Fuitová L., Grygar T., Machovič V., Koloušek D., Herzogová L., Lhotka M. (2009): Modified aluminosilicates as low-cost sorbents of As(III) from anoxic groundwater. *Journal of Hazardous Materials* **165**, 134–140.
- Manceau A., Drits V. A., Lanson B., Chateigner D., Wu J., Huo D., Gates W. P., Stucki J. W. (2000): Oxidation-reduction mechanism of iron in dioctahedral smectites: 2. Crystal chemistry of reduced Garfield nontronite. *American Mineralogist* **85**, 153–172.

SYNTÉZA ZEOLITŮ V GEOPOLYMERECH VYUŽITELNÝCH V AKVAKULTUŘE

David Koloušek¹⁾, Barbora Doušová¹⁾, Pavel Hájek¹⁾, Martina Urbanová-Čubová²⁾, Roman Slávik³⁾

¹⁾VŠCHT Praha; ²⁾ÚMCH Praha; ³⁾UTB Zlín

Klíčová slova:

geopolymerní zeolit, NH_4^+ kation, kinetika iontové výměny, iontová výměnná kapacita (CEC)

V přednášce byla diskutována možnost využití zeolitů připravených v matici geopolymérů, připravených z českých kaolinů. Úpravou poměru $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ základní směsi a její tepelnou úpravou je možno syntetizovat zeolity využitelných při chovu a transportu ryb. Velice efektivně totiž vychytávají z vody produkt metabolismu ryb – NH_4^+ kation. Iontová výměna je charakterizována rychlou kinetikou a zároveň vysokou kapacitou, která dosahuje 2–3× vyšších hodnot než je typické pro přírodní zeolity typu klinoptilolitu a je srovnatelná s fázově čistými syntetickými zeolity typu LTA.

PŘÍPRAVA VRSTEVNATÝCH HYDROXIDŮ OBSAHUJÍCÍCH KOBALT NA KOVOVÝCH NOSIČÍCH

František Kovanda

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Ústav chemie pevných látek, Technická 5, 166 28 Praha 6

Klíčová slova:

podvojně vrstevnaté hydroxidy; hydroxidy kobaltu; směsné oxidy; Co_3O_4 ; nosičové katalyzátory

Hydroxidy a podvojně vrstevnaté hydroxidy se často používají jako prekurzory pro přípravu oxidů využitelných v heterogenní katalýze. Oxidy připravené tepelným rozkladem takových prekurzorů vykazují velký měrný povrch, homogenní a tepelně stabilní distribuci katalyticky aktivních složek a v případě vícesložkových oxidů také synergické efekty mezi aktivními složkami. V posledních letech jsme se podrobně zabývali směsnými oxidy Co-Mn-Al získanými tepelným rozkladem podvojných vrstevnatých hydroxidů, které vykazují vysokou katalytickou aktivitu při totální oxidaci těkavých organických látek a při rozkladu N_2O . Obě uvedené reakce jsou významné z hlediska omezení emisí těchto nežádoucích polutantů do ovzduší. Při aplikaci katalyzátorů v průmyslové praxi je výhodnější, jsou-li poměrně drahé katalyticky aktivní složky naneseny na povrchu levnějšího keramického nebo kovového nosiče. Tato práce se zabývá přípravou podvojných vrstevnatých hydroxidů Co-Mn-Al a hydroxidů kobaltu na hliníkových fóliích a sítěch z nerezové oceli.

Pro depozici podvojných vrstevnatých hydroxidů Co-Mn-Al na hliníkové nosiče byla využita reakce anodicky oxidovaných hliníkových fólií s vodnými roztoky dusičnanů Co a Mn. Reakce probíhala za hydrotermálních podmínek při 140 °C, byl sledován vliv pH roztoku a poměru Co/Mn na množství a složení vzniklého produktu (Kovanda, Jiráková, 2011; Kovanda et al., 2013). Nosič $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ sloužil zároveň jako zdroj hlinitých kationtů při vzniku podvojných vrstevnatých hydroxidů Co-Mn-Al. Produkt krystalizoval na povrchu nosiče ve formě tenkých destiček orientovaných přibližně kolmo k povrchu. Tato morfologie zůstala zachována i po kalcinaci při 500 °C, kdy byl získán směsný oxid Co-Mn-Al se strukturou spinelu. Připravené vzorky byly testovány při katalytickém

spalování ethanolu, kdy nejlepších výsledků bylo dosaženo u katalyzátoru s molárním poměrem $Mn/Co = 0,41$ [2].

Pro depozici prekurzorů na síta z nerezové oceli byla využita elektrochemická syntéza založená na katodické redukci dusičnanů Co, Mn a Al ve vodných roztocích. V důsledku zvýšení pH u povrchu katody se sráží přítomné kationty za vzniku hydroxidů. Podmínky elektrochemické reakce byly optimalizovány s cílem získat produkt s požadovaným molárním poměrem kationtů Co:Mn:Al. Prášková rentgenová difrakce prokázala vznik fází se strukturou podvojných vrstevnatých hydroxidů, ale mikrosnímky (SEM) a detailní analýza vrstev vzniklých na povrchu nerezové oceli pomocí mikrosondy ukázaly nehomogenní distribuci kationtů. Na povrchu nosiče se nejprve vytvořila vrstva tvořená malými krystalky podvojných vrstevnatých hydroxidů s vyšším obsahem Co a Mn, na níž se poté vyloučily agregáty s vyšším obsahem Al. Při teplotně programované redukci kalcinačních produktů nanesených na ocelových sítích byl pozorován jiný redukční profil ve srovnání se směsným oxidem Co-Mn-Al získaným z podvojného vrstevnatého hydroxidu připraveného koprecipitační reakcí.

Analogický postup byl použit také pro elektrochemickou syntézu hydroxidů kobaltu na sítích z nerezové oceli. Vznikal rovněž produkt s vrstevnatou strukturou, velmi pravděpodobně hydroxid $Co(II)$ - $Co(III)$. Jako další fáze byl ve vzorcích zjištěn β - $Co(OH)_2$, ale pouze ve velmi malých množstvích. Tepelným rozkladem produktů elektrochemické reakce vznikl oxid Co_3O_4 se strukturou spinelu. Prekurzory i kalcinační produkty vykazovaly poměrně malou adhezi k povrchu nosiče. Síta proto byla upravena za hydrotermálních podmínek v roztocích dusičnanu kobaltnatého a močoviny, kdy na povrchu nerezové oceli krystalizoval uhlíčitán kobaltnatý. Kombinací hydrotermální úpravy a následné elektrochemické reakce se podařilo zvýšit množství nanesených prekurzorů a zlepšit jejich adhezi k nosiči. Oxidy nanesené na sítích z nerezové oceli byly testovány při totální oxidaci ethanolu a rozkladu N_2O . Ve srovnání s oxidovými katalyzátory ve formě zrn připravených ze srážených prekurzorů vykazovaly nosičové katalyzátory nižší konverze, ale významně vyšší specifickou aktivitu vztahenou na hmotnost aktivních složek.

Poděkování:

Tato práce byla finančně podpořena Grantovou agenturou ČR (projekt P106/14-137S).

Literatura:

Kovanda F., Jiráťová K. (2011): Supported layered double hydroxide-related mixed oxides and their application in the total oxidation of volatile organic compounds. *Appl. Clay Sci.* **53**, 305–316.

Kovanda F., Jiráťová K., Ludvíková J., Raabová H. (2013): Co-Mn-Al mixed oxides on anodized aluminum supports and their use as catalysts in the total oxidation of ethanol. *Appl. Catal. A* **464-465**, 181–190.

MODIFIKOVANÉ VERMIKULITY VE FUNKCI PREKURZORŮ DO CORDIERITOVÉ KERAMIKY S FUNKČNÍMI VLASTNOSTMI

Marta Valášková

Centrum nanotechnologií VŠB-Technická univerzita Ostrava, 17. listopadu 15/2172, 708 33 Ostrava-Poruba

Abstrakt:

Prezentace je stručným přehledem dosavadních výstupů základního výzkumu vermikulitů z různých těžebních ložisek. Pozornost je věnována laboratorním úpravám vermikulitů s cílem jejich studia v přírodní i modifikované formě ve funkci dalšího výzkumu a vývoje nových forem materiálů. Aktuální problematika je založena na organovermikulitech s pórotvornou funkcí v prekeramických směsích, interkalovaných vermikulitech ve funkci prekurzorů krystalizace požadované minerální fáze v keramické matici a vysrážených a pevně uchycených na povrchu vermikulitů nanočástic oxidů kovů se specifickými funkčními vlastnostmi, které jsou prekurzory cordieritové keramiky s funkčními vlastnostmi.

Klíčová slova:

vermikulit, interkalace, organovermikulit, cordierit, nanočástice, zirkon, oxid ceričitý.

Úvod

Cordieritová keramika a materiály založené na cordieritu (Gusev et al. 2001; Valášková, 2015) byly během posledních pěti let připraveny ze směsi jílových minerálů obsahujících vermikulity. Vermikulity patří k těm jílovým minerálům, které jsou velmi žádané zejména pro dostupnost z přírodních světových komerčně dobývaných ložisek a jejich přímé použití v laboratořích i praxi bez náročných předchozích úprav (Valášková, 2014). Vermikulity z různých komerčních lokalit se vyznačují variabilním obsahem alkalických prvků ve struktuře. Jejich použití do prekeramických směsí a sintrování při 1300 °C odhalilo odlišné strukturální vlastnosti cordieritové keramiky (Valášková et al., 2014a). Vliv chemicky modifikovaných vermikulitů v prekeramických směsích na strukturální vlastnosti cordieritové keramiky lze prezentovat na následujících případech: (I) oktaedylamin/vermikulit (organo-vermikulit), který během sintrování plnil funkci vývoje pórů v keramice; (II) zirkonium/vermikulit jako prekurzor krystalizace zirkonu v keramické matici; (III) částice vermikulitu s vysráženými a pevně uchycenými nanočásticemi oxidu ceričitého s fotokatalytickými účinky v prekeramických směsích jsou nosiči nanočástic do cordieritové keramiky s fotokatalytickými účinky.

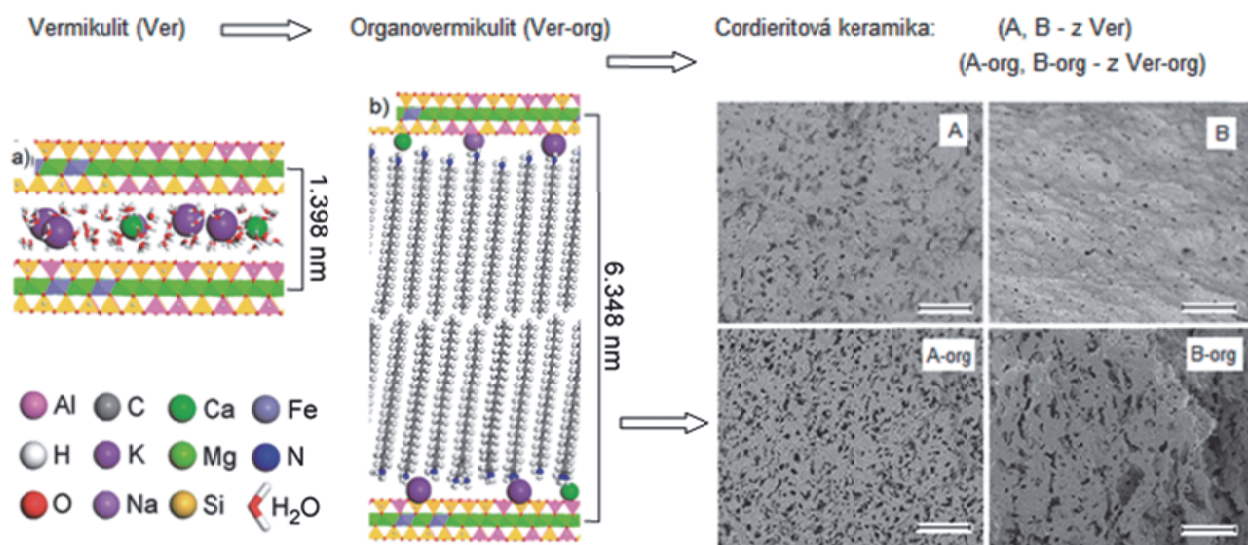
Výsledky a Diskuse

I. Vermikulity ve funkci póro-tvorných prekurzorů do cordieritu

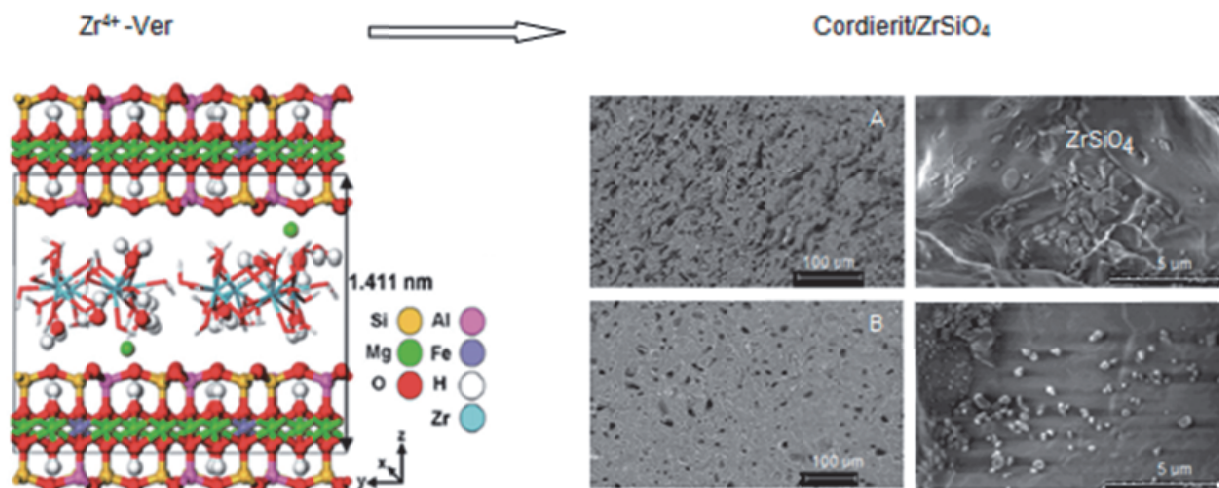
Charakteristika porézní cordieritové keramiky na bázi organovermikulitu

Porozita: A = 34 %, A-org = 60 %, póry o průměrné velikosti 6–8 nm; B = 21 %, B-org = 47 %, póry o průměrné velikosti 10–20 nm. Distribuce pórů: A, B = bimodální; A-org, B-org = unimodální.

II. Vermikulity ve funkci prekursoru krystalizace požadované fáze



Obr. 1 Model struktury vermikulitu (Ver) a vermikulitu interkalovaného oktadecylaminem (Ver-org). Snímky SEM povrchů cordieritové keramiky připravené z prekeramických směsí: A (mastek + kaolinit + Ver (13 hm.%)), A-org (mastek + kaolinit + Ver-org (17 hm.%)), B (mastek + kaolinit + Ver (30 hm.%)), B-org (mastek + kaolinit + Ver-org (38 hm.%)). (Valášková et al. 2014b).



Obr. 2 Model struktury Zr^{4+} -vermikulitu interkalovaného Zr^{4+} -tetramerickým komplexem do prekeramických směsí. Cordierit/zirkonová keramika připravena z prekeramických směsí: A (mastek + kaolinit + Zr^{4+} -Ver (30 hm.%)), B (mastek + kaolinit + Zr^{4+} -Ver (50 hm.%)). Vpravo SEM snímky nano- a mikrokrytalů zirkonu v matrici cordieritu (Valášková et al., 2013).

et al., 2002). Autoři uvádějí dlouhodobé mletí směsí za účelem jejich homogenizace před výpalem. Vypálené keramické materiály obsahovaly kromě cordieritu a zirkonu také křemen, korund, mullit a další příměsi minerálů. Zirkon je odolný vůči oxidům ve výfukových plynech automobilů a byl zařazen mezi vhodné materiály přidávané do automobilových cordieritových keramických filtrů (Del Pin et al., 2004).

Charakteristika keramických cordierit/ $ZrSiO_4$ na bázi zirkonium-vermikulitu

Cordierit/ $ZrSiO_4$ byl připraven na bázi prekeramických směsí obsahujících zirkonium-vermikulit (Zr^{4+} -Ver) ve funkci prekursoru zirkonu (Obr. 2).

Vzorky cordierit/ $ZrSiO_4$ obsahovaly $ZrSiO_4$ v množství od 7–12 obj. %. Pórovitost byla až

o 65 % nižší a tvrdost až o 30 % vyšší než u cordieritů připravených na bázi vermikulitů.

Fázové minerální složení keramických cordieritů a cordierit/zirkonů odpovídalo obsahu jílových minerálů a korekčních fází (MgO a Al_2O_3) v prekeramických směsích. Variabilní složení prekeramických směsí se projevilo v keramických vzorcích variabilním zastoupením cordieritu (od 67 do 97 obj. %) a ostatních minerálních fází enstatitu, forsteritu a spinelu (Valášková et al., 2012).

III. Vermikulity ve funkci nosičů CeO_2 do cordieritu/ CeO_2 s funkčními vlastnostmi

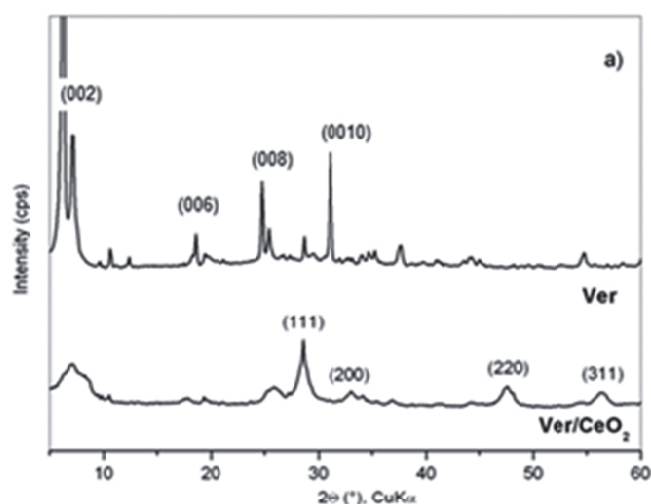
Cordierit s obsahem 10 hm.% CeO_2 byl navržen jako účinný katalyzátor při rozkladu výfukových plynů (Shi et al. 2002). Montmorillonit s nanočásticemi CeO_2 o velikosti ca 1 nm byl studován jako stínící materiál pro UV záření (Kamada et al. 2012). Srážení nanočástic CeO_2 na vermikulitových matricích a použití vermikulitu/ CeO_2 jako fotokatalytického Ver/ CeO_2 prekurzoru do prekeramických směsí cordieritu/ CeO_2 bylo laboratorně testováno spolu s fotokatalytickým

rozkladem N_2O vlivem UV záření (Valášková et al. 2015).

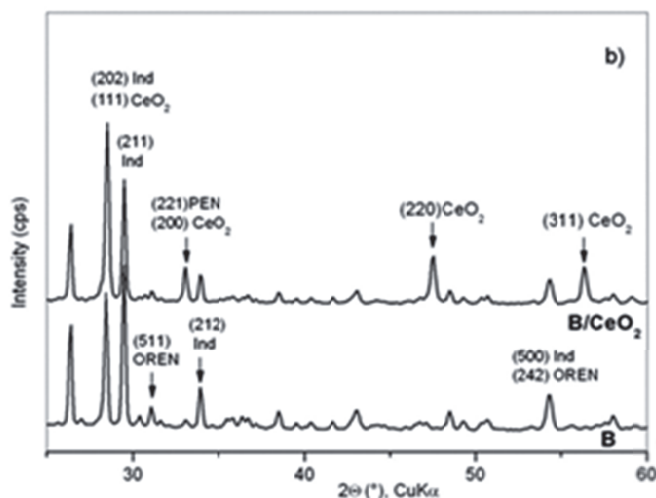
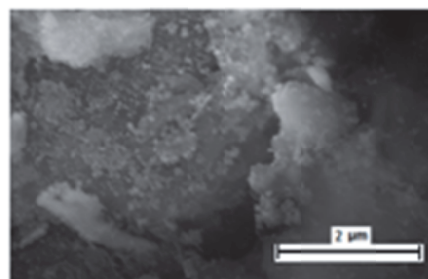
Charakteristika keramického cordieritu s nanočásticemi CeO_2

Ver/ CeO_2 v množství 13 a 30 hm. % byl s mastkem a kaolínem v prekeramických směsích A a B, které byly vypáleny při 1300°C na cordierity A/ CeO_2 a B/ CeO_2 . Podle rtg. fluorescenční prvkové analýzy byl stanoven obsah CeO_2 ve vzorku A/ CeO_2 = 3 hm.% a ve vzorku B/ CeO_2 = 10 hm.%. Průměrná velikost krystalitů CeO_2 (D) byla cca 5× větší než velikost vysrážených krystalitů na vermikulitovém povrchu Ver/ CeO_2 (Obr. 3).

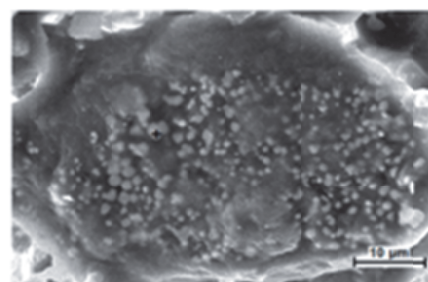
Keramické vzorky byly testovány na fotokatalytický rozklad N_2O během 20 hodin vlivem UV záření. Cordierit B/ CeO_2 při 10% obsahu aktivní složky CeO_2 byl neaktivnějším fotokatalyzátorem, po 20 hodinách experimentu. Rozkladem až 91% N_2O převyšoval 84% rozklad u vzorku A/ CeO_2 a 83% rozklad u komerčního TiO_2 katalyzátoru EvonikP25.



Ver/ CeO_2 $D_{(220)} : 8.5 \pm 0.5$ nm



Cordierit/ CeO_2 $D_{(220)} : 45 \pm 0.5$ nm



Obr. 3 Rtg difrakční záznamy: a) vermikulitu (Ver) a Ver/ CeO_2 a snímek SEM s vysráženými shluky nanočástic CeO_2 na povrchu Ver; b) cordieritu (B) a B/ CeO_2 . Průměrná velikost krystalitů (D) byla stanovena z rozšířeného profilu reflexe (220). (Valášková et al. 2015).

Závěr:

Vermikulity na jejichž vrstvách jsou pevně zachyceny kationy kovů, oxidů kovů a organických molekul, mohou být studovány jako prekurzory specifických vlastností keramických materiálů. Krátkodobé mechanické mletí jílových směsí obsahujících vermikulity přispívá k výpalu keramických materiálů, jejichž vlastnosti jsou srovnatelné (a dokonce i lepší) s keramickými materiály připravenými běžně používanými, avšak časově náročnějšími postupy. Výsledné strukturální vlastnosti a také funkční účinky keramického materiálu se často projeví již při malém množství modifikovaného vermikulitu v prekeramické směsi.

Literatura:

- Costa Olivera F. A., Franco J. A., Cruz Fernandes J., Dias D. (2002): Newly developed cordierite-zircon composites. *Brit. Ceram. Trans.* **101**, 14–21.
- Del Pin G., Maschio S., Brückner S., Bachiorri A. (2004): Thermal interaction between some oxides and zircon as a material for diesel engines filter. *Ceram. Int.* **30**, 279–283.
- 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 Ceram.* **58**, 24–26.
- Kamada K., Kang J. H., Paek S. M., Choy J. H. (2012): CeO₂-layered aluminosilicate nano-hybrids for UV screening. *J. Phys. Chem. Solids* **73**, 1478–1482.
- Shi Z. M., Liu Y., Yang W. Y., Liang K. M., Pan F., Gu S. R. (2002): Evaluation of cordierite–ceria composite ceramics with oxygen storage capacity. *J. Eur. Ceram. Soc.* **22**, 1251–1256.
- Sun E.H., Kusunose T., Sekino T., Nihara K. (2002): Fabrication and characterization of cordierite/zircon composites by reaction sintering: Formation mechanism of zircon. *J. Am. Ceram. Soc.* **85**, 1430–1434.
- Valášková M. (2014): *Vybrané vrstevnaté silikáty a jejich modifikované nanomateriály*. 2. doplněné a opravené vydání. CERM 2014, ISBN 978-80-7204-886-1, 167 s.
- Valášková M. (2015): Clays, clay minerals and cordierite ceramics – A review. *Ceramics-Silikáty* **59** (4), 331–340.
- Valášková M., Simha Martynková G., Zdrálková J., Vlček J., Matějková P. (2012): Cordierite composites reinforced with zircon arising from zirconium–vermiculite precursor. *Mater. Lett.* **80**, 158–161.
- Valášková M., Tokarský J., Hundáková M., Zdrálková J., Smetana B. (2013): Role of vermiculite and zirconium–vermiculite on the formation of zircon–cordierite nanocomposites. *Appl. Clay Sci.* **75–76**, 100–108.
- Valášková M., Zdrálková J., Simha Martynková G., Smetana B., Vlček J., Študentová S. (2014a): Structural variability of high purity cordierite/

steatite ceramics sintered from mixtures with various vermiculites. *Ceram. Int.* **40**, 8489–8498.

Valášková M., Zdrálková J., Tokarský J., Simha Martynková G., Ritz M., Študentová S. (2014b): Structural characteristics of cordierite/steatite ceramics sintered from mixtures containing pore-forming organovermiculite. *Ceram. Int.* **40**, 15717–15725.

Valášková M., Kočí K., Kupková J. (2015): Cordierite/steatite/CeO₂ porous materials – preparation, structural characterization and their photocatalytic activity. *Micropor. Mesopor. Mat.* **207**, 120–125.

CHARAKTERIZACE A VYUŽITÍ ORGANICKY MODIFIKOVANÝCH VERMIKULITŮ

Daniela Plachá, Marcel Mikeska, Iveta Martausová, Gražyna Simha Martynková

Centrum nanotechnologií, VŠB-Technická univerzita Ostrava

Klíčová slova:

vermikulit, organicky modifikovaný vermikulit, čištění vod, adsorpce, organické látky

Výzkum jílových minerálů, zejména v oblasti jejich charakterizace, modifikací a využití v mnoha aplikacích, má v Centru nanotechnologií VŠB-Technické univerzity Ostrava tradici po dobu několika desetiletí. Jednou z mnoha možností tohoto výzkumu je využití organicky modifikovaných jílu v oblasti čištění kontaminovaných vod. V Centru nanotechnologií je výzkum organicky modifikovaných jílu zaměřen zejména na modifikace vermikulitů, které mají velmi podobné vlastnosti jako montmorillonity, avšak v této oblasti nejsou velmi využívány. Vermikulity jsou modifikovány kationy, zejména hexadecyltrimethylamoniovými (HDTMA) a hexadecylpyridiniovými (HDP) a dále testovány pro sorpci různých organických látek z vodného prostředí. Bylo prokázáno, že organicky modifikovaný vermikulit má výborné sorpční vlastnosti zejména pro monocyklické a polycyklické aromatické uhlovodíky a jejich deriváty (Plachá et al., 2008).

Pro studium adsorpčních vlastností organicky modifikovaných vermikulitů byly studovány vermikulity pocházející z různých světových oblastí – brazilský, jihoafrický a český z oblasti Letovice. Tyto vermikulity se lišily složením a zejména obsahem různých příměsí, což se projevilo např. různou hodnotou CEC, která je pro kationovou výměnu důležitým parametrem. Při vhodné zvoleném obsahu vyměňených kationů se však výrazný vliv složení různých vermikulitů na účinnost sorpčních vlastností neprokázal.

Z dalších vlastností významných pro použití modifikovaného vermikulitu jako sorpčního materiálu bylo testování jeho stability v prostředí o různém pH. Bylo zjištěno, že HDTMA modifikovaný vermikulit je stabilní v celém rozmezí pH, HDP modifikovaný pouze v rozmezí pH 4–10. V extrémních hodnotách pH dochází k degradaci

struktury a uvolňování anorganických prvků ze struktury vermikulitu (v oblasti nízkého pH) a k vymývání HDP (v oblasti vysokých hodnot pH) (Plachá et al., 2014b).

Antibakteriální vlastnosti obou modifikovaných vermikulitů (HDTMA i HDP) byly potvrzeny provedením testů minimální inhibiční koncentrace s využitím různých bakteriálních organismů: *Staphylococcus aureus*, *Streptococcus agalactiae* a *Yersinia pestis*. Mohou tak být využívány i v boji proti některým biologickým zbraním, stejně jako byla prokázána jejich účinnost pro adsorpci vybraných chemických bojových látek (Plachá et al., 2014a).

Uvedené vlastnosti prokazují, že organicky modifikované jílové minerály, jsou velmi účinným sorpčním materiálem pro organické látky s různými možnostmi aplikace. Jejich výhodou je, že mohou být modifikovány různými organickými kationy a v různém množství, a tím mohou být vlastnosti modifikovaných vermikulitů připraveny na míru dle požadavků a potřeb uživatele.

Poděkování:

Výzkum byl podpořen řadou významných projektů MŠMT a GA ČR, v posledním období projekty SP2016/64, SP2016/65 a IT4Innovations excellence in science – LQ1602.

Literatura:

- Plachá D., Simha Martynková G., Rømmeli M.H. (2008): Preparation of organovermiculites using HDTMA: structure and sorptive properties using naphthalene *J. Colloid Interf. Sci.* **327**(1), 341-347.
- Plachá D., Rosenbergová K., Slabotinský J., Mamulová Kutlaková K., Studentová S., Simha Martynková G. (2014a): Modified clay minerals efficiency against chemical and biological warfare agents for civil human protection. *J. Haz. Mat.* **271**, 65–72.
- Plachá D., Simha Martynková G., Bachmatiuk A., Peikertová P., Seidlerová J., Rømmeli M. H. (2014b): The influence of pH on organovermiculite structure stability. *Appl. Clay Sci.* **93-94**, 17–22.

INTERKALACE VERMIKULITU A MONTMORILLONITU NEUTRÁLNÍ MOLEKULOU SÍRY METODOU TAVENÍ

Grażyna Simha Martynková, Marianna Hundáková,
Daniela Plachá

Centrum nanotechnologií, VŠB- Technická
univerzita Ostrava, IT4 Innovation Centre of
Excellence, VŠB-Technická univerzita Ostrava

Potřeba zdokonalit současné technologie pro skladování elektrické energie jako jsou Li-baterie a elektrochemické kondenzátory vede k hledání nových materiálů a způsobů pro progresivnější přístupy produkce. Li-S baterie používají lithiovou anodu a katodu ze síry. Síra je slibný katodový materiál díky jeho přednostem, jako je nízká cena, je netoxická a všeobecně dostupná. Nicméně,

několik praktických problémů zpozdily široké aplikace síry. Síra samotná je izolant a je tedy v čistém stavu nepoužitelná jako materiál elektrod. Je často připravována v podobě zapouzdřených kompozitů, kde pouzdro je vodič (např. uhlíkatý materiál) (Ahn et al., 2015; Wang et al., 2013).

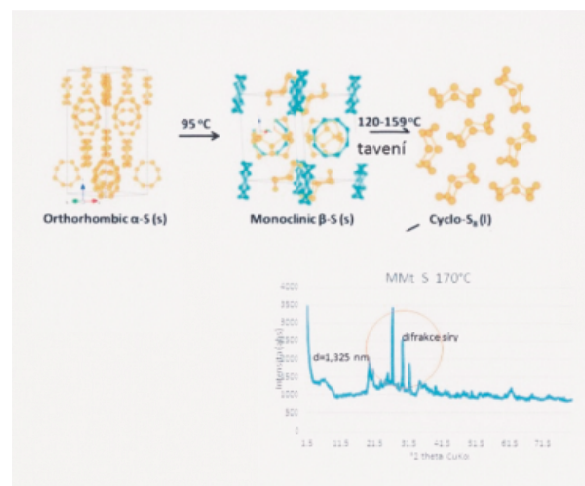
Jílové minerály nabízejí možnost využití mezivrstev jako prostoru pro elektrochemické procesy. Interkalace sírou je poměrně málo prostudovaný proces. Proces interkalace neutrální látkou je možný několika způsoby, jedním z nich je teplotním zatěžováním homogenní směsi jílového materiálu a interkalantu. Jelikož síra prochází stavem taveniny je metoda interkalace tavením vhodná.

Pro experimenty byly použity vermikulit (Brazílie, fa Grena, frakce pod 40 μm) a montmorillonit (OCMA, frakce pod 40 μm) původní i organofilní formě (modifikace hexadecyltrimethylammoniovou soli, Sigma Aldrich). Síra je orthorombická (Sigma Aldrich) v pevném práškovém stavu (průměrná velikost částic 40 μm).

Metoda tavení je použita pro několik teplotních transformačních stavů síry. Intenzivní homogenizace směsi (20 hm. % síry v jílovém materiálu) pomocí kulového mlýna je nutná pro nastartování interakcí mezi složkami.

V teplotním intervalu do 150 $^{\circ}\text{C}$ jsou změny nastalé v mezivrstev obou jílu málo sledovatelné. První změny jsou sledované při teplotách 170 $^{\circ}\text{C}$ (viz obr. 1 – difrakční záznam montmorillonitu). Difúzní bazální difrakce 1,3 nm odpovídá monovrstvě síry v mezivrstev. Ze záznamu můžeme rovněž usuzovat, že poměrně velké množství síry je v semi-krystalické podobě a obklopuje jílové částice.

Následným zakomponováním vodivé složky – uhlíkatého materiálu jako saze nebo uhlíkaté nanotrubičky, získá katodový materiál potřebné elektrické parametry.



Obr. 1 Schéma transformací síry a rentgenový záznam montmorillonitu po interkalaci tavením

Poděkování:

Studie je uskutečněna v rámci projektů MŠMT (NPU II) IT4Innovations excellence in science – LQ1602 a (SP2016/65).

Literatura:

- Ahn W., Lim S. N., Lee D. U., Kim Q. B., Chena Z., Yeon S. H. (2015): Interaction mechanism between a functionalized protective layer and dissolved polysulfide for extended cycle life of lithium sulfur batteries. *J. Mater. Chem. A*, **3**, 9461-9467.
- Wang D. W., Zeng Q., Zhou G., Yin L., Li F., Cheng H. M., Gentle I. R., Lu G. Q. M. (2013): Carbon-sulfur composites for Li-S batteries: status and prospects. *Mater. Chem. A*, **1**, 9382-9394.

HYBRIDNÉ SYSTÉMY NA BÁZE ÍLOVÝCH MINERÁLOV A ORGANICKÝCH FARBÍV PRIPRAVENÉ METÓDOU LBL

Peter Boháč^{a)}, Adriana Czímerová^{a)}, Juraj Bujdák^{a,b)}

^{a)} Ústav anorganickej chémie SAV, Dúbravská cesta 9, 845 36, Bratislava, Slovensko

^{b)} Univerzita Komenského, Prírodovedecká fakulta, Mlynská dolina, 842 15, Bratislava, Slovensko

Kľúčové slová:

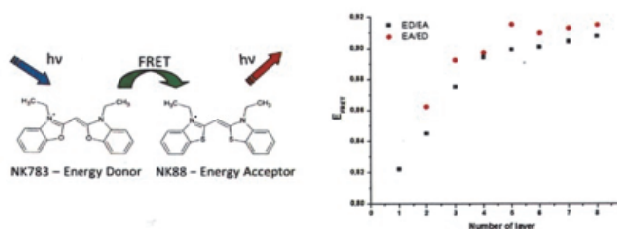
hybridné materiály, FRET, LBL, cyanínové farbivá, vrstevnaté silikáty

Príprava hybridných materiálov s dobre definovanou štruktúrou je jedným z kľúčových faktorov pre prípravu nanozariadení budúcej generácie. Jedna z metód prípravy hybridných materiálov na báze vrstevnatých nosičov je príprava tenkých filmov metódou vrstva po vrstve (LBL). Ide o jednoduchý proces vhodný pre prípravu tenkých filmov, ktorý umožňuje kontrolovať zloženie výsledného filmu na molekulovej úrovni. Princípom metódy je nanášanie molekulových vrstiev krok po kroku s využitím alternácie nábojov jednotlivých komponentov. LBL hybridné filmy na báze organických laserových farbív vykazujú užitočné optické a fotofyzikálne vlastnosti, medzi ktoré patrí Försterov rezonančný prenos energie (FRET) (Bujdák, 2014).

FRET je fotofyzikálny jav neradiačného prenosu energie medzi chromofórmami. Donorová molekula (ED) predstavuje chromofór, ktorý absorbuje elektromagnetické žiarenie a toto žiarenie odovzdá pomocou dipól-dipólovej interakcie akceptorovej molekule (EA), ktorý nadobudnutú energiu môže fluorescenčne vyžiariť. Vo všeobecnosti FRET vedie k zníženiu, alebo úplnej strate fluorescence ED molekuly a naopak k zvýšeniu fluorescence EA molekuly. FRET okrem iného závisí od vzdialenosti medzi chromofórmami. Práve príprava hybridných materiálov na báze anorganického nosiča (napríklad vrstevnaté silikáty) umožňuje pripraviť systémy s vhodným usporiadaním chromofórov umožňujúci prenos energie (Bujdák et al., 2011).

Syntetický vrstevnatý silikát saponit Sumecton (Kunimine Ind. Co – Japonsko) (Sap) predstavuje ideálny základ hybridných materiálov pre jeho dobre definovanú štruktúru, malý rozmer častíc, nižšiu hodnotu KVK ($0,87 \pm 0,05 \text{ mmol g}^{-1}$) a iné zaujímavé vlastnosti. Na tento minerál boli interkalované dve cyanínové farbivá – NK783 ako

donorový chromofór a NK88 ako akceptorový chromofór. Tieto farbivá navzájom spĺňajú rezonančnú podmienku a vykazujú fluorescenciu v tuhom stave. Následne z týchto základných komponentov boli pripravené tenké filmy metódou LBL, kde ako kladne nabitá vrstva slúžila vrstva polykatiónu PDPA a ako záporne nabitá vrstva hybridný systém Sap/farbivo. Zvyšovaním počtu vrstiev v LBL filmoch bolo pozorované aj zvyšovanie účinnosti FRET. Študovaný bol aj vplyv sekvencie usporiadania vrstiev v poradí ED/EA, respektíve EA/ED. Pre prípravu filmov s menším počtom vrstiev sa ukázala byť vhodnejšia sekvencia EA/ED, z dôvodu desorpcie farbiva z predchádzajúcej vrstvy, čo malo za následkom nízku koncentráciu ED molekúl v prípade ED/EA sekvencie. Pri vyššom počte vrstiev sekvencia farbív nehrala významnú rolu.



PodĎakovanie: Príspevok vznikol vďaka grantovej podpore VEGA (2/0107/3).

Literatúra:

- Bujdák J. (2014): Layer-by-layer assemblies composed of polycationic electrolyte, organic dyes, and layered silicates. *J. Phys. Chem.* **118**, 7152–7162.
- Bujdák J., Czímerová A., Arbeloa F. L. (2011): Two-step resonance energy transfer between dyes in layered silicate films. *J. Colloid Interface Sci.* **364**, 497–504.

PRÍPRAVA A CHARAKTERIZÁCIA UHLÍKOVO-ÍLOVÝCH KOMPOZITOV

L. Petra¹⁾, C. Breen²⁾, F. Clegg²⁾, P. Komadel¹⁾

- ¹⁾ Ústav anorganickej chémie, Slovenská akadémia vied, Dúbravská cesta 9, 845 36 Bratislava, Slovenská republika
- ²⁾ Materials and Engineering Research Institute, Sheffield Hallam University, Sheffield S1 1WB, United Kingdom

Grafén a jeho deriváty, napr. oxid grafénu, patria medzi materiály s výnimočnými vlastnosťami, napr. elektrickými, mechanickými alebo optickými. Pripravujú sa viacerými spôsobmi, napr. spin coatingom, chemickou depozíciou z pár, redukciou oxidu uhoľnatého a i. Príprava grafénu a jeho derivátov je možná aj pyrolýzou organoílov. Cieľom práce bola príprava a charakterizácia ílovo-uhlíkových kompozitov pyrolýzou organoílov obsahujúcich disacharid sacharóza.

V práci sa sledovali tieto parametre:

- elementové zloženie použitých bentonitov,

- vzájomný pomer hmotností bentonitov a sacharózy,
- podmienky pyrolýzy (rýchlosť ohrevu, konečná teplota, a i.),
- vplyv pridania kyseliny sírovej do organoíllov na štruktúru pripravených kompozitov.

Organoíly obsahujúce sacharózu a z nich pripravené ílovo-uhlíkové kompozity sa charakterizovali RTG difrakčnou analýzou, termickou analýzou, vibračnou spektroskopiou (IČ a Ramanova) a meraním špecifického merného povrchu (BET).

Z výsledkov RTG analýz a Ramanovej spektroskopie vyplýva, že pripravené kompozity obsahujú vrstvy oxidu grafénu v medzivrstvových priestoroch bentonitov. Produkty pyrolýzy pripravené bez prídavku kyseliny sírovej majú nízke hodnoty merných povrchov (8–30 m²/g). Kompozity s väčším merným povrchom (200–230 m²/g) sa pripravili pyrolýzou organoíllov obsahujúcich prídavok kyseliny sírovej. Plyny vznikajúce pri pyrolýze sa určili na základe výsledkov hmotnostnej spektrometrie

STRUKTURA MONTMORILLONITU INTERKALOVANÉHO THIABENDAZOLEM ŘEŠENÁ MOLEKULÁRNÍMI SIMULACEMI

Miroslav Pospíšil^{a)}, Petr Kovář^{a)}, Martina Gamba^{a,b,1)}, Rosa M. Torres Sánchez^{b)}

^{a)} *Univerzita Karlova v Praze, Matematicko-fyzikální fakulta, Ke Karlovu 3, 12116 Praha 2*

^{b)} *CETMIC–CCT La Plata, CICBA. Camino Centenario y 506, 1897 M. B. Gonnet, La Plata, Argentina*

¹⁾ *Permanentní adresa: CETMIC–CCT La Plata, CICBA. Camino Centenario y 506, 1897 M. B. Gonnet, La Plata, Argentina*

Klíčová slova:

montmorillonit, thiabendazol, molekulární modelování, povrchové interakce

Metodami molekulárních simulací byly řešeny struktury a zkoumány různé interakce fungicidu thiabendazolu (TBZ) s montmorillonitem (MMT) a dále s dvěma organicky modifikovanými MMT a to molekulami fosfatidylcholinu (DSPC) a oktadecyl trimethylamoniem (ODTMA). Tyto materiály si zaslouží hlubší zkoumání z důvodu využití těchto interkalátů v oblasti sanace vody tak, aby adsorpce molekul z vody byla cíleně řízena. Vyhodnocení interakcí mezi fungicidem a povrchem zkoumaných MMT umožní přesnější posouzení vhodnosti těchto interkalátů k použití v rámci sanace kontaminovaných vod. Adsorpce-desorpce TBZ a charakterizace adsorbentů a vzorků s adsorbovaným TBZ byly provedeny jednak experimentálně práškovou rentgenovou difrakcí a rentgenovou fotoelektronovou spektroskopií tak teoreticky optimalizací struktury molekulárním modelováním s cílem vyhodnocení vhodnosti interkalace nebo sorpce TBZ na povrchu. Adsorbovaný protonovaný TBZ na záporně nabitým povrchu MMT vytvářel tak silné elektrostatické

interakce, že nedocházelo k jeho desorpci ve vodě. Oproti tomu repulzivní elektrostatické interakce mezi ODTMA a kationtovou formou TBZ byly menší a ve vzorku docházelo k vysokým hodnotám desorpce TBZ. V DSPC-MMT byl TBZ ukotven mezi řetězci na povrchu a po interkalaci došlo ke snížení množství vody v mezivrstvách.

STUDIUM ZÁTĚŽOVÉHO SENZORU TYPU POLYANILIN/FYLOSILIKÁT

Lenka Kulhánková¹⁾, Jonáš Tokarský^{2,3)}, Lucie Neuwirthová²⁾, Pavlína Peikertová²⁾, Kateřina Mamulová Kutlákova²⁾, Pavla Čapková⁴⁾

¹⁾ *FMMI, VŠB-TU Ostrava, 17. listopadu 15/2172, Ostrava, 70833*

²⁾ *CNT, VŠB-TU Ostrava, 17. listopadu 15/2172, Ostrava, 70833*

³⁾ *IT4I, VŠB-TU Ostrava, 17. listopadu 15/2172, Ostrava, 70833*

⁴⁾ *PřF, UJEP, České mládeže 8, Ústí nad Labem, 40096*

Klíčová slova:

kaolinit, TiO₂, polyanilin, kompozitní materiály, elektrická vodivost

V této práci byla studována elektrická vodivost tablet připravených z nanokompozitu kaolinit/oxid titaničitý (KATI) pokrytého tenkou vrstvou polyanilinu (PANI) v závislosti na vnějším zatížení.

Pro přípravu nanokompozitu KATI byla použita jednoduchá jednokroková metoda: kaolinit SAK47 sušený při teplotě 100 °C nebo kalcinovaný při teplotě 600 °C byl smísen s vodným roztokem síranu titaničitého, který sloužil jako prekurzor nanočástic TiO₂. Takto byly připraveny tři různé kompozity, které obsahovaly 20, 40 a 60 hm. % TiO₂. Práškové kompozity KATI byly smíchány s roztoky anilinium sulfátu a peroxydisíranu amonného, během této polymerační reakce došlo k pokrytí částic KATI vrstvou vodivého PANI. Pro srovnání byly také připraveny vzorky čistého kaolinitu pokrytého vrstvou PANI a čistý práškový PANI. Všechny tyto materiály (PANI/KATI, PANI/kaolinit a PANI) připravené v práškové formě byly při laboratorní teplotě, tlaku 28 MPa a bez použití jakýchkoliv dodatečných pojiv lisovány do tablet. Elektrická vodivost takto připravených tablet byla sledována v závislosti na vnějším zatížení tak, že tablety byly postupně zatěžovány závažími o hmotnosti 124 g a byl měřen proud protékající tabletou (ve směru lisování). V pravidelných časových intervalech byla na tabletu přidávána další závaží, až bylo dosaženo maximálního zatížení 1488 g. Poté, co bylo dosaženo maximálního zatížení, byla závaží postupně z tablet odstranována. Kritériem pro výběr nejslibnějšího materiálu bylo srovnání proudové odezvy při stejném zatížení během procesu zatěžování a odlehčování tablety. Nejpodobnější proudovou odezvu na stejné zatížení vykazují tablety lisované z nanokompozitu PANI/KATI, přičemž průměrné rozdíly mezi hodnotami elektrického proudu nepřekročily 4,5 %. Tablety lisované

z nanokompozitu PANI/kaolinit se ukázaly jako méně vhodné (rozdíl byl 5,2 %) a tablety připravené z čistého PANI se pro tento typ aplikace ukázaly jako naprosto nevhodné (rozdíl byl 15 %).

VYUŽITÍ REHYDROXYLOVANÝCH KAOLÍNŮ PRO DEKONTAMINACI ARSENU, ANTIMONU A SELENU

Miloslav Lhotka¹⁾, Vladimír Machovič²⁾, Barbora Doušová

¹⁾ VŠCHT Praha, Centrální laboratoře, Technická 5, Praha 6-Dejvice, 166 28

²⁾ VŠCHT Praha, Ústav chemie pevných látek, Technická 5, Praha 6-Dejvice, 166 28

VŠCHT Praha, Ústav anorganické technologie, Technická 5, Praha 6-Dejvice, 166 28, Tel.: +420 220445019, e-mail: miloslav.lhotka@vscht.cz, www.vscht.cz

Abstrakt

Použití jílových materiálů jako selektivních sorbenů pro odstranění škodlivých látek je velice efektivní a účinné. Přírodní kaolin byl tepelně upravován na metakaolin a následně rehydroxylován při různých teplotách na vysoce porézní sorbent. Byl stanoven specifický povrch a distribuce pórů vzniklých sorbentů. V některých případech byl získaný kaolin modifikován kationem Fe^{3+} pro selektivní adsorpci anionů. Na připravených materiálech pak byly provedeny sorpce oxoaniontů As, Sb a Se. Byla sledována závislost účinnosti sorpce na fyzikálně chemických podmínkách experimentu (pH, koncentrace iontů) a povrchových vlastnostech materiálu (specifický povrch, způsob modifikace). Adsorpční vlastnosti nově připravených sorbentů byly porovnány s kalcinovanými kaoliny v původní i modifikované formě.

Klíčová slova:

kaolin, metakaolin, arsen, selen, antimon

Úvod

Jílové materiály v průmyslu mají velice široké uplatnění. Jednou z rozsáhlých oblastí použití těchto materiálů je při ochraně životního prostředí jako selektivních sorbetů pro odstranění škodlivých látek. Oxoanionty arsenu, selenu a antimonu, ale také chromu, vanadu a dalších patří k toxickým kontaminantům ohrožujícím životní prostředí, proto se světový výzkum zabývá nejen jejich charakterizací v jednotlivých složkách prostředí, ale také možnostmi efektivní dekontaminace zatížených oblastí. Z hlediska toxicity jsou oxoanionty $\text{As}^{\text{III,V}}$, $\text{Se}^{\text{IV,VI}}$, $\text{Sb}^{\text{III,V}}$, Cr^{VI} a V^{V} zařazeny mezi látky trvale nebezpečné. Je známo, že v přirozených systémech se oxoanionty uvedených prvků selektivně sorbují na hydratované oxidy nebo oxidy hydroxidy Fe, případně Al a Mn, se kterými vytvářejí stabilní povrchové komplexy. Komerčně vyráběné sorbenty na bázi oxidů hydroxidů Fe jsou velice efektivní, ale drahé, a tedy nevhodné pro silně znečištěné nebo průběžně kontaminované systémy. Jílové minerály, které se řadí k vyhledávaným sorbentům pro snadnou dostupnost, široké

možnosti využití, výborné povrchové vlastnosti a výhodnou cenu, nejsou vzhledem k nízké hodnotě pH nulového náboje (pH_{ZPC}) selektivními sorbenty aniontů. Jedním ze způsobů jejich využití pro sorpci anionů je jednoduchá úprava povrchu ionty Fe, Al nebo Mn, kdy se změní povrchové vlastnosti; jílový minerál funguje jako nosič a povrchová vrstva hydratovaných oxidických fází kovů vytváří aktivní sorpční místa katexové povahy (Bonin, 2000; Doušová et al., 2006). Metoda rehydroxylace metakaolinu (Rocha, Klinowski, 1991) otevírá další možnosti přípravy efektivních anionaktivních sorbentů z druhořadých nebo odpadních jíllů. V průběhu rehydroxylace v autoklávu dojde k extrémnímu zvýšení specifického povrchu materiálu, a tím i k předpokládanému zlepšení adsorpčních vlastností.

Metodika

Vzorky kaolinu byly převedeny na metakaolin při teplotě 650 °C po dobu 3 hodin a pak podrobeny hydrotermální rehydroxylaci v autoklávu při teplotě 175 °C po dobu 1, 4 a 7 dní, ve stejném režimu byly pak připraveny sorbenty s přídavkem Fe jako roztoku $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$. Měření adsorpční izoterm, specifického povrchu a distribuce mezopórů bylo provedeno na přístroji ASAP 2020 a TriFlex (Micromeritics, USA). Na připravených materiálech byly provedeny sorpce oxoaniontů As(V), Sb(V) a Se(IV). Jako modelové roztoky byly použity: pro As(V) – $\text{KH}_2\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (koncentrace 40 $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$), pro As(III) – $\text{NaAsO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (koncentrace 40 $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$), pro Se(IV) – $\text{Na}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (koncentrace 40 $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$) a pro Sb(V) – $\text{NaSb}(\text{OH})_6 + \text{H}_2\text{O}$ (koncentrace 40 $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$). Suspenze modelového roztoku a sorbentu (6 $\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$) byla míchána v uzavřené polyethylenové kádince při pokojové teplotě po dobu 24 hodin, následně byl produkt filtrován a ve filtrátu byla stanovena zbytková koncentrace As, Se nebo Sb.

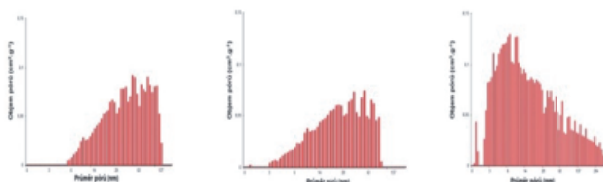
Výsledky

Při hydrotermální expozici přechází kaolin na semikrystalický, velmi reaktivní metakaolin a za určitých podmínek dochází k téměř úplné reversibilní reakci metakaolinu na kaolin. Rocha, Klinowski (1991) pozorovali při rehydroxylaci metakaolinu změny v zastoupení tetra-, penta- a hexakoordinovaných atomů hliníku. Pro strukturní analýzu s úspěchem použili ^{27}Al a ^{29}Si NMR spektroskopii, infračervenou spektroskopii a XRD. V práci Lhotka et al. (2012) tyto výsledky byly potvrzeny a rozšířeny pro další rehydroxylační teploty. V předložené práci vzorky rehydroxylovaného kaolinu byly připraveny za různých reakčních podmínek. Na připravených vzorcích bylo provedeno stanovení adsorpční izoterm pomocí dusíku. Z této závislosti pak byla určena distribuce velikosti pórů pomocí DFT metody s využitím matematického modelu pro jílové materiály. V tabulce 1 jsou uvedeny specifické povrchy připravených sorbentů ve srovnání s původním materiálem.

Vzorek	S_{BET} $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
Kaolin (K)	15,84
Metakaolin (MK)	17,81
K4 (4 dny)	98,57
K7 (7 dny)	103,10
K4-Fe (4 dny-Fe)	70,21
K7-Fe (7 dny-Fe)	73,81
K10-Fe (10 dny-Fe)	71,05
K14-Fe (14 dny-Fe)	69,71

Tabulka 1. Specifický povrch přírodního kaolinu, metakaolinu a rehydroxylovaných sorbentů (teplota rehydratace: 175°C)

Na obrázku 1 je ukázáno srovnání distribuce velikosti pórů pro původní materiál kaolin, metakaolin a hydrotermálně rehydroxylovaný vzorek při teplotě 175 °C, doba rehydroxylace 4 dny. Specifický povrch původního kaolinu určený podle metody BET má hodnotu 15,8 m²/g a metakaolinu 17,8 m²/g a distribuce velikosti pórů pro tyto materiály jsou poměrně malé. Pro hydrotermálně upravené vzorky při teplotě 175 °C se distribuce rozdělení pórů zvětšuje s reakční dobou syntézy a značně se zvětšuje specifický povrch až na hodnotu 103,1 m²/g pro vzorek rehydroxylovaný po 7 dní.



Obr. 1. Distribuce objemů původního kaolinu (vlevo), metakaolinu (střed) a vzorku sorbentu připraveného při teplotě 175 °C a reakční době 4 dny

Pro sorpce aniontů byly určeny teoretické a maximální sorpční kapacity (Q , q) podle Langmuirova modelu a účinnosti sorpce ε a jsou shrnuty v tabulce 2 a 3. Uvedené výsledky jednoznačně prokazují rozdílné sorpční vlastnosti původních a modifikovaných kaolinů vzhledem k anionickým kontaminantům. Mechanismus a účinnost sorpce jsou ovlivněny dobou rehydroxylace metakaolinu a adsorbovaným iontem. Adsorpce oxoaniontů As(V) na sorbenty s přídavkem Fe probíhala téměř kvantitativně při vysokých sorpčních kapacitách. Jako optimální se jeví vzorek rehydroxylovaný po 4 dny, u kterého bylo dosaženo také největšího nárůstu specifického povrchu. Z výsledků vyplývá, že průběh sorpcí As(V) na původní i modifikované sorbenty zpravidla odpovídá Langmuirovu modelu.

Adsorpce Se(IV) na modifikované sorbenty probíhá odlišným mechanismem, při relativně vysokých sorpčních kapacitách není účinnost sorpce vysoká. Nižší účinnost sorpce je pravděpodobně dána velikostí a povrchovým nábojem sorbovaného iontu. Pro Se(IV) bude nezbytné zvolit jiný poměr sorbent/sorbát, a to buď zvýšením navážky sorbentu nebo snížením koncentrace Se(IV) ve výchozím roztoku. Nejlepším sorbentem oxoaniontů Se(IV) je opět vzorek s přídavkem Fe rehydroxylovaný po 4 dny.

Oxyanion	Teoretická sorpční kapacita Q $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$			
	K4-Fe	K7-Fe	K10-Fe	K14-Fe
As (III)	-	-	-	-
As (V)	0,09	0,10	0,08	0,08
Se (IV)	0,06	0,08	0,06	0,07
Sb (V)	0,11	0,16	0,10	0,14

Tabulka 2. Teoretická sorpční kapacita Q zjištěná u Fe-modifikovaných kaolinů

vzorek	As (III)		As (V)		Sb (V)		Se (IV)	
	q^*	e^{**}	q^*	e^{**}	q^*	e^{**}	q^*	e^{**}
K4-Fe	0,07	57	0,14	99	0,18	96	0,07	100
K7-Fe	0,08	59	0,14	99	0,24	97	0,09	99
K10-Fe	0,09	56	0,12	100	0,10	98	0,07	99
K14-Fe	0,08	61	0,08	99	0,23	98	0,11	99

Tabulka 3. Adsorpce As(V)/As(III)/Sb(V)/Se(IV) na Fe-modifikovaných rehydroxylovaných kaolinů za různých reakčních podmínek

* maximální adsorpční kapacita ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$), ** maximální sorpční účinnost (%)

Závěr

Z přírodního kaolinu byl připraven metakaolin a tento vzorek pak byl následně hydrotermálně rehydroxylován na kaolin s větší sorpční schopností. Dále byla provedena modifikace rehydroxylovaného kaolinu s Fe. Specifický povrch S_{BET} nově připravených sorbentů byl extrémně vyšší než specifický povrch výchozího kaolinu a metakaolinu (od 15.8 to $\sim 103.1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Snížení specifického povrchu S_{BET} u Fe-modifikovaných sorbentů odpovídá vazbě Fe^{3+} částic na povrchu (tvorba aktivních míst adsorpce). Vzorek sorbentu připraveného rehydratací po dobu 7 dní vykazoval nejlepší sorpční vlastnosti ve všech sorpčních sériích. Výsledky ukazují vyšší selektivitu Fe-modifikovaných rehydroxylovaných kaolínů u všech oxyanionů mimo As(III) (odstranění As (III) je pouze 60 %). Adsorpční afinita sledovaných oxyanionů u modifikovaných kaolínů po dobu 7 dní klesala v pořadí: $\text{Sb(V)} > \text{As(V)} > \text{Se(IV)} > \text{As(III)}$.

Poděkování:

Výzkum byl proveden v rámci infrastruktury vybudované z podpory Operačního programu Praha – Konkurenceschopnost (CZ.2.16 / 3.1.00 / 24501) a podporován projektem č. 13-24155S (Grantová agentura ČR).

Literatura:

- Bonin D. (2000): *Method of removing arsenic species from an aqueous medium using modified zeolite minerals*. U.S. Patent No. 6,042,731.
- Doušová B., Grygar T., Martaus A., Fuitová L., Koloušek D., Machovič V. (2006): Sorption of As^{V} on aluminosilicates treated with Fe^{II} nanoparticles. *J. Coll. Interface Sci.* **302**, 424–431.
- Lhotka M., Doušová B., Machovič V. (2012): Preparation of modified sorbents from rehydrated clay minerals. *Clay Miner.* **47**, 251–258.
- Rocha J., Klinowski J. (1991): The Rehydration of Metakaoline to Kaoline. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 582–584.

MINERALOGICKO GEOCHEMICKÝ ZÁZNAM SEDIMENTŮ RYBNÍKU MARTIŇÁK (PRAHA)

Martin Šťastný¹⁾, Pavel Hájek²⁾

¹⁾ Geologický ústav AV ČR v.v.i. Rozvojová 269,
165 00 Praha 6

²⁾ Na Konečné 33, Ostrava – Hrabová

Vývoj sedimentů v umělých nádržích ukazuje na změnu prostředí i podmínek životního prostředí v jejich okolí. To znamená, že na vznik sedimentů v sedimentačním prostoru má vliv několik zásadních činitelů. Jedním z nich je geologická a geomorfologická situace, ve které se nádrž nachází. Sedimenty nesou znaky složení různých typů hornin a okolních půd. Z geologického hlediska

leží studovaná oblast ve východní části Barrandienu, a to především na ordovických uloženinách. Střídají se zde různé typy sedimentů svrchního ordoviku (prachovce a jílovité břidlice). Geomorfologicky se lokalita nalézá na rozhraní dvou jednotek s nadmořskou výškou 200–300 m.n.m., a to: Pražské plošiny a Středočeské tabule. Pražská plošina je charakterizována značně složitým terénem hlavně v okolí větších toků, kde se vytvářela údolí. Dalším faktorem ovlivňujícím vlastnosti sedimentů je pozice a charakter přítoků a následný odtok z nádrže.

Rybník Martiňák se nalézá na východním okraji Prahy na přítoku potoka Chvalka. Nedílnou důležitou složkou vlivu na sedimenty je klima a úhrn srážek dané oblasti. S tím souvisí samozřejmě výška hladiny a s ní spjatá činnost živých organismů. A v dnešní době nejvýznamnější sledovaná složka zdroje celkového znečištění způsobená antropogenní činností. V rámci možností byly odebrány vzorky ze dvou profilů, které se nacházely ve dvou kopaných sondách o hloubce cca 60 cm. Každá byla reprezentována 4 až 5 odebranými vzorky.

Postupně byla provedena rtg. difrakční analýza a spektrometrická analýza na mokré cestě.

Rozborem vzorků pomocí analýz byl zjištěn zdrojový materiál, kterým jsou jednak již zmíněné ordovické horniny a jednak blízké křídové horniny nacházející se směrem na východ až severovýchod od Martiňáku.

Dále byl zjištěn zvýšený obsah některých prvků jako např. zinku, manganu, mědi, ale i dalších, který ukazuje na antropogenní vlivy jak historické, tak recentní. V rámci historie bylo archeologicky ověřeno velmi intenzivní osídlení studované oblasti v několika etapách. Nejprve to bylo sídliště z období kultury bylanské (cca 750–500 př.n.l.), dále z doby laténské (500/400 př.n.l.–0) a konečně ze starší doby římské (0–400 n.l.). V těchto dobách, zvláště posledně jmenované, se zdejší obyvatelstvo zabývalo železárenstvím a zpracováním kovů.



Obr. 1: Odkrývání chaty z doby římské (foto ARÚP).
Zdroj :www.arup.cas.cz

Mladší část archeologických nálezů patří zaniklé středověké vesnici Babice, ležící na břehu potoka Chvalky. Její počátky sahají až do 13. století. Zajímavostí je, že některé archeologické nálezy v širším okolí poukazují na upírství.

Recentní znečištění kovy zachycené v sedimentech je nejspíš spjato se stavební činností v okolí sídliště Černý Most.

Sedimenty z území rybníku Martiňák nám tak zanechaly jakousi kroniku lidského působení v této části Prahy. Poukazují na intenzivně osídlenou oblast pražské aglomerace, která se postupně v historickém vývoji stěhuje směrem k Vltavě, aby se po tisíciletích sem zase intenzivně vrátila v podobě nových sídlišť a jejich infrastruktury.

UPTAKE of Ce(III) AND Ce(IV) ON MONTMORILLONITE

Zdeněk Klika¹⁾, Jana Seidlerová²⁾, Marianna Hundáková²⁾, Ivan Kolomazník³⁾ and Marta Valášková²⁾

¹⁾ Department of Chemistry, VŠB – Technical University Ostrava, Czech Republic

²⁾ Nanotechnology Centre, VŠB – Technical University Ostrava, Czech Republic

³⁾ Department of Mathematics, VŠB – Technical University Ostrava, Czech Republic

Key words:

adsorption/desorption, Ce(III) and Ce(IV), ion exchange, leaching, mechanism of uptake, montmorillonite

Mechanism of cerium uptake on montmorillonite (Mt) is up to now very little known even if Ce containing nanoparticles are material with various practical use. Montmorillonites have mostly a higher cation exchange capacity compared to some other adsorbents and therefore they seem to be very suitable as sorbent for cerium uptake. Moreover Ce(III) doped on montmorillonite can replace existing ointments in burn injury, has good antibacterial properties and Ce(IV) induce in clays high permanent porosity and stability at high temperatures, a relatively high surface area and a high volume of micropores. This contribution presents mechanism of Ce(III) and Ce(IV) uptake on montmorillonite in neutral and acid aqueous solutions. The results can be summarized as follows: a) depending on the aging of montmorillonite (Mt) in acid aqueous solutions the alkali, alkaline earth metals, Al and Si are leached and CEC decreased; b) uptake of Ce(III) on Mt at pH 6 is a typical ion exchange, at pH 2 accompanied by acid leaching of Mt; c) determined selectivity constant K of ion-exchange reaction is $15.21 \text{ (L/mmol}^{k-1}\text{)}$; ion exchange of Ce(IV) with Mt at pH 2 and pH 6 is accompanied by Ce(IV) precipitation and formation of non-extractable cerium; d) Cerium precipitate was identified as $\text{CeO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

INTERKALACE LÉČIVA PRAVASTATINU DO LDH – STUDOVÁNO POMOCÍ METOD MOLEKULÁRNÍCH SIMULACÍ

Milan Pšenička*, Miroslav Pospíšil

Univerzita Karlova v Praze, Matematicko-fyzikální fakulta, Ke Karlovu 3, 121 16 Praha 2, CZ
(*milan.psenicka@matfyz.cz)

Vzhledem k neustále zvyšující se poptávce po nových multifunkčních nanomateriálech vhodných pro použití ve zdravotnictví, je nutné kombinovat znalosti z oblasti medicíny a nové přístupy k přípravě materiálů s požadovanými fyzikálními a chemickými vlastnostmi. Jedním typem těchto materiálů jsou podvojně vrstevnaté hydroxidy (LDH), které vykazují biokompatibilní vlastnosti, což jim umožňuje být vhodnými nanonosiči syntetických, nebo přírodních biologicky aktivních organických sloučenin. Bylo zjištěno, že LDH jsou schopny zvýšit chemickou stabilitu interkalovaného materiálu a umožňují jeho následné pomalé uvolňování v organismu, nebo mohou případně omezit, či odstranit nežádoucí vedlejší účinky. Prezentovány byly $\text{Mg}_2\text{Al}/\text{Zn}_2\text{Al}$ -LDH interkalované pravastatinem studované pomocí metod molekulární mechaniky a klasické molekulární dynamiky.

Statiny jsou léky používané pro snížení LDL cholesterolu v krevním oběhu a k prevenci kardiovaskulárních chorob. Toto léčivo obsahuje 3-hydroxy-methylglutaryl-koenzym A reduktázu, která zpomaluje biosyntézu cholesterolu. Několik studií ukázalo také prospěšnost léčby statiny při léčbě kardiovaskulárních onemocnění. Toto je spojeno s jejich protizánětlivými účinky, které otevírají nové možnosti pro použití statinů také v léčbě chronických onemocnění, jako je např. Parkinsonova, nebo Alzheimerova choroba. Z tohoto důvodu jsou LDH interkalované pravastatinem velmi atraktivními systémy pro farmaceutický průmysl.

Interkalace pravastatinu do LDH byla provedena v (Cunha et al., 2012; Panda et al., 2009) metodou koprecipitace. Experimentálně získaná data z těchto dvou studií se mírně liší, především v zjištění uspořádání aniontů pravastatinu v mezivrstvi LDH. Stejně tak údaje vypočtené pomocí DFT metod odpovídajícím způsobem nekorespondují s experimentálními výsledky. Vzhledem k velikosti systému jsou ab-initio a DFT výpočty časově neefektivní. Naproti tomu efektivita metod molekulárních simulací je pro řešení takto velkých systémů mnohem vyšší.

Na základě experimentálně získaných výsledků (Cunha et al., 2012; Panda et al., 2009) jsme vytvořili výpočetní strategii a počáteční modely pro modelování požadovaných struktur. Geometrie interkalovaných LDH byla optimalizována pomocí Materials Studio 2 modelovacího prostředí. Následně byl porovnán vypočtený RTG difraktogram s experimentálně získaným. Na základě tohoto porovnání bylo potvrzeno dvojvrstevné uspořádání aniontů pravastatinu v mezivrstvi LDH. Dále byly pomocí molekulární dynamiky studovány MSD jednotlivých fragmentů mezivrstevného prostoru LDH a na jejich základě

byly stanoveny difúzní koeficienty aniontů pravastatinu, které poskytují zásadní informace pro popis řízeného uvolňování léčiva v organismu.

Literatura:

- Cunha, V., Petersen, P., Goncalves, M., Petrilli, H., Taviot-Gueho, Ch., Leroux, F., Temperini, M., Constantino, V. (2012): Structural, Spectroscopic (NMR, IR, and Raman), and DFT Investigation of the Self-Assembled Nanostructure of Pravastatin-LDH (Layered Double Hydroxides) Systems, *Chem. Mater.*, vol. **24**, p. 1415–1425.
- Panda, H. S., Srivastava, R., Bahadur, D (2009): In-vitro release kinetics and stability of anticardiovascular drugs-intercalated layered double hydroxide nanohybrids, *J. Phys. Chem. B*, vol. **113**, p. 15090–15100.

MOLEKULÁRNÍ SIMULACE DERIVÁTŮ ZIRKONIA OBSAHUJÍCÍCH SULFOFENYLFOSFONÁTY (MOLECULAR SIMULATIONS OF ZR DERIVATIVES CONTAINING SULFOPHENYLPHOSPHONATES)

Jakub Škoda^{1*)}, Miroslav Pospíšil¹⁾

¹⁾ Univerzita Karlova v Praze, Matematicko-fyzikální fakulta, Katedra chemické fyziky a optiky, Ke Karlovu 3, 121 16, Praha 2, Česká republika
(*kuba.skoda@gmail.com)

Studiu fosfátů a fosfonátů zirkonia bylo v posledních letech věnováno mnoho úsilí kvůli jejich potenciálu pro uplatnění v mnoha oborech chemie materiálů, jako je fotochemie, molekulární a chirální rozpoznávání, biotechnologie či katalýza. Struktura čistého fosfonátu zirkonia byla objasněna již v roce 1960, v poslední době je však do jeho mezivrstev vkládáno množství různých sloučenin pro dosažení žádoucích vlastností výsledné struktury. Obecně platí, že fosfáty zirkonia jsou nerozpustné a špatně krystalizovatelné. Z tohoto důvodu je obtížné odvodit jejich strukturální charakteristiky. Na druhé straně nám současný pokrok ve vývoji numerických metod pro počítačovou analýzu a metod molekulárních simulací umožňuje efektivně řešit tyto velké struktury v reálném čase.

Na základě předchozích studií byly analyzovány (Clearfield, Demadis, 2012; Čapková et al., 1998) struktury derivátů fosfonátu zirkonia se sulfofenylovými skupinami. Přítomnost silně kyselých skupin SO_3H má zde za následek, že tyto sloučeniny fungují jako dobré protonové vodiče. Optimalizované konformace struktur s minimálními energiemi byly získány v modelovacím prostředí Materials Studio. Rentgenové difraktogramy konečných struktur s nejnižší potenciální energií byly vypočteny a porovnány s experimentálními daty s cílem dosažení co nejlepší shody. Prezentovány jsou výsledné optimalizované struktury vrstev fosfonátů zirkonia obsahující molekuly sulfofenylů.

Poděkování:

Tato práce byla podpořena projektem GAČR (projekt č. 14-13368S).

Literatura:

- Clearfield A.; Demadis K. (2012): Metal Phosphonate Chemistry, RSC Publishing, Cambridge, UK.
- Čapková P.; Beneš L.; Melánová K.; Schenk H. (1998): Structure Analysis of Intercalated Zirconium Phosphate Using Molecular Simulation. *J. Appl. Cryst.*, **31**, 845-850

JARNÍ SEMINÁŘ

Česká společnost pro výzkum a využití jílů pořádá opět ve spolupráci s katedrou chemické fyziky a optiky Matematicko-fyzikální fakulty UK jarní seminář, který se uskuteční dne 12.5.2016 v 10,45 hod. na MFF UK, Ke Karlovu 3, 121 16 Praha 2 v posluchárně M2 budovy MFF UK.

Program semináře:

- 1) Dimitrios Papoulis (University of Patras, Greece):**
Clay-based nanocomposites possibilities and limitations
- 2) Konstantinos Nikolakopoulos (University of Patras, Greece):**
Unmanned aerial vehicles for geological and geoarcheological applications

KNIHY A ČASOPISY

Tournassat Ch., Steefel C. I., Bourg I. C. and Bergaya F. (eds.) (2015): **Natural and Engineered Clay Barriers**, Volume 6, 432 stran, Elsevier, ISBN: 978-0-08-100027-4.

Na podzim 2015 vyšel další svazek série *Developments in Clay Science*. Celá série si klade za cíl zmapovat podrobné informace o všech aspektech výzkumu jílů. Téma zahrnují celou škálu oborů od geologie sedimentů, mineralogie, krystalografie, geochemie, chemie, fyziky a koloidní vědy po aplikaci jílů v keramice a využití ve všech odvětvích průmyslu, geotechniky, zemědělství a životního prostředí. Nový svazek se tentokrát věnuje přírodním a inženýrským jílovým bariérám.

Tento svazek vznikl jako sborník příspěvků pod editorským vedením Tournassata Ch., Steefela C. I., Bourga I. C. a Bergaya F. Na následujících řádcích najdete seznam jednotlivých kapitol (částí):

Chapter 1 – **Surface Properties of Clay Minerals**
Ch. Tournassat, I. C. Bourg, C. I. Steefel, F. Bergaya

Chapter 2 – Adsorption of Inorganic and Organic Solutes by Clay Minerals

M. Borisover, J. A. Davis

Chapter 3 – Chemical Conditions in Clay-Rocks

Ch. Tournassat, A. Vinsot, E. C. Gaucher, S. Altmann

Chapter 4 – Dissolution Kinetics of Clay Minerals

J. Cama, J. Ganor

Chapter 5 – Stability of Clay Barriers Under Chemical Perturbations

O. Bildstein, F. Claret

Chapter 6 – Self-Diffusion of Water and Ions in Clay Barriers

I. C. Bourg, Ch. Tournassat

Chapter 7 – Gas Transfer Through Clay Barriers

Amann-Hildenbrand, B.M. Krooss, J. Harrington, R. Cuss, C. Davy, F. Skoczylas, E. Jacops, N. Maes

Chapter 8 – Semipermeable Membrane Properties and Chemomechanical Coupling in Clay Barriers

J. Gonçalves, P. M. Adler, P. Cosenza, A. Pazdniakou, G. de Marsily

Chapter 9 – Coupled Thermo-Hydro-Mechanical Behavior of Natural and Engineered Clay Barriers

J. Rutqvist

Chapter 10 – Transport Properties through Partially Saturated Charged Membranes and Geophysical Approaches

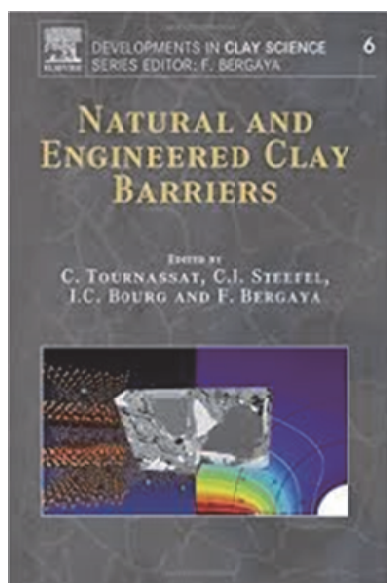
Al.Revil

Chapter 11 – Upscaling Strategies for Modeling Clay-Rock Properties

V. Marry, B. Rotenberg

Summary and Perspective

Ch. Tournassat, C. I. Steefel, I. C. Bourg, F. Bergaya



Jíly se používají jako bariéry pro izolaci skládek a kontaminovaných lokalit. V práci jsou představeny jako dlouhodobá paměťová média pro ukládání nebezpečných materiálů a radioaktivních odpadů, dále jako těsnění v případě geologického ukládání CO₂ nebo skladování energie. Vlastnosti jílu podstatně ovlivňují integritu, účinnost a bezpečnost těchto aplikací.

Je dán jasný pohled na základní vlastnosti přírodních a inženýrských jílových bariér a na to, jak tyto vlastnosti ovlivňují jejich inženýrské aplikace. Jednotlivé kapitoly se zaměřují na různé vlastnosti, jako jsou např. hydraulická propustnost, molekulární difúze, vlastnosti polopropustné membrány, geochemická reaktivita, adsorpce, rozpouštění. Jsou studovány i mechanické vlastnosti jílových bariér a jak jsou ovlivněny jevy, které se vyskytují na rozhraní jíl – voda.

Martin Šťastný

AKTUALITY

2016

26th Goldschmidt Conference

26. června – 1. července 2016
Yokohama, Japonsko

53. výroční konference Clay Mineral Society

červen 2016(?),
Georgia, USA

8. středoevropská jílová konference (MECC2016)

4.–8. července 2016
Košice, Slovensko

EUROSOIL

17.–22. července
Istanbul, Turecko
www.eurosoil2016istanbul.org

6th International Congress on Ceramics (ICC6)

21.–25. srpna 2016
Drážďany, Německo

35. mezinárodní geologický kongres

27. srpna – 4. září 2016
Kapské město, Jihoafrická republika

VI. International Workshop on layered materials

5.–9. září 2016
Kutná Hora, Česká republika

Pedologické dni 2016

7.–9. září
Dudince, Slovensko

5th Mediterranean Clay Meeting (MCM2016)

25.–29. září 2016
Çeşme u İzmiru, Turecko
Kontakt: www.mcm2016.org

Water-Rock-Interaction Symposium WRI-15

16.–21. října, 2016
Evora, Portugalsko

The 3rd Asian Clay Conference 2016

18.–20. listopadu 2016

Guangzhou, Čína

2017

7th International DTTG Workshop

Greifswald, Německo

54. výroční konference Clay Mineral Society

květen 2017 (?)

Alberta, Kanada

International Clay Conference (ICC2017)

17.–21. července 2017

Granada, Španělsko

Kontakt: www.16icc.org

7th International Meeting: Clays in Natural and Engineered Barriers for Radioactive Waste Confinement,

23.–26. září 2017

Davos, Švýcarsko

2018

9. středoevropská jílová konference (MECC2018)

21st World Congress of Soil Science (WCSS)

12.–17. Července

Rio de Janeiro, Brazílie

2019

8th International DTTG Workshop

Greifswald, Německo

EUROCLAY19

1.–5. července 2019

Paříž, Francie

Vydává:

Česká společnost pro výzkum a využití jílu

V Holešovičkách 41

182 09 Praha 8 - Libeň

tel.: 266 009 490, 233 087 233

Registrační číslo: MK ČR E 17129

Editor:

RNDr. Martin Šťastný, CSc. (Geologický ústav
AV ČR, v.v.i.)

e-mail: stastny@gli.cas.cz, stastny.cm@seznam.cz

Členové redakční rady:

prof. RNDr. Jiří Konta, DrSc. (důchodce)

RNDr. Miroslav Pospíšil, Ph.D. (Matematicko-
fyzikální fakulta UK)

Mgr. Jana Schweigstillová, Ph.D. (Ústav struktury
a mechaniky hornin AV ČR, v.v.i.)

prof. Ing. Petr Praus, Ph.D. (Technická univerzita –
VŠB Ostrava)

Technický redaktor:

RNDr. Martin Šťastný, CSc.

Vychází: 2.5.2016

Tištěná verze: ISSN 1802-2480

Internetová .pdf verze: ISSN: 1802-2499