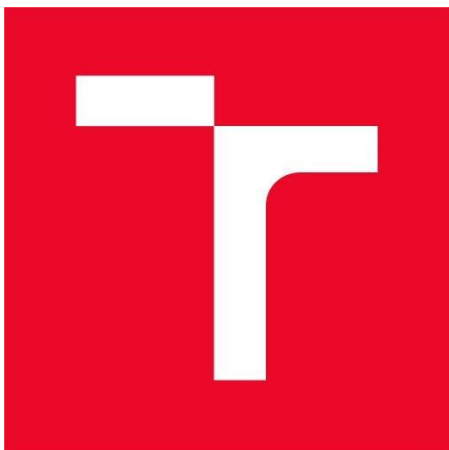




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

PŘÍPRAVA TOBERMORITU

PREPARATION OF TOBERMORITE

DIZERTAČNÍ PRÁCE

DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ing. Lucie Dlabajová

ŠKOLITEL

SUPERVISOR

prof. Ing. Petr Ptáček, Ph.D.

BRNO 2020

Zadání dizertační práce

Ústav: Ústav chemie materiálů Akademický rok: 2019/20
Studentka: **Ing. Lucie Dlabajová**
Studijní program: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **prof. Ing. Petr Ptáček, Ph.D.**

Název dizertační práce:

Příprava tobermoritu

Zadání dizertační práce:

- 1) Literární rešerše zaměřená na základní popis C–S–H fází a na možnosti laboratorní syntézy tobermoritu.
- 2) Analýza složení vstupních surovin.
- 3) Studium vlivu množství vody ve směsi a délky hydrotermální reakce při využití různých zdrojů SiO₂ na výsledné fázové složení připravených vzorků.
- 4) Studium vlivu mechanochemické předúpravy výchozí směsi na výsledné produkty hydrotermální reakce.
- 5) Diskuze získaných výsledků, sepsání dizertační práce.

Termín odevzdání dizertační práce: 31.7.2020:

Ing. Lucie Dlabajová
student(ka)

prof. Ing. Petr Ptáček, Ph.D.
vedoucí práce

doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.9.2019

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Dizertační práce je zaměřena na studium reakcí probíhajících v komplexním systému $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$, přičemž je cílena na syntézu tobermoritu. Plně krystalický může tobermorit vznikat pouze v hydrotermálních podmínkách, přičemž průběh reakce je ovlivněn celou řadou faktorů. Na reaktivitu studovaného systému má nejvýraznější vliv charakter křemičitého zdroje, který je nejméně rozpustnou složkou. Ke studiu byly vybrány různé křemičité suroviny lišící se krystalinitou, distribucí velikostí částic, specifickým měrným povrchem a čistotou. Při použití všech studovaných křemičitých surovin se projevil jako podstatný vliv množství přidané vody (v/p poměr) a také délka hydrotermální reakce. V neposlední řadě byl sledován vliv mechanochemické předúpravy výchozí směsi na výsledné fázové složení vzorku.

Dosažené výsledky ukazují, že rychlost tvorby a výsledná čistota tobermoritu je nejvýrazněji ovlivněna krystalinitou křemičité vstupní suroviny, kdy při použití krystalického zdroje vznikají kratší křemičité řetězce, které se snadněji poskládají do struktury tobermoritu. Použití amorfních křemičitých zdrojů i mechanochemická předúprava vstupních surovin celkově prodlužuje potřebnou délku hydrotermální reakce a vede k vytvoření směsi tobermoritu a dalších krystalických i semikrystalických C-S-H fází.

ABSTRACT

This doctoral thesis is focused on the study of reactions in the $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ complex system, primarily to the synthesis of crystalline tobermorite. Hydrothermal conditions are necessary for the formation of crystalline tobermorite, whereas the course of the reaction is influenced by several factors. The main studied factor was the choice of the silica sources differing in means of solubility, crystallinity, particle size distribution, specific surface area, and purity. The water-to-solid ratio turned to be also an important factor as the length of the hydrothermal reaction. The influence of the mechanochemical pretreatment of starting materials to the final phase composition of samples was studied as well.

The obtained results show that the crystallinity of the silica source is the main factor influencing the reaction rate and the purity of the synthesized tobermorite. While using the crystalline silica source the shorter silicate chains are formed and the formation of tobermorite structure is easier. Using the amorphous silica sources and the mechanochemical pretreatment of starting materials prolong the hydrothermal reaction. The prepared samples are always the mixture of crystalline or semicrystalline calcium hydrosilicates instead of the phase pure tobermorite.

KLÍČOVÁ SLOVA

Tobermorit, C-S-H fáze, křemičité suroviny, hydrotermální reakce, sol-gel syntéza, mechanochemická aktivace

KEYWORDS

Tobermorite, C-S-H phases, silicate sources, hydrothermal reaction, sol-gel synthesis, mechanochemical activation

DLABAJOVÁ, Lucie. Příprava tobermoritu. Brno, 2020. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/128487>. Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Petr Ptáček.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem disertační práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Disertační práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího disertační práce a děkana FCH VUT.

.....

podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Ráda bych poděkovala vedoucímu mé dizertační práce prof. Ing. Petru Ptáčkovi Ph.D. za odborné rady a pomoc při vypracování této práce, školiteli specialistovi doc. Ing. Tomáši Opravilovi Ph.D. za inspiraci a praktické připomínky a školitelce specialiste Ing. Evě Bartoničkové Ph.D. za trpělivost a především za ochotu při řešení všech odborných problémů. Dále bych ráda poděkovala Ing. Jiřímu Švecovi Ph.D. za odbornou pomoc při měření TG-DTA a Ing. Jakubovi Palovčíkovi a doc. Ing. Fratiškovi Šoukalovi Ph.D. za odbornou pomoc při měření SEM. V neposlední řadě děkuji také Ing. Jiřímu Másilkovi Ph.D. za ochotu podělit se se svými zkušenostmi s XRD měřením. Děkuji i dalším spolupracovníkům z výzkumné skupiny Anorganické materiály na Centru materiálového výzkumu, za jejich rady, připomínky a vytvoření přátelské atmosféry napomáhající k vytvoření této práce. Velké díky patří mému manželovi a celé mé rodině za podporu, v mnohých chvílích i velkou trpělivost a tolik potřebné povzbuzení v průběhu celého studia.

OBSAH

OBSAH	5
1 ÚVOD	7
2 CÍLE PRÁCE	8
3 TEORETICKÁ ČÁST	9
3.1 Vápenaté hydrosilikáty	9
3.1.1 Skupina wollastonitu	10
3.1.2 Skupina jennitu	12
3.1.3 Skupina gyrolitu	12
3.1.4 Skupina γ -C ₂ S	14
3.1.5 Ostatní vápenaté hydrosilikáty	14
3.2 Skupina tobermoritu	15
3.2.1 14 Å tobermorit	17
3.2.2 11 Å tobermorit	18
3.2.3 9 Å tobermorit	19
3.2.4 Substituovaný tobermorit	19
3.3 Karbonatace vápenatých hydrosilikátů	21
3.4 Metody přípravy tobermoritu	22
3.4.1 Vstupní suroviny.....	24
3.4.2 Hydrotermální reakce	28
3.4.3 Sol-gel syntéza prekurzorů pro hydrotermální syntézu	31
3.4.4 Mechanochemická syntéza prekurzorů pro hydrotermální syntézu	34
3.5 Souhrn poznatků z literární rešerše	36
4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	37
4.1 Přehled vstupních surovin a jejich charakterizace	37
4.1.1 Sol-gel prekurzory	40
4.1.2 Mechanochemická předúprava vstupních surovin	44
4.2 Hydrotermální syntéza	46
4.3 Instrumentální metody	48
4.3.1 Rentgenová difrakční analýza	48
4.3.2 Termogravimetrická a diferenční termická analýza	49
4.3.3 Skenovací elektronová mikroskopie	49
4.3.4 Ramanova spektroskopie	49
4.3.5 BET analýza	50
4.3.6 Laserový analyzátor velikosti částic	50
5 VÝSLEDKY A JEJICH DISKUZE	51
5.1 Speciálně umletý křemičitý písek (SUK)	51
5.2 Křemičitá moučka Dorsilit	61
5.3 Mikrosilika Grace Davison	69
5.4 Si _x O _y OH _z prekurzor	77

5.5	$\text{Ca}_v\text{Si}_x\text{O}_y\text{OH}_z$ prekurzor	85
5.6	Vliv použitého křemičitého zdroje	92
5.7	Dvoustupňová syntéza – mechanochemická předúprava	104
5.7.1	První krok – mechanochemická předúprava vstupních surovin	105
5.7.2	Druhý krok – hydrotermální syntéza	110
5.7.3	Shrnutí	116
6	ZÁVĚR	120
7	POUŽITÉ ZDROJE	123
8	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	139
9	PUBLIKAČNÍ A VĚDECKÁ ČINNOST AUTORA	140
10	PŘÍLOHY	143

1 ÚVOD

Tobermorit je minerál patřící do skupiny vápenatých hydrosilikátů, minerálů krystalizujících ze systému $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$. Krystalická struktura těchto minerálů vzniká pouze za zvýšených teplot a tlaků v takzvaných hydrotermálních podmínkách. Minerály mohou vznikat v různé čistotě v přírodě nebo je možné je připravit průmyslově či laboratorně za řízené teploty a tlaku. Tobermorit je bezesporu jedním z nejvíce prozkoumaných minerálů této skupiny, přičemž i po více jak 100 letech není proces jeho vzniku a ani samotná struktura zdaleka zcela objasněna. V přírodě se tobermorit vyskytuje ve směsi s dalšími minerály, jako jsou například gyrolit, xonotlit a afwillit, a je proto obtížné jej přesně popsat. Jako řešení se tedy jeví jeho příprava v autoklávu za laboratorních podmínek, kdy můžeme vycházet z čistých látek a definovaných podmínek.

Prozatím nejdůležitějším průmyslovým využitím tobermoritu je jeho funkce nositele pevnosti v průmyslově vyráběném autoklávovaném pórobetonu. Autoklávovaný pórobeton je lehčený materiál s objemovou hmotností nižší než $1000 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, který je díky výborným tepelně izolačním vlastnostem, dobré opracovatelnosti a snadné manipulaci, stále žádanějším stavebním materiálem. Těchto vlastností je dosaženo vytvořením vysoce porézní struktury, přičemž vysoké pevnosti jsou zaručeny právě přítomností tobermoritu vznikajícího při procesu výroby.

Vedle velmi dobrých mechanických vlastností má minerál tobermorit celou řadu dalších zajímavých vlastností. Díky své vrstevnaté struktuře je schopen do mezivrstevních pozic velmi dobře vázat vyměnitelné kationty (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} ,...). V případě substituce křemičitanového řetězce, například hliníkem či železem společně s ionty sodíku či draslíku vázaných v mezivrstevních pozicích, je tato schopnost iontovýměny ještě zesílena. Takto substituovaný tobermorit lze poté využít pro stabilizaci iontů těžkých kovů nebo pro fixaci toxických či radioaktivních látek.

Nelze také zapomínat na blízkost struktury tobermoritu s C-S-H gelem, produktem hydratace Portlandského cementu. Díky této podobnosti se využívá jak tobermoritu, tak i některých dalších vápenatých hydrosilikátů, k sestavování modelů struktur C-S-H gelů, vznikajících nejenom při hydrataci Portlandského cementu, ale i při alkalické aktivaci strusek, popílků a jílu.

2 CÍLE PRÁCE

Primárním cílem této práce je popsat vliv různých faktorů na laboratorní syntézu 11 Å tobermoritu v hydrotermálních podmínkách. Pro studium přípravy byly jako konstantní výchozí parametry zvoleny hydrotermální podmínky osvědčené již z předchozích prací (bakalářská [1], diplomová [2]), a to teplota 180 °C a autogenní tlak.

Stěžejním studovaným parametrem jsou různé typy vstupních surovin. Jako zdroje Si^{4+} iontů byly testovány různé typy surovin (komerčně dostupné a laboratorně připravené) významně se lišící velikostí částic a krystalinitou. Pro všechny reakční směsi byl zvolen stejný C/S poměr, tedy molární poměr obsaženého oxidu vápenatého k oxidu křemičitému (CaO/SiO_2), vyplývající ze základní struktury 11 Å tobermoritu, který je roven 0,83. Jako zdroj Ca^{2+} iontů byl používán kalcinovaný vápenec (Vitošov). Další reakční surovinou je voda, a proto byl studován vliv jejího množství dodaného do systému na výsledné fázové složení připravených produktů. Z destilované vody byl povařením odstraněn vázaný CO_2 . Současně byl sledován vliv délky hydrotermální reakce, který je dalším důležitým parametrem ovlivňujícím fázové složení výsledného produktu.

Dalším sledovaným parametrem je předúprava vstupních surovin. Byl studován vliv mechanochemické aktivace výchozích surovin před samotnou hydrotermální reakcí na tvorbu 11 Å tobermoritu. Všechny suché vstupní suroviny byly společně s vodou pomlety, vysušeny a následně autoklávovány. Fázové složení vzorků před i po hydrotermální reakci bylo stanoveno pomocí rentgenové difrakční analýzy.

Všechny syntézy byly prováděny v laboratorních autoklávech, ve kterých je tlak závislý na teplotě uvnitř autoklávu a množství vody v systému. Fázové složení připravených vzorků bylo stanovováno primárně rentgenovou difrakční analýzou, která byla doplněna termickou analýzou. Jako doplňková analýza struktury připravených vzorků byla využita Ramanova mikroskopie. Morfologie vybraných produktů byla sledována skenovacím elektronovým mikroskopem.

Cíle práce lze v bodech vyjádřit následovně:

- 1) Literární rešerše zaměřená na základní popis C–S–H fází a na možnosti laboratorní syntézy tobermoritu.
- 2) Analýza složení vstupních surovin.
- 3) Studium vlivu množství vody ve směsi a délky hydrotermální reakce při využití různých zdrojů SiO_2 na výsledné fázové složení připravených vzorků.
- 4) Studium vlivu mechanochemické předúpravy výchozí směsi na výsledné produkty hydrotermální reakce.
- 5) Diskuze získaných výsledků, sepsání disertační práce.

3 TEORETICKÁ ČÁST

V této kapitole je uveden souhrn dosavadních poznatků o krystalických vápenatých hydrosilikátech, přičemž hlavní pozornost je zaměřena na minerál tobermorit. Následující podkapitoly se zabývají nejen vznikem, strukturou a složením tohoto minerálu, ale také možnostmi laboratorní přípravy syntetické fáze odpovídající svou strukturou přírodnímu tobermoritu.

3.1 Vápenaté hydrosilikáty

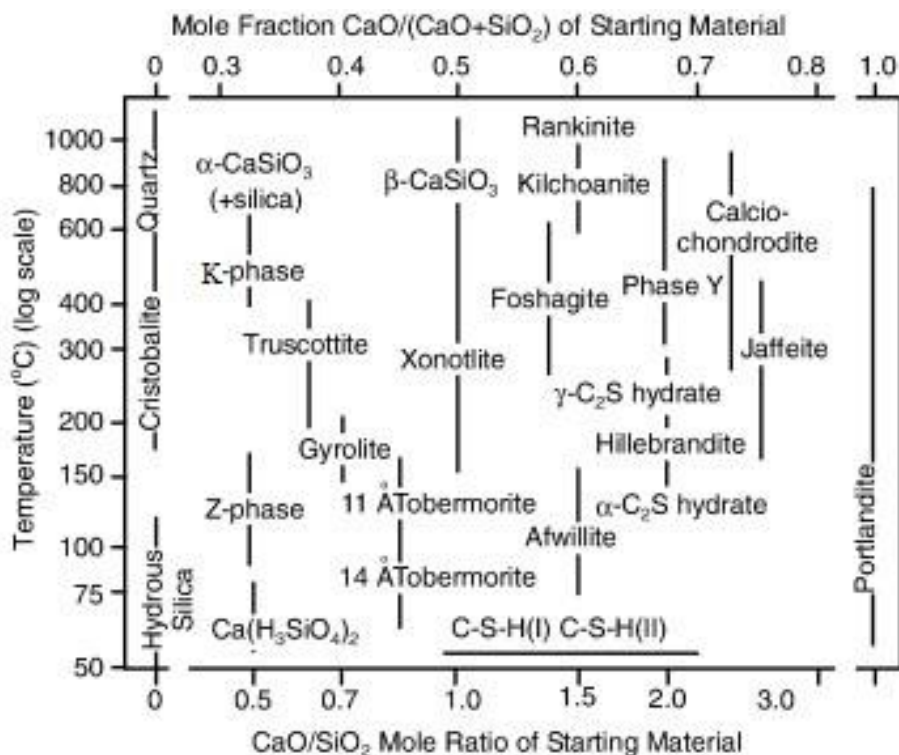
Vápenaté hydrosilikáty jsou fáze krystalizující ze soustavy $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$. V tomto systému vzniká zhruba třicet stabilních krystalických fází lišících se hodnotou C/S poměru, který se pohybuje přibližně v rozmezí 0,5–3,0 [3; 4]. Většina těchto minerálů se ve směsi s jinými minerály vyskytuje volně v přírodě, kde vznikly jako produkty dlouhých hydrotermálních přeměn nebo nízkoteplotními alteracemi vápenato-silikátových hornin.

Čisté C–S–H fáze vznikají obecně při reakci křemičité složky s hydroxidem vápenatým nebo při hydrataci Portlandského cementu. Při hydrataci cementu vznikají amorfni až semikrystalické fáze velmi strukturně podobné krystalickým C–S–H fázím, a to především minerálům tobermoritu a jennitu [5]. Díky této strukturní podobnosti a téměř amorfni struktuře se začaly hydratační produkty cementu obecně označovat jako C–S–H gel. Význam těchto sloučenin pro stavební pojiva velmi přispěl k intenzivnímu studiu kinetiky vzniku a struktury jednotlivých krystalických vápenatých hydrosilikátů. Na základě znalostí struktury krystalických C–S–H fází vznikla řada strukturních modelů popisujících nanostrukturu C–S–H gelu. Tyto modely přehledně shrnul a popsal Richardson [6], novější poznatky poté shrnula Papatzani a kol. [7].

Většina krystalických vápenatých hydrosilikátů lze připravit pouze za hydrotermálních podmínek, tedy v uzavřeném vodním systému za zvýšené teploty (více jak 100 °C) a zvýšeného tlaku. Velký vliv na strukturu výsledného produktu má jak teplota a tlak reakce tak i C/S poměr. Oblasti stability jednotlivých krystalických C–S–H fází jsou prezentovány na obrázku 1. Z diagramu je patrné, že existuje řada možných fází vznikajících při podobných podmínkách, díky čemuž je sledování vzniku i stability jednotlivých fází obtížné. Brandstetr a Šauman [8] uvádí dva hlavní důvody nesnadnosti tohoto úkolu:

- 1) Dosažení reakční rovnováhy je velmi nesnadné, lze ji dosáhnout při zvýšených teplotách 100–200 °C nebo při velmi dlouhých reakcích (řádově měsíce).
- 2) Velikost vzniklých krystalů je velmi malá (menší než 20–40 μm) a nelze tedy určit strukturu pomocí rentgenové difrakce na monokrystalu.

Základní stavební jednotkou všech C–S–H fází je křemičitanový tetraedr SiO_4^{4-} spojený do vrstevnatých struktur. Záporný náboj vytvořený na křemičitých řetězcích je poté kompenzován přítomností vyměnitelných kationtů v mezivrstvách, především kationtem vápníku. Na základě jejich vnitřního uspořádání lze krystalické vápenaté hydrosilikáty rozdělit do pěti základních skupin. Jelikož při syntéze tobermoritu mohou vznikat díky komplexnosti C–S–H systému i další jiné minerály z této skupiny, budou se další podkapitoly zabývat obecnou charakteristikou těchto fází a jejich zařazením do vhodných strukturních skupin. Skupinou tobermoritu se bude podrobněji zabývat následující kapitola. [6; 9; 10]



Obrázek 1

Systém $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ fází v rozmezí teplot 50–1000 °C, převzato z [11] a upraveno dle [12]

3.1.1 Skupina wollastonitu

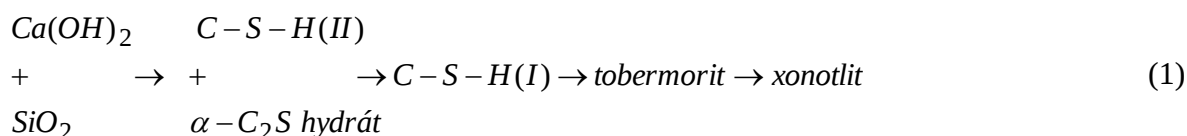
Do této skupiny patří minerály strukturně podobné hlavnímu zástupci skupiny, wollastonitu. Tento minerál je jako jediný ze zástupců vápenatých hydrosilikátů bezvodý, jedná se inosilikát ze skupiny pyroxenoidů. Jeho vzorec lze zapsat jako CaSiO_3 a za normálního tlaku existují dvě základní polymorfní modifikace. První modifikace, β -wollastonit, je složena z křemičitanových tetraedrů SiO_4^{4-} , které se opakují vždy po třech jednotkách a dohromady tvoří nekonečně dlouhý řetězec. Tato strukturní jednotka tří opakujících se křemičitanových tetraedrů je nazývána „dreierketten“ a využívá se k popisu struktury C–S–H fází. Při 1125 °C přechází nízkoteplotní β modifikace na vysokoteplotní modifikaci α -wollastonit (pseudowollastonit či cyklowollastonit). α -wollastonit má strukturu složenou z izolovaných kruhů tvořených vždy třemi Si_3O_9 skupinami [8; 13].

Důležitější polymorfní modifikací pro cementářskou chemii je nízkoteplotní β -wollastonit, který vzniká z krystalických i amorfních C–S–H fází o vhodném C/S poměru. Teplota přeměny je ovlivněna především C/S poměrem C–S–H fáze a dochází k ní při teplotách nad 800 °C (viz obrázek 1) [14]. β -wollastonit krystalizuje v triklinické strukturní mřížce a vytváří vláknité nebo prizmatické krystaly. Jeho oblast využití je široká, od užité keramiky (výroba glazur,...) až po speciální biomedicínské či elektroizolační aplikace [15; 16].

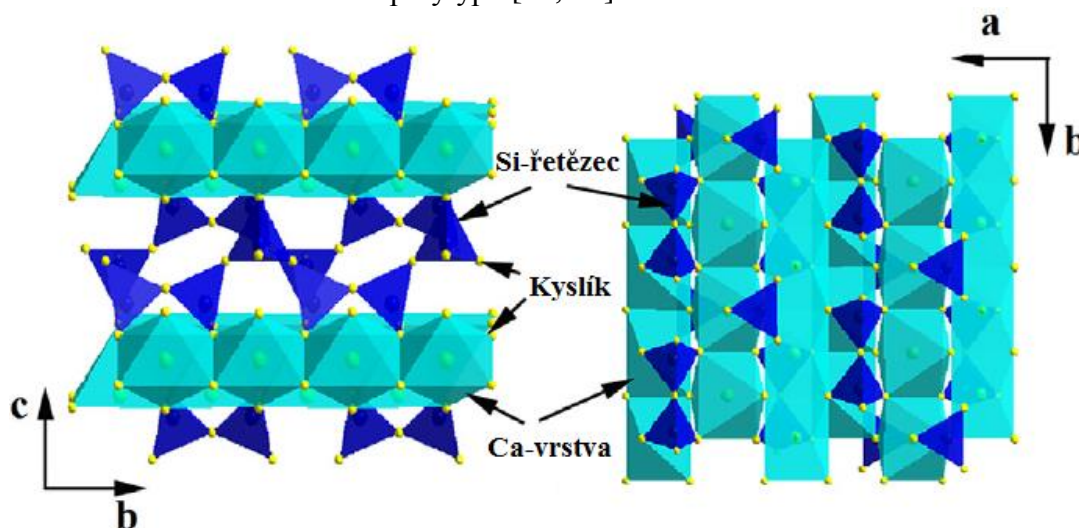
Velmi významným zástupcem této skupiny je minerál xonotlit, inosilikát ze skupiny amfibolů, jehož složení lze zapsat jako $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$ a krystalizuje v monoklinické mřížce. Svůj název získal podle lokality, kde byl poprvé objeven, Tetela de Xonotla v Mexiku. V přírodě se vyskytuje společně s dalšími na vápník chudými vápenatými hydrosilikáty, jako je wollastonit a tobermorit. Jedná se o technicky velmi zajímavý materiál, jehož vlastností je využíváno v přípravě lehkých tepelně izolačních materiálů, využívá se také jako plnivo zvyšující pevnost v ohybu u cementových materiálů nebo jako retardant hoření v termoplastech

[3; 17]. Je stabilní do zhruba 800 °C, kdy dochází k jeho dehydroxylaci a přeměně na β -wollastonit [14].

V přírodě se vyskytuje v poměrně malém množství. Synteticky jej lze připravit hydrotermálně z vhodných výchozích látek obsahujících reaktivní oxid vápenatý a oxid křemičitý v C/S poměru pohybujícím se okolo 1. Lze jej také připravit řízenou hydratací C–S–H gelu za hydrotermálních podmínek. Na strukturu a čistotu má vliv mnoho faktorů, které byly studovány řadou autorů [18; 19]. Obecně lze říci, že syntéza probíhá pravděpodobně přes C–S–H (II) fázi, následně přes fázi C–S–H (I), a to při teplotách v rozmezí 160–390 °C. Kalousek a spol. [20] navrhli jako další meziprodukt tobermorit, ze kterého by měl topotakticky vznikat xonotlit. Vznik tobermoritu jako meziproduktu vznikajícího při syntéze xonotlitu (viz obrázek 1) experimentálně potvrdili i Shaw a kol. [21]. Obecně lze tedy vznik xonotlitu schematicky zapsat takto [22]:



Strukturu xonotlitu poprvé navrhli Mamedov a Belov [23] v roce 1955. Struktura se skládá ze základní vrstvy tvořené vápníkem usazeným v oktaedrických pozicích, na kterou se podélně vážou dva nekonečně dlouhé křemičitanové řetězce (viz obrázek 2). Křemičitanový tetraedr může být k vrstvě vápníku připojen dvěma strukturně ekvivalentními způsoby. Tato skutečnost má za následek existenci několika polytypů [24; 25].



Obrázek 2

Struktura xonotlitu, převzato [26] a upraveno

Dalšími minerály patřícími do této skupiny jsou foshagit a hillebrandit. Oba minerály vznikají při C/S poměru vyšším než 1 a oba mají svou strukturu tvořeno 3D sítí z křemičitanových dreierketten řetězců spojených dohromady Ca–O oktaedrickou vrstvou. Hillebrandit ($\text{Ca}_2\text{SiO}_3(\text{OH})_2$) krystalizuje v ortorombické mřížce a jak je patrné z obrázku 1 lze ho připravit za hydrotermálních podmínek při teplotách vyšších než 150 °C. Foshagit ($\text{Ca}_4\text{Si}_3\text{O}_9(\text{OH})_2$) vzniká při teplotách vyšších než 300 °C (viz obrázek 1) v triklinické mřížce [8; 27; 28].

3.1.2 Skupina jennitu

Jennit byl objeven a popsán v roce 1966 Carpentrem a kol. [29]. Jedná se o v přírodě vzácný minerál vyskytující se nejčastěji společně s tobermoritem se kterým sdílí i podobnou strukturu. Jeho chemický vzorec je $\text{Ca}_9\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, ze kterého plyne hodnota C/S poměru, která je rovna 1,5. Společně s tobermoritem je tento minerál velmi důležitý pro popis struktury C–S–H gelu. Při hydrataci Portlandského cementu vznikají podle Taylora [5] dva hlavní semikrystalické produkty, a to fáze C–S–H (I) a C–S–H (II) lišící se hodnotou C/S poměru. První jmenovaná fáze je strukturně blízka tobermoritu, zatímco fáze C–S–H (II) právě minerálu jennitu [30].

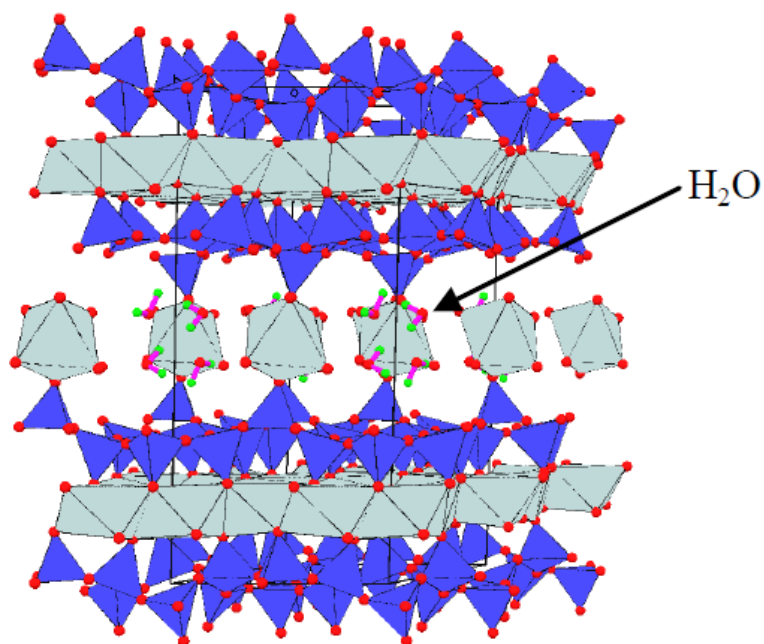
Jak již bylo řečeno, strukturou je jennit velmi podobný tobermoritu. Jeho strukturu na základě rentgenové difrakce popsal Bonnacorsi a kol. v roce 2004 [31]. Stejně jako u ostatních vápenatých hydrosilikátů je struktura tvořena křemičitanovými dreierketten řetězci a „zvlněnými“ oktaedrickými vrstvami vápníku. Vrstvy jsou vzájemně spojeny dalšími oktaedry vápníku v inverzních centrech. V mezivrstevných pozicích jsou navázány molekuly vody a kationty vápníku. Šířka mezivrstvy je u jennitu 1,05 nm. Minerál krystalizuje v triklinické mřížce a lze ho připravit hydrotermálně z oxidu vápenatého a mikrosiliky [32] nebo kyseliny křemičité [33] při teplotě 80 °C.

Jennit při teplotách v rozmezí 70–90 °C ztrácí čtyři molekuly vody a přeměňuje se na metajennit ($\text{Ca}_9[\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2](\text{OH})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Při dehydrataci dochází k snížení mezivrstevné vzdálenosti na 0,87 nm. Přesná krystalická struktura metajennitu zatím nebyla přesně určena. Předpokládá se triklinická mřížka s velmi podobnými parametry základních buněk jako má jennit. Při dalším zahřívání metajennitu dochází k rozpadu krystalické struktury a vytvoření velmi málo krystalické fáze, ze které při teplotách nad 800 °C poté krystalizuje β -wollastonit a β -C₂S [3; 6; 34; 35].

3.1.3 Skupina gyrolitu

Do této skupiny patří vápenaté hydrosilikáty s nízkým C/S poměrem. Patří sem minerály vyskytující se v přírodě jako gyrolit, reyerit a truscottit, tak i fáze připravené pouze laboratorně, K-fáze a Z-fáze. Větší význam mají pouze gyrolit a Z-fáze, zbylé fáze jsou velmi podobné zmíněným a z hlediska praktického významu nejsou důležité [8].

Gyrolit byl poprvé nalezen na ostrově Skye ve Skotsku. V přírodě se vyskytuje pouze vzácně, nejčastěji ve spojení se zeolity, jako nízkoteplotní produkt hydrotermální přeměny bazických vyvřelých hornin. Jeho struktura byla komplexněji popsána v roce 1988 [12]. Jedná se o minerál s vrstevnatou strukturou založenou na hexagonálních nebo pseudohexagonálních krystalech. Jedna elementární buňka obsahuje 3 různé křemičitanové vrstvy spojené vrstvami Ca–(O,OH) tvořící „komplexní vrstvu“ kolmou na osu c. Na obrázku 3 je zobrazena struktura, kterou pomocí práškové rentgenové difrakce syntetického gyrolitu vyřešili Baltušnikas a kol. [36]. Chemický vzorec je obecně zapisován jako $\text{Ca}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{60}(\text{OH})_8 \cdot (14+x)\text{H}_2\text{O}$, přičemž x nabývá hodnot v rozmezí 0–3. Obsah vody závisí na míře substituce základní buňky ionty sodíku nebo hliníku místo vápenatých a křemičitých iontů obsažených ve struktuře. Podobně jako ostatní vrstevnaté C–S–H fáze, má i gyrolit schopnost iontovýměnnosti a lze jej tedy využít k imobilizaci nebezpečných materiálů [37]. Gyrolit je schopen vázat jak ionty alkalických kovů (Na^+ , K^+) tak i těžké kovy (Zn^{2+} , Cu^{2+} či Cd^{2+}), přičemž iontovýměnná kapacita se zvyšuje při substituci vápníku sodnými ionty. Celková iontovýměnná kapacita je obecně o něco vyšší než u tobermoritu a xonotlitu. [37; 38]

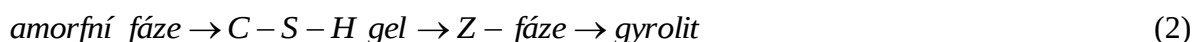


Obrázek 3

Struktura gyrolitu, převzato z [36]

(světle modrá – Ca-centrovaný mnohostěn, tmavě modrá – křemičitanový řetězec, červené tečky – kyslík, růžovo-zelené molekuly – molekuly vody)

Synteticky lze gyrolit připravit hydrotermálně ze skla nebo křemičitano-vápenatého gelu s molárním C/S poměrem v rozmezí 0,50–0,66, při teplotách v rozmezí 120–200 °C (viz obrázek 1) [8]. Vyšší teplota reakce zvyšuje rychlost reakce, při teplotách do 150 °C se jedná až o týden, při teplotách okolo 200 °C je doba reakce 32 hodin. Jako výchozí materiály pro syntézu, lze jako u většiny ostatních C–S–H fází, využít také oxid vápenatý a pomletý křemičitý písek, přičemž krystalický zdroj oxidu křemičitého prodlužuje výrazně délku hydrotermální reakce a není tedy nejvhodnější [39]. Shaw a kol. [40] pomocí in-situ energiově disperzní rentgenové difrakční analýzy popsali průběh syntézy gyrolitu při teplotách 190–240 °C, která probíhá přes následující meziprodukty:



Z-fázi poprvé připravil Funk a Thilo [41] autoklávováním C–S–H gelu při 180 °C a následně Assarsson [42] hydrotermální reakcí oxidu vápenatého a amorfního oxidu křemičitého v rozmezí teplot 140–240 °C. Následně ji připravil Gard a kol. [43] hydrotermálním rozkladem Al-substituovaného tobermoritu při 120 °C. Struktura Z-fáze je podobná všem minerálům ze skupiny gyrolitu, krystalizuje v hexagonální soustavě a její chemický vzorec lze zapsat jako $\text{Ca}_9\text{Si}_{16}\text{O}_{40}(\text{OH})_2 \cdot (14+x)\text{H}_2\text{O}$, přičemž x nabývá hodnot v rozmezí 0–3. Dle výsledků, které publikoval Shaw a kol. [40] se jedná pravděpodobně pouze o metastabilní fázi, která časem rekrystalizuje na gyrolit, jak bylo zmíněno v předchozím odstavci. [10; 12].

Při zahřívání obou popsanych fází dochází k postupné dehydrataci, jak je patrné z obrázku 1 při 400 °C dochází k přeměně Z-fáze na K-fázi a gyrolit přechází na truscottit ($\text{Ca}_{14}\text{Si}_{24}\text{O}_{58}(\text{OH})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Při teplotách nad 700 °C poté obě fáze přechází na β -wollastonit [12].

3.1.4 Skupina γ -C₂S

Do této skupiny patří fáze, které vznikají při hydrotermální hydrataci γ -dikalciumsilikátu (γ -C₂S). Hydratační produkty hydratace γ -C₂S se liší od produktů vzniklých hydratací klasických slinkových minerálů β -C₂S a C₃S při níž vznikají semikrystalické fáze ze kterých následně mohou vznikat produkty krystalické. Při hydrataci γ -C₂S nebo směsi γ -C₂S a křemičitého písku vznikají topotakticky přímo krystalické produkty bez přítomnosti semikrystalických meziproduktů, a to při podmínkách naznačených na obrázku 1, přičemž vzniká γ -C₂S hydrát (γ -C₂SH). Mitsuda [44] uvádí, že při využití zrychleného zahřívání při hydrotermální reakci při teplotách v rozmezí 220–250 °C při C/S poměru rovnému 1,5 vznikají dvě fáze, a to kilchoanit (Ca₆(SiO₄)(Si₃O₁₀), C₆S₄) a 8CaO·5SiO₂ (C₈S₅). Při zvýšení C/S poměru na hodnoty v rozmezí 2–3 vzniká calcio-chondrodit, který bývá také nazýván reinhardbraunsit (Ca₅(SiO₄)(OH)₂) [45; 46].

3.1.5 Ostatní vápenaté hydrosilikáty

V této podkapitole budou zmíněny další minerály patřící do skupiny vápenatých hydrosilikátů, které ale nevykazují stejné strukturní znaky jako minerály zařazené do výše zmíněných skupin. Jedná se o minerály afwillit, α -C₂SH, dellait a jaffeit.

Afwillit byl v přírodě poprvé nalezen v Kimberly v Jižní Africe. Jedná se o minerál, jehož chemické složení je Ca₃(SiO₃OH)₂·2H₂O. Jeho strukturu, složenou z izolovaných křemičitanových tetraedrů podélně vázanou oktaedrickou vrstvou vápníku, určil pomocí rentgenové difrakce Megaw [47] v roce 1951. Krystalizuje za hydrotermálních podmínek v monoklinické mřížce při C/S poměru rovnu 1,5. Je stabilní v rozmezí teplot 90–160 °C, poté se rozpadá za vzniku směsi s foshagitem a hillebranditem (viz obrázek 1). Lze ho připravit jak ze směsi vápna s křemenem, tak i hydratací C₃S či β - i γ -C₂S [4; 8].

α -C₂SH se nevyskytuje v přírodě, lze ho připravit pouze v laboratorních nebo průmyslových podmínkách. Ze skupiny vápenatých hydrosilikátů má nejnižší stupeň polymerizace křemičitanového řetězce, skládá se z [HSiO₄]³⁻ aniontů spojených vodíkovými můstky. Lze ho připravit hydratací β - i γ -C₂S za hydrotermálních podmínek v rozmezí 140–160 °C nebo z C₃S při teplotách pohybujících se okolo 200 °C. Připravit lze ale také reakcí vápna s křemenem [48], s amorfním SiO₂ [49] nebo s kyselinou křemičitou [50] při zachování C/S poměru = 2 (viz obrázek 1). Za zvýšených teplot dochází k dehydrataci a vzniku α -, β -, nebo γ -C₂S v závislosti na podmínkách zahřívání [8; 50].

Dalším z minerálů je dellait (Ca₆(Si₆O₇)(SiO₄)(OH)₂), dříve nazýván jako fáze Y. Stejně jako α -C₂SH se nevyskytuje volně v přírodě, jedná se o vysokoteplotní fázi vznikající v hydrotermálních podmínkách při teplotách vyšších než 350 °C, a to z C₂S či C₃S nebo z křemene a vápna ve vzájemném C/S poměru rovném dvěma. Náleží do skupiny sorosilikátů, struktura je tedy tvořena anionty [SiO₄]⁴⁻ a [Si₂O₇]⁶⁻, a vytváří prizmatické krystaly [8; 49].

Fáze s nejvyšší hodnotou C/S poměru ze všech vápenatých hydrosilikátů je trikalciumsilikáthydrát neboli v přírodě se vyskytující minerál jaffeit. Tento minerál byl pojmenován a popsán v roce 1989 Sarpenem a Peacorem [51]. Ti našli spojitost s trikalciumsilikáthydrátem vznikajícím při hydrataci Portlandského cementu. Obě fáze krystalizují v trigonální krystalické mřížce. Jaffeit vzniká společně s α -C₂SH hydrotermální hydratací C₃S při teplotě nad 160 °C (viz obrázek 1) [8; 52].

3.2 Skupina tobermoritu

Díky své podobnosti s hydratačními produkty Portlandského cementu je skupina tobermoritu vůbec nejprozkoumanější skupinou vápenatých hydrosilikátů. Určením struktury jednotlivých typů minerálů se zabývalo nespočet vědců v průběhu posledních více jak sto let. Unikátnost této skupiny leží v řadě velmi strukturně podobných vrstevnatých minerálů lišících se mírou hydratace a uspořádáním strukturní mřížky.

Už v roce 1880 profesor Heddle [53] objevil a popsal minerál patřící do skupiny vápenatých hydrosilikátů, který našel ve třech různých lokalitách ve Skotsku, dva poblíž městečka Tobermory na ostrově Mull a třetí u městečka Dunvegan na ostrově Skye. Místo naleziště tedy dalo název tomuto minerálu, jenž lze nalézt ve společnosti dalších vápenatých hydrosilikátů v řadě lokalit po celém světě.

Do padesátých let minulého století byly v přírodě objeveny další minerály (riversideit, crestmoreit, plombierit) strukturně velmi podobné vzorkům zkoumaných profesorem Heddlem. Vedle přírodních vzorků připravil Taylor [54] v laboratoři fázi vznikající při hydrataci Portlandského cementu, kterou nazval C–S–H (I). Claringbull a Hey [55] v roce 1952 na základě XRD analýzy vzorků zkoumaných Heddlem objevili podobnost s Taylorovou C–S–H (I) fází a prohlásili ji za syntetický tobermorit. Jako první rozdělil minerály patřící do skupiny tobermoritu McConnell [56] v roce 1954 (viz tabulka 1). Na základě Taylorova výzkumu [57] syntetické fáze C–S–H (I) rozlišil McConnell tři fáze lišící se hodnotou mezivrstevné vzdálenosti d_{002} , která narůstá s množstvím vázané vody ve struktuře minerálu. McConnell na základě pečlivého zkoumání vzorků ze Severního Irska z lokality Ballycraigy pojmenoval nejvíc hydratovanou fázi s mezivrstevnou vzdáleností 14,6 Å plombierit, který při dehydrataci přechází na tobermorit s mezivrstevnou vzdáleností 11,3 Å. Ten dále dehydratuje na riversideit s mezivrstevnou vzdáleností 9,6 Å. Názvy korespondují s již dříve popsanými minerály nalezenými v různých přírodních lokalitách.

S tímto rozdělením však úplně nesouhlasí rozdělení skupiny tobermoritu dle Taylora [11], který jméno plombierit použil jako označení téměř amorfního tobermoritického gelu. Systém navíc obsahuje rozdělení jednotlivých fází dle jejich krystalinity a obsahuje i synteticky připravené fáze C–S–H (I) a C–S–H (II) (viz tabulka 1).

Tabulka 1

Rozdělení skupiny tobermoritu podle McConnella [56] a Taylora [11]

McConnel (1954)				Taylor (1964)		
		d_{002} (Å)	H/S*	Název	Mineralogický název	Chemické složení**
Krystalické minerály	Riversideit	9,6	0,5	9,3 Å tobermorit	Riversideit	$C_5S_6H_{0-2}$
	Tobermorit	11,3	1,0	11,3 Å tobermorit	Tobermorit	$C_5S_6H_5$
	Plombierit	14,6	2,0	14 Å tobermorit	–	$C_5S_6H_9$
Semikrystalické fáze				C–S–H (I)	–	$C/S < 1,5$
				C–S–H (II)	–	$C/S \geq 1,5$
Téměř amorfní fáze	gely	–	různé	Tobermoritický gel	Plombierit	$C/S \text{ asi } \geq 1,5$

* molární poměr H_2O k SiO_2

** ve zkrácených zápisech odpovídá C = CaO, S = SiO_2 a H = H_2O

V roce 1989 byl v Japonsku v lokalitě Fuka objeven další člen této skupiny minerál clinotobermorit, který má velikost mezivrstevné vzdálenosti stejnou jako tobermorit, tedy 11,3 Å. Analogicky jako tobermorit při dehydrataci přechází na clinotobermorit 9 Å [58]. Objev nového člena skupiny společně s vyřešením struktur jednotlivých fází skupiny si vyžádal další revizi rozdělení skupiny tobermoritu.

Biagioni a kol. [59] zavedli novou nomenklaturu v roce 2015, přičemž celou skupiny označili jako superskupinu tobermoritu. Stejně jako předchozí dělení této skupiny i nyní využili rozdílných mezivrstevných vzdáleností jednotlivých fází. Navíc oproti předchozím rozdělením zařadili do skupiny i již zmíněný minerál clinotobermorit. Zohlednili také anomální chování tobermoritu, které budu popsáno dále v této práci. Rozdělení prezentované v tabulce 2 bylo téhož roku uznáno mezinárodní komisí IMA CNMNC (International Mineralogical Association Commission on New Minerals, Nomenclature and Classification). Názvy minerálů a jejich složení lze nyní nalézt v oficiálním seznamu minerálů [60], kde do té doby byl začleněn pouze clinotobermorit.

Tabulka 2

Nové rozdělení skupiny tobermoritu podle Biagioniho [59]

d_{002} (Å)	Název minerálu	Chemické složení	Krystalická mřížka	Citace
14,0	Plombierit	$\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	ortorombická ¹ /monoklinická ²	[61]
11,3	Tobermorit	$\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{17} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	monoklinická ²	[62]
	Kenotobermorit*	$\text{Ca}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	ortorombická ¹ /monoklinická ²	[62]
	Clinotobermorit	$\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{17} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	monoklinická ¹ /triklinická ²	[63]
9,3	Riversideit	$\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2$	ortorombická ¹ /monoklinická ²	[10]
	Clinotobermorit 9 Å	$\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2$	monoklinická ¹ /triklinická ²	[63]

*ve většině literatury označován jako anomální tobermorit; ¹ typ MDO₁ ; ² typ MDO₂ (viz text)

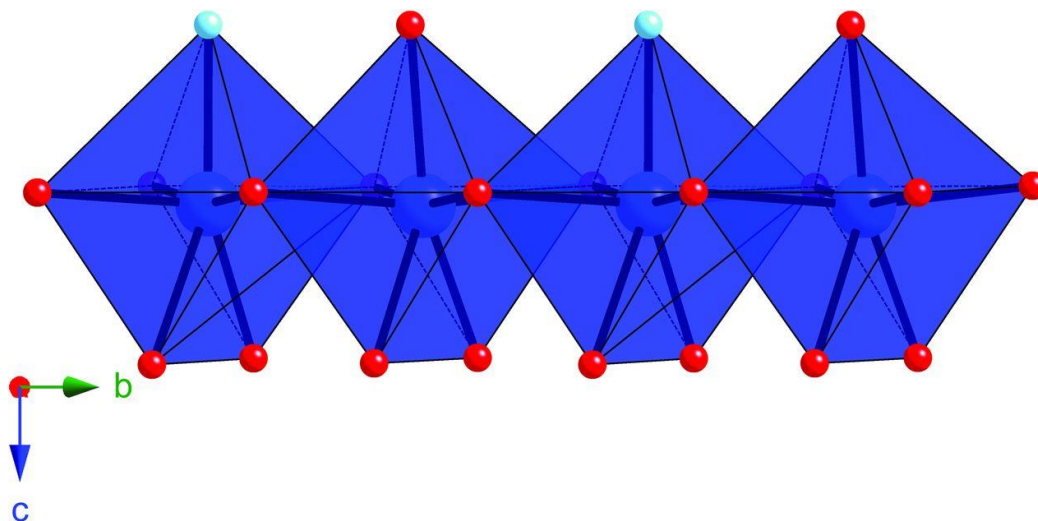
Minerály skupiny tobermoritu jsou v přírodě formovány při hydrotermální alteraci vápenců nebo čedičů. Nejčastěji lze minerály skupiny tobermoritu nalézt současně s původní horninou, ve kterých se vyskytují v žilách či puklinách vápenců či jako vyrostlice uvnitř čedičů [10].

První strukturní model pro tobermorit představili v roce 1956 Megaw a Kelsey [64], kteří strukturu určili na základě zkoumání 11 Å tobermoritu z lokality Ballycraigy, tedy stejného minerálu který zkoumal McConnell [56]. Další kdo přišel s návrhem struktury, byl Hamid v roce 1981 [65]. Ani jednomu z modelů se nepodařilo vyřešit přesnou strukturu jednotlivých fází ani vysvětlit chování minerálů při hydrataci či dehydrataci.

Přelom v popisu struktury tobermoritu nastal v roce 1999, kdy Merlino a kol. [66] pomocí rentgenové difrakce na přírodním krystalu vyřešili strukturu postupně všech fází patřících do skupiny tobermoritu, přičemž k odvození struktury použili tzv. „order-disorder“ (OD) teorii [61; 62; 63]. Tato teorie se zabývá vysvětlením struktur minerálů, ve kterých mohou být sousední vrstvy uspořádány ve dvou nebo více geometricky ekvivalentních pozicích. Díky existenci dvou či více různých způsobů propojení sousedních vrstev tak vzniká rozsáhlá polytypie s různou mírou uspořádání.

Ve skupině tobermoritu lze rozlišit dva základní polytypy, takzvané MDO struktury (Maximum Degree of Order), lišící se typem krystalické mřížky (viz tabulka 2). Obecně je struktura tobermoritů tvořena vrstvou vápenatých mnohostěnů s koordinačním číslem sedm, které jsou spojeny podélně ve směru osy **b**. V podélném směru se opakují dva základní typy vápenatých mnohostěnů, jeden typ má na apikální straně navázané molekuly vody, druhý ligand O²⁻ či OH⁻ (viz obrázek 4). Na tuto vrstvu je z obou stran navázán křemičitanový dreierketten

řetězec. Jak bylo zmíněno dříve, tento řetězec je tvořen vždy třemi opakujícími se křemičitanovými tetraedry, přičemž dva tetraedry se nazývají párové a třetí tetraedr můstkový (viz obrázek 4). Periodicita křemičitanového řetězce je 7,3 Å [66; 67; 68].



Obrázek 4

Struktura vápenaté vrstvy v minerálech skupiny tobermoritu [59]

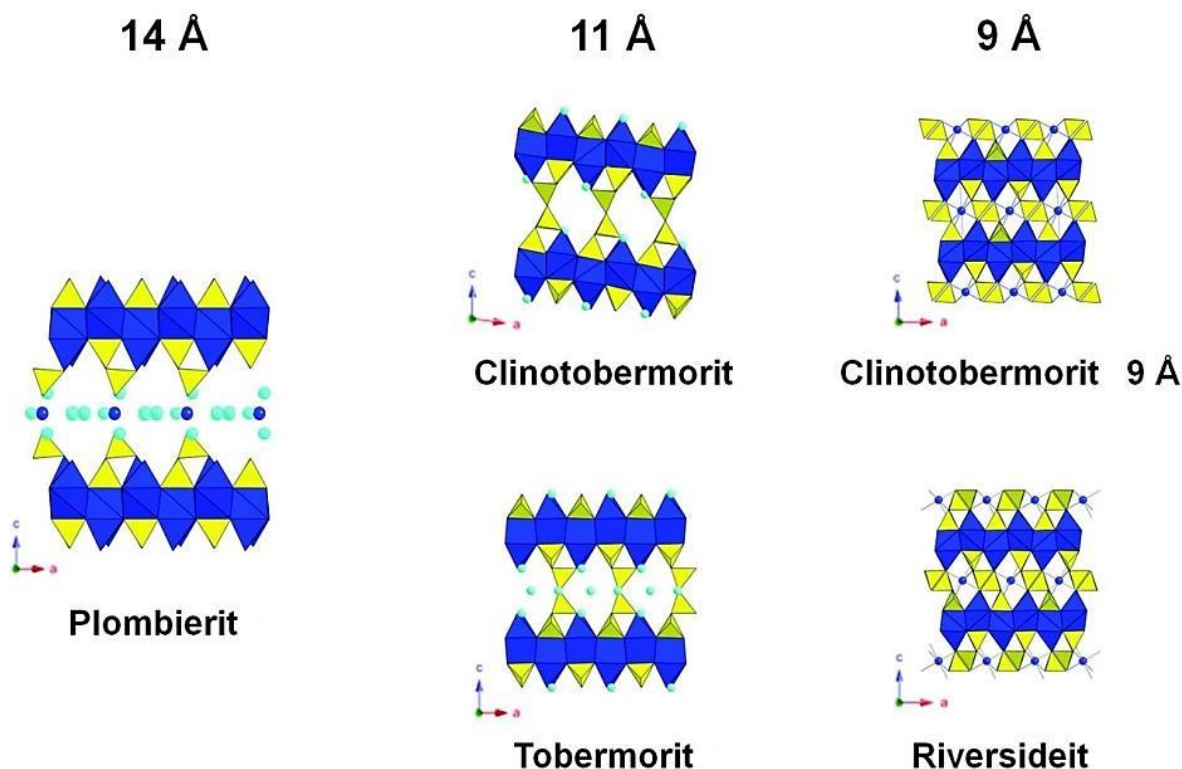
(červená –ligandy O^{2-} a OH , světle modrá–molekuly H_2O , tmavě modrá–Ca-centrovaný mnohostěn)

Jak již bylo řečeno, jednotlivé minerály ze skupiny tobermoritu se liší velikostí mezivrstevné vzdálenosti. Vzdálenost závisí na míře hydratace minerálu, popřípadě na obsahu dalších atomů navázaných v mezivrstvě. Na obrázku 5 je graficky prezentována základní struktura tobermoritu a její rozdíl u čtyř základních typů tobermoritu.

3.2.1 14 Å tobermorit

14 Å tobermorit neboli minerál plombierit je nejvíce hydratovaným zástupcem skupiny tobermoritu. Název plombierit byl poprvé použit v roce 1958 pro pojmenování křemičitanového gelu vytvořenému působením termálních pramenů na pozůstatky římských cementových staveb nalezenému v lokalitě Plombières ve Francii. Díky chemické podobnosti s 14 Å tobermoritem byl název plombierit využit pro pojmenování krystalického přírodního minerálu. V přírodě se velmi často vyskytuje společně s 11 Å tobermoritem a je pravděpodobné, že společně s ním vzniká i při hydrataci Portlandského cementu [10].

Ideální chemický vzorec této fáze je $Ca_5Si_6O_{16}(OH)_2 \cdot 7H_2O$, přičemž je možná změna v množství vápníku ve struktuře v rozmezí $Ca_{4,5}Si_6O_{16}(OH)_2 \cdot 7H_2O - Ca_5Si_6O_{16}(OH)_2 \cdot 7H_2O$. V mezivrstevných pozicích jsou navázány molekuly vody a kationty vápníku, jak je zobrazeno na obrázku 5. Přesnou strukturu navrhli v roce 2005 Bonaccorsi a kol. [61]. Při zahřívání 14 Å tobermoritu na teploty 80–100 °C dochází k dehydrataci a snížení mezivrstevné vzdálenosti na 11,3 Å, která se při dalším zahřívání na teploty nad 200 °C sníží až na 9,3 Å. Při teplotách nad 800 °C dochází následně k přeměně 9 Å tobermoritu na wollastonit, jak je zobrazeno na obrázku 1 [59; 69; 70].



Obrázek 5

Struktura 4 základních typů minerálu tobermoritu [59]

(tmavě modrá – Ca-centrovaný mnohostěn, žlutá – křemičitanový řetězec, světle modré tečky – molekuly H₂O, tmavě modré tečky – kationty vápníku)

3.2.2 11 Å tobermorit

Minerály patřící do této podskupiny mají mezivrstevnou vzdálenost 11,3 Å a jsou dva, tobermorit a clinotobermorit (viz obrázek 5). Vzorec tobermoritu lze obecně vyjádřit jako $\text{Ca}_{4+x}\text{Si}_6\text{O}_{15+2x}(\text{H}_2\text{O})_{2-2x}$, přičemž $0 \leq x \leq 1$. Ze všech fází skupiny tobermoritu se v přírodě tobermorit vyskytuje nejčastěji a vzniká i při většině laboratorních syntéz a průmyslových výrob. Krystalizuje v řadě morfologických tvarů krystalů. Lze pozorovat převážně destičkovité a lístkovité útvary, občas také protáhlé tyčinky, popřípadě se vyskytuje v šupinkovité formě. Typickými jsou však už zmiňované destičkovité krystaly dlouhé několik mikrometrů o tloušťce až 200 Å [8; 66].

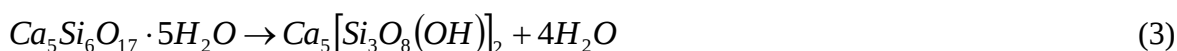
Tobermorit existuje ve dvou odlišných formách, která vykazují odlišné chování při zahřívání. Na vápník chudší forma s odpovídajícím vzorcem $\text{Ca}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ je nazývána anomální, v novější literatuře je tato fáze nazvána kenotobermorit (viz tabulka 2) [59]. Při dehydrataci, na rozdíl od normální na vápník bohatší formy, nedochází ke zmenšení mezivrstevného prostoru na 9,3 Å, ale dochází pouze k dehydrataci při zachování mezivrstevné vzdálenosti 11,3 Å. Zmenšení mezivrstevné vzdálenosti je vysvětlováno přítomností „zeolitického“ kationtu vápníku, který je poměrně silně vázán v mezivrstevném prostoru.

Při dehydrataci je potřeba reorganizovat strukturu tak, aby všechny kationty vápníku ve struktuře měly koordinační číslo sedm. Díky tomuto přeskupení dojde ke snížení mezivrstevné vzdálenosti na 9,3 Å a tedy vzniku 9 Å tobermoritu. Při zahřívání nad 800 °C poté u obou dochází k přeměně na wollastonit. Oba typy tobermoritu často existují vedle sebe jako tuhé roztoky [10; 62; 71].

Druhým minerálem patřícím do této podskupiny je clinotobermorit. Jedná se monoklinický dimorf 11 Å tobermoritu. V přírodě je velmi vzácný a čistý se vyskytuje minimálně. Jeho strukturu částečně vyřešili Hoffmann a Armbruster [72] v roce 1997, úplně strukturu popsali Merlino a kol. [63] v roce 2000 s použitím OD teorie. Chemické složení clinotobermoritu je stejné jako u na vápník bohatého tobermoritu, tedy $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{17} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Při zahřívání se chová stejně jako normální 11 Å tobermorit, tedy při teplotách nad 200 °C přechází na 9 Å clinotobermorit. Stejně jako u tobermoritu je předpoklad existence anomální formy clinotobermoritu, která ale zatím nebyla popsána. Pro tuto anomální formu Biagioni ve své nové nomenklatuře skupiny tobermoritu navrhl název kenoclinotobermorit [10; 59].

3.2.3 9 Å tobermorit

Nejméně hydratovaný zástupce skupiny tobermoritu, 9 Å tobermorit neboli riversideit, má stejně jako tobermorit dva strukturní polymorfy (viz obrázek 5), a to 9 Å tobermorit a 9 Å clinotobermorit. Oba minerály se v přírodě vykytují velmi zřídka a vznikají dehydratací 11 Å tobermoritu, respektive clinotobermoritu, dle rovnice 3:



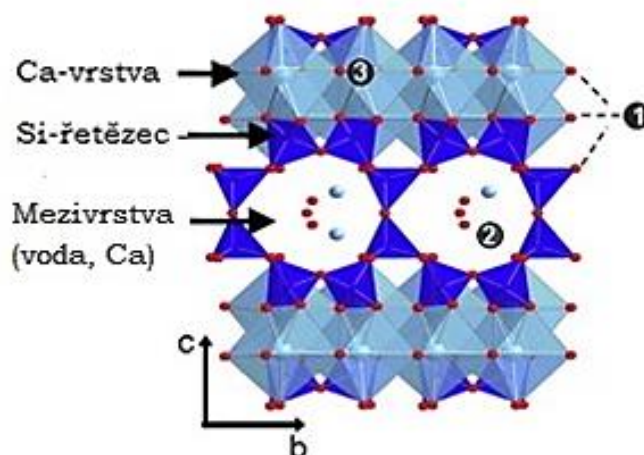
Jejich struktura zatím není plně vyřešena, nejdetailněji ji zatím popsali Merlino a kol. [10; 63]. Jejich chemický vzorec lze zapsat jako $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2$. Při teplotách nad 800 °C přechází na wollastonit.

3.2.4 Substituovaný tobermorit

I přesto, že tobermorit byl objeven již na konci 19. století, možnost substituce základní vápenato-křemičitanové struktury byla popsána až Kalouskem v roce 1957 [73], který vyslovil domněnku substituce Si^{4+} kationtů v dreierketten řetězci ionty Al^{3+} . Tato domněnka byla potvrzena pomocí rentgenové difrakce, kterou provedl Diamond a kol. [74] a následně také pomocí ^{24}Al a ^{29}Si MAS NMR spektroskopie [75].

Obecně jsou předpokládány tři různé možnosti začlenění iontů těžkých kovů do struktury 11 Å tobermoritu (viz obrázek 6):

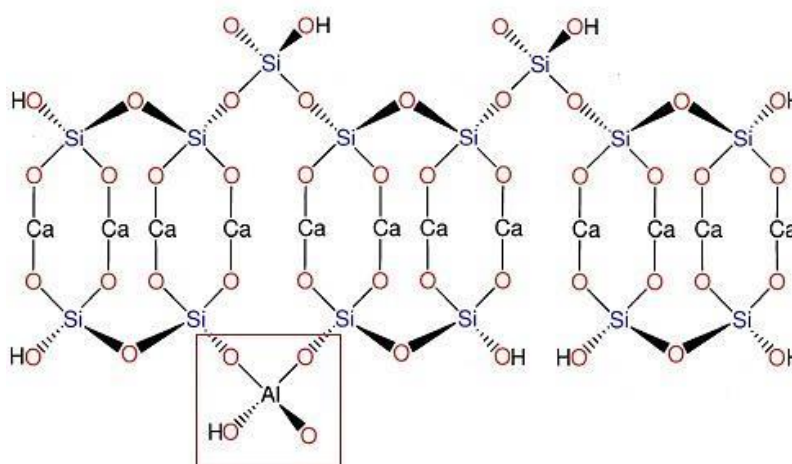
1. komplexace iontu na povrchu tobermoritu (pozice 1),
2. navázání iontů do mezivrstvy tobermoritu (pozice 2),
3. začlenění iontu přímo do vápenaté či silikátové vrstvy (pozice 3). [76]



Obrázek 6

Pravděpodobné možnosti začlenění iontů těžkých kovů do struktury 11 Å tobermoritu, převzato [76] a upraveno

Hliník je ve struktuře tobermoritu navázán ve formě tetraedru $[\text{AlO}_4]$, a to přímo v silikátovém řetězci, kde je schopen nahradit pouze můstkový křemičitanový tetraedr (viz obrázek 7). Substituce je možná do maximálního molárního poměru oxidu hlinitého k součtu oxidu hlinitého s oxidem křemičitým, $A/(A+S) = 1/6$. Změna náboje je kompenzována substitucí OH^- skupin skupinami O^{2-} . Další možnost kompenzace náboje je ve změně obsahu vápníku. Obecně lze vzorec Al–substituovaného tobermoritu zapsat jako $\text{Ca}_{4+x}(\text{Al}_y\text{Si}_{6-y})\text{O}_{15+2x-y}(\text{OH})_{2-2x+y} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, kde $0 \leq x \leq 1$ a $0 \leq y \leq 1$. Při substituci dochází ke zvětšení mezivrstevního prostoru u 11 Å tobermoritu až na 11,5 Å, což způsobuje viditelný posun v rentgenovém difraktogramu [59; 77].

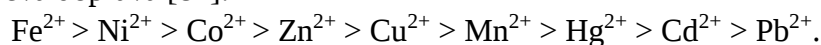


Obrázek 7

Schematické znázornění základní strukturní jednotky Al–substituovaného tobermoritu, převzato z [78] a upraveno

Vedle hliníku lze do struktury tobermoritu začlenit řadu dalších iontů. Do silikátového řetězce lze substituovat i Fe^{3+} [79], který je stejně jako Al^{3+} navázán ve formě tetraedru. Stejně lze do struktury začlenit i Mg^{2+} [80] a ionty S^{6+} , který ve struktuře nahrazuje skupinu $\text{Si}^{4+} + 2\text{H}^+$ [81]. Jak již bylo řečeno možná je i substituce vápenatých iontů, kterou například pro Ti^{4+} popsal El-Korashy [82]. Podle jeho výsledků dochází k výměně $\text{Ti}^{4+} \leftrightarrow 2 \text{Ca}^{2+}$, popřípadě i k dvojité substituci $\text{Ti}^{4+} + 2 \text{Na}^+ \leftrightarrow 3 \text{Ca}^{2+}$. Touto substitucí dochází ke zvýšení počtu aktivních míst vhodných k výměně iontů.

Substituce křemičitanového řetězce stabilizuje strukturu tobermoritu a zvyšuje jeho schopnost měnit ionty. Tuto schopnost lze ještě zvýšit navázáním iontů alkalických kovů do mezivrstevních pozic, přičemž kationty alkalických kovů pomáhají kompenzovat negativní náboj na silikátovém řetězci způsobený substitucí křemičitanových tetraedrů. Takto vzniká dvojně substituovaný tobermorit, jako příklad lze uvést $[\text{Al}^{3+} + \text{Na}^+]$ –tobermorit. Jeho iontovýměnná kapacita je téměř desetkrát vyšší než u Al–substituovaného tobermoritu [83]. Iontovýměnná kapacita je nejvyšší je pro dvojmocné kationty, přičemž v následující řadě roste zleva doprava [84]:

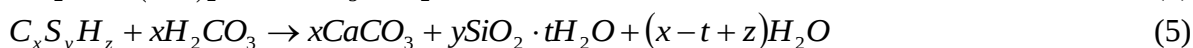


Vedle zmíněných dvojmocných iontů je $[Al^{3+}+Na^+]$ -tobermorit schopný i selektivní výměny k iontům Cs^+ a Rb^+ . Tyto vlastnosti předurčují dvojně substituované tobermorit k využití k sorpci iontů těžkých kovů ze znečištěných vod či jako katalyzátory.

3.3 Karbonatace vápenatých hydrosilikátů

Velký vliv na vznik vápenatých hydrosilikátů v přírodních i laboratorních podmínkách má přítomnost oxidu uhličitého v systému. Kontaminace vzdušným oxidem uhličitým má výrazný vliv na tvorbu vápenatých hydrosilikátů, a to buď snížením množství vznikajícího minerálu v důsledku vzniku například uhličitanu vápenatého nebo vznikem jiných minerálů krystalizujících v soustavě $CaO-SiO_2-CO_2-H_2O$ [3].

V přítomnosti vzdušného oxidu uhličitého může dojít ke karbonataci reakčních produktů, a to buď přítomného portlanditu vzniklého reakcí oxidu vápenatého s vodou či přímo vznikajících C–S–H fází [85]:

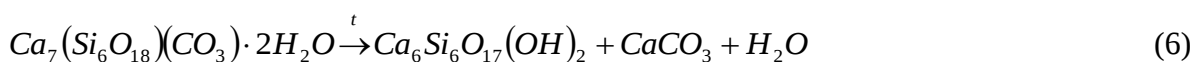


Vznikající uhličitan vápenatý může krystalizovat ve všech svých krystalických modifikacích (kalcit, vaterit a aragonit), přičemž typ modifikace závisí na reakčních podmínkách. Při karbonataci C–S–H fází vzniká nejčastěji kalcit a křemičitý gel, který může znovu reagovat za tvorby nových C–S–H fází. Při karbonataci však dochází ke změně reaktivního C/S poměru a tedy ke změně výchozích podmínek reakce, což vede ke vzniku více C–S–H fází najednou.

Ke karbonataci nedochází pouze při vzniku minerálu, ale probíhá i po samotné reakci při vystavení již vzniklého minerálu vzdušnému oxidu uhličitému. Rychlost karbonatace poté závisí na relativní vlhkosti prostředí, přičemž vyšší vlhkost urychluje tuto reakci, která může vést až k úplnému rozkladu C–S–H fáze [86; 87; 88].

Vedle karbonatace fází přítomných v systému může dojít, jak už bylo řečeno, i ke vzniku zcela nových fází krystalizujících ze soustavy $CaO-SiO_2-CO_2-H_2O$. V této soustavě krystalizují tři hlavní minerály tilleyit, spuritt a scawtit. Tilleyit ($Ca_5(Si_2O_7)(CO_3)_2$) a spurrit ($Ca_5(SiO_4)_2(CO_3)$) neobsahují ve své struktuře vázanou vodu a vznikají při teplotách vyšších než 400 °C [89]. Z hlediska hydrotermálních reakcí je tedy důležitý především třetí zmíněný minerál scawtit. Tento minerál byl poprvé objeven a popsán v roce 1930 v lokalitě Scaw Hill v Severním Irsku [90]. Struktura scawtitu je tvořena stejně jako u většiny vápenatých hydrosilikátů vrstvou složenou z vápenatých polyedrů s koordinačním číslem sedm na kterou se podélně vážou Si_6O_{18} kruhy. Mezi Si_6O_{18} kruhy jsou navázány uhličitanové CO_3 skupiny. Jeho složení lze zapsat jako $Ca_7(Si_6O_{18})(CO_3) \cdot 2H_2O$ [91].

V přírodě vzniká scawtit nejčastěji primární alterací tilleyitu popřípadě spurittu. Společně s ním při hydrotermálních pochodech vzniká nejčastěji plombierit, tobermorit a kalcit. Předpokládá se, že jako první ze systému $CaO-SiO_2-CO_2-H_2O$ krystalizuje právě scawtit, při delší reakci z něj vzniká kalcit a tobermorit popřípadě plombierit. Scawtit vzniká již při velmi nízké koncentraci oxidu uhličitého, přičemž s narůstající koncentrací CO_2 rapidně klesá množství vzniklých C–S–H fází [92]. Lze ho připravit i reakcí křemenného písku a kalcitu či magnezitu ($MgCO_3$) [93]. Při zahřívání scawtitu dochází kolem teploty 400 °C k jeho rozkladu na xonotlit a kalcit dle rovnice [94]:



3.4 Metody přípravy tobermoritu

Vápenaté hydrosilikáty obecně vznikají reakcí hydroxidu vápenatého s oxidem křemičitým v přítomnosti vody. Tuto reakci lze obecně zapsat následující rovnicí [95]:



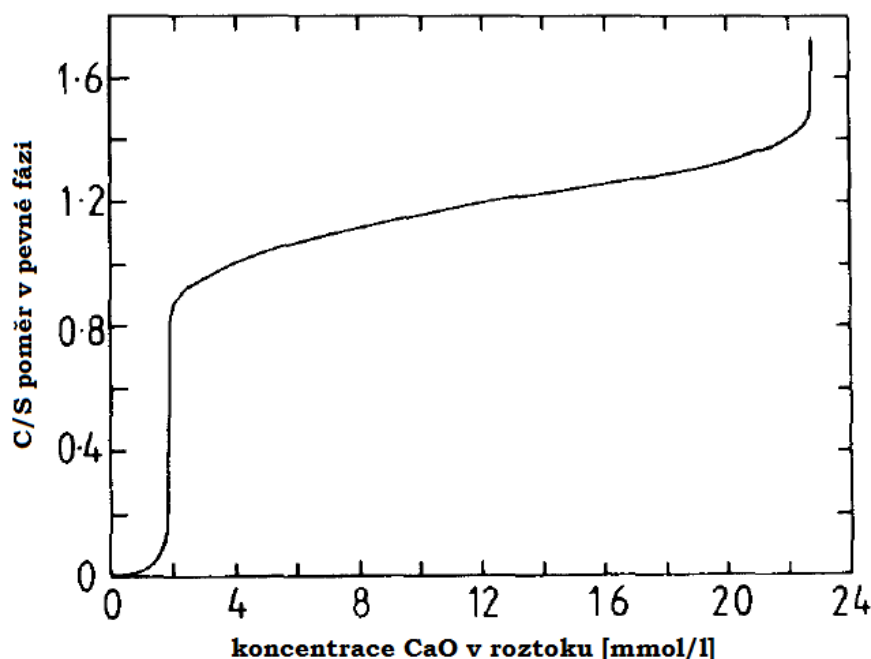
Při pokojové teplotě vznikají v závislosti na C/S poměru dvě základní hydrosilikátové fáze, a to C–S–H (I) a C–S–H (II) [8]. Tyto fáze lze také připravit kontrolovanou hydratací trikalciumpilíkátu (C_3S , $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) či reakcí vodného roztoku křemičitanu sodného ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) s dusičnanem vápenatým ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) nebo chloridem vápenatým (CaCl_2). Vzniklá sraženina obsahující sodné a dusičnanové ionty je promyta roztokem hydroxidu vápenatého o koncentraci stejné jako má požadovaný C–S–H produkt reakce. Tento proces je v literatuře označován jako dvojité rozklad či precipitační metoda. Všechny zmíněné postupy laboratorní přípravy C–S–H fází jsou díky malé rozpustnosti výchozích složek velmi pomalé a vedou k tvorbě pouze amorfních či semikrystalických C–S–H fází. K přípravě krystalických vápenatých hydrosilikátů popsaných v předešlé kapitole je zapotřebí použít hydrotermálních podmínek, kdy při teplotách vyšších jak 100°C a tomu odpovídajícímu tlaku nasycených vodních par dochází ke zvýšení rozpustnosti výchozích surovin a krystalizaci nových fází [54; 95; 96; 97].

Obecný přehled o formování C–S–H fází poskytují data získaná při studiu rovnováhy mezi pevnou fází a roztokem v systému $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ za normálních teplot, tj. v rozmezí $10-30^\circ\text{C}$. Při těchto experimentech se vychází z látek zmíněných v předchozím odstavci, tedy buď ze směsi hydroxidu vápenatého a oxidu křemičitého nebo z vodných roztoků křemičitanu sodného a dusičnanu vápenatého či z trikalciumpilíkátu.

Po dostatečné době, která se pohybuje v řádech měsíců, dochází v systému k ustanovení rovnováhy mezi složením pevné fáze a složením roztoku nad pevnou fází. Kritérium rovnováhy v heterogenních soustavách je popsáno Gibbsovým zákonem fází. V případě tříložkového systému $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ obsahujícího jednu pevnou fází (C–S–H fáze) a jednu kapalnou fází (vodný roztok) má systém při neměnné teplotě a tlaku jeden stupeň volnosti. Z tohoto důvodu, pokud dojde ke změně koncentrace CaO v roztoku, musí dojít ke změně koncentrace SiO_2 v tomtéž roztoku a současně i ke změně C/S poměru v pevné fázi, a to do stavu kdy dojde k vyrovnání chemických potenciálů složek v obou fázích ($\mu_i^{\text{solid}} = \mu_i^{\text{liquid}}$).

Tímto procesem dojde ke snížení Gibbsovi volné energie na globální minimum v případě dosažení pravé rovnováhy, popřípadě v reálných systémech do lokálního minima, kdy je systém pouze v metastabilním stavu. Jelikož mají C–S–H fáze vznikající při normálních teplotách vyšší Gibbsovu volnou energii než plně krystalické fáze vznikající v hydrotermálních podmínkách, jsou popisované rovnováhy studované při normálních podmínkách označovány jako metastabilní.

Protože je koncentrace SiO_2 v systému $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ velmi nízká, jsou výsledky měření rovnováhy v roztoku často prezentovány jako závislost C/S poměru pevné fáze na koncentraci CaO v roztoku, jejíž typickou podobu můžeme vidět na obrázku 8.

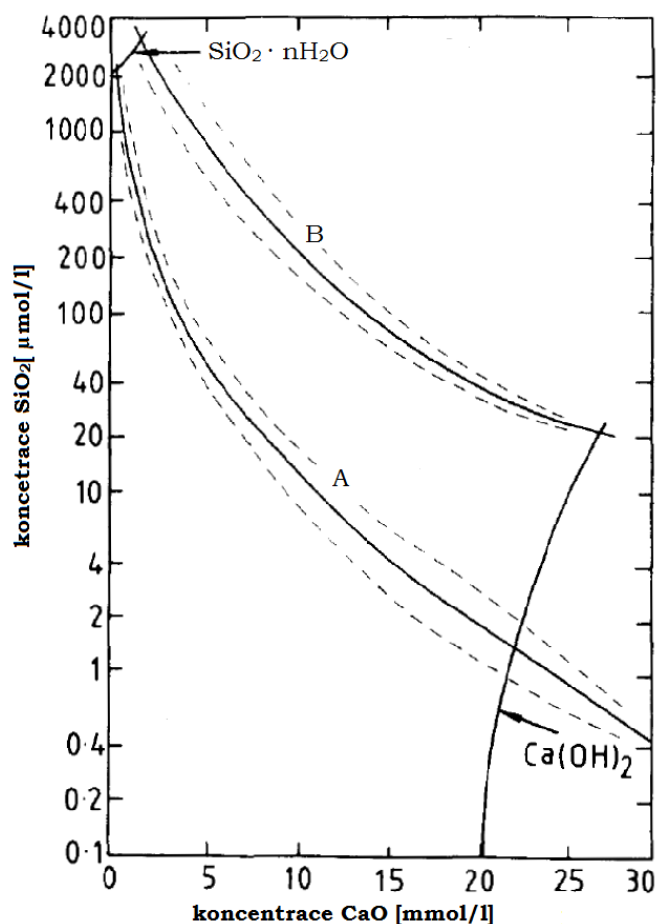


Obrázek 8

Závislost metastabilní rovnováhy mezi C–S–H fázemi o různém C/S poměru a koncentrací CaO v roztoku při laboratorní teplotě, převzato z [3] a upraveno

Z průběhu závislosti zobrazené na obrázku 8 je patrné, že v roztoku s koncentrací CaO v rozsahu 2–22 mmol/l dochází k vytvoření C–S–H fází o C/S poměru lišícím se v rozmezí 0,7–1,5 v závislosti na zvyšující se koncentraci CaO v roztoku. Nárůst na křivce při $c_{\text{CaO}} = 1,5$ mmol/l charakterizuje invariantní bod, tedy rovnováhu mezi hydratovaným SiO_2 , a C–S–H fází s C/S poměrem rovným 0,8 a roztokem s $c_{\text{CaO}} = 1,5$ mmol/l a $c_{\text{SiO}_2} = 2$ mmol/l. Druhý nárůst na křivce při vyšších koncentracích CaO charakterizuje druhý invariantní bod, při kterém je v rovnováze $\text{Ca}(\text{OH})_2$, C–S–H fáze s C/S poměrem 1,4 a roztokem s $c_{\text{CaO}} = 22$ mmol/l a $c_{\text{SiO}_2} = 1$ $\mu\text{mol/l}$ [54; 98; 99; 100; 101].

Rovnováhu v systému $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ lze také popsat závislostí koncentrace SiO_2 na koncentraci CaO v roztoku, který je v kontaktu s reakčními produkty v pevné fázi (viz obrázek 9). Většina výsledků měření se vyskytuje na křivkách A nebo B vzájemně se lišící koncentrací SiO_2 . Křivka A s nižšími koncentracemi SiO_2 je považována za metastabilní křivku rozpustnosti fáze C–S–H (I), tedy fáze strukturně podobné tobermoritu. Většina bodů na této křivce byla naměřena v experimentech vycházejících ze směsi hydroxidu vápenatého a oxidu křemičitého nebo z C–S–H fází připravených dvojitém rozkladem. Oproti tomu druhá křivka B s vyššími koncentracemi SiO_2 byla získána z dat naměřených při hydrataci C_3S . Předpokládá se, že křivka B reprezentuje křivku metastabilní rozpustnosti produktu vznikajícího jako vrstvička na povrchu C_3S na začátku hydratace. Čerchované čáry okolo křivek A a B označují rozptyl výsledků z desítek měření provedených na různých pracovištích. Největší rozptyl naměřených hodnot je na křivce A při vyšších koncentracích CaO a je pravděpodobně způsoben různým strukturním uspořádáním C–S–H fází s daným C/S poměrem. Vedle dvou metastabilních křivek rozpustnosti jsou v diagramu zaznačeny také metastabilní křivky rozpustnosti pro hydratovaný SiO_2 a pro hydroxid vápenatý. Křivky se s křivkou A protínají v invariantních bodech popsaných v předchozím odstavci [3; 98; 102].



Obrázek 9

Rovnováha v roztoku v systému $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ při laboratorní teplotě, převzato z [3] a upraveno

Krystalický tobermorit lze laboratorně připravit mnoha způsoby a jako výchozí látky lze využít celou řadu materiálů. Kromě klasické hydrotermální syntézy vycházející z páleného vápna a krystalického či amorfního zdroje SiO_2 lze využít také prekurzorů připravených na mokré cestě či lze vstupní suroviny před samotnou hydrotermální reakcí upravit mechanochemicky v mlýně. Zmíněné postupy a hlavní vstupní suroviny budou podrobněji popsány v následujících kapitolách.

3.4.1 Vstupní suroviny

Jak již byl řečeno v předešlých kapitolách základními výchozími pevnými surovinami pro syntézu C-S-H fází jsou oxid křemičitý a oxid vápenatý. Oxid křemičitý lze použít v různých formách, jak krystalický tak i amorfni. Oxid vápenatý je nejčastěji připravován z přírodního vápence nebo sráženého uhličitanu vápenatého.

Oxid křemičitý

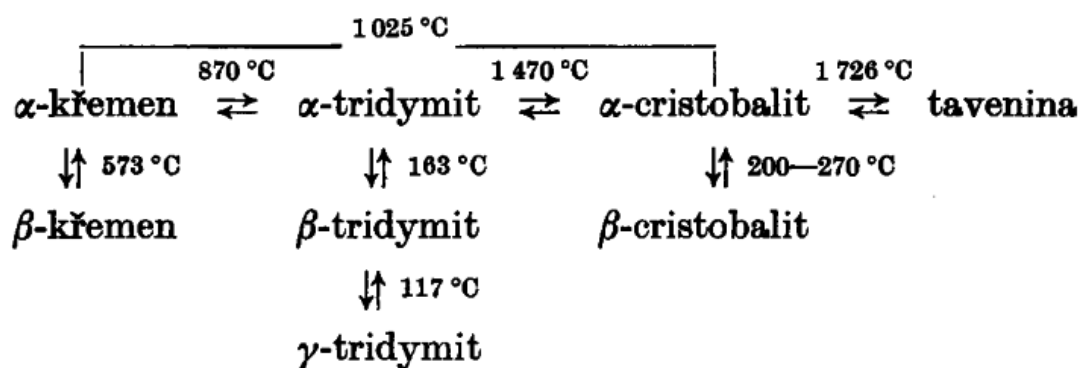
Oxid křemičitý (křemen) se v přírodě běžně vyskytuje, tvoří více než 10 % hmotnosti zemské kůry. Vyskytuje se převážně v krystalické formě v pískách či pískovcích a v mnoha dalších přírodních materiálech. Vedle krystalických forem lze nalézt i amorfni zdroje jako je křemelina či vulkanická skla. Pro velkou část průmyslové výroby (výroba skla, keramiky, cementu,...) se využívá právě přírodních zdrojů. Pro speciální účely se využívá i velice čistý syntetický

připravený SiO₂ nebo jsou ve velké míře využívány vedlejší produkty vznikající při výrobě křemíku nebo ferosilicia. [103]

Základní strukturní jednotkou oxidu křemičitého i dalších křemičitých struktur je křemičitanový tetraeder [SiO₄]⁴⁻, v jehož středu je umístěn atom křemíku, který je obklopen čtyřmi atomy kyslíku umístěnými v rozích tetraedru. Každý atom kyslíku je koordinován na dva atomy křemíku, čímž dochází k vytvoření polymerních struktur. Sdílením dvou kyslíkových atomů vznikají řetězce, sdílením tří atomů vrstvy a při sdílení všech čtyř atomů kyslíku 3D síť. Vazba Si–O má délku 0,162 nm, přičemž vzdálenost mezi středy obou jader atomů je 0,191 nm. Díky tomuto má vazba částečně iontový charakter a je nejstabilnější vazbou z Si–X skupiny. [104; 105]

Krystalický oxid křemičitý existuje v různých polymorfních modifikacích. Při normálním tlaku existují čtyři modifikace: křemen, cristobalit, tridymit a křemenné sklo. Sled modifikačních přeměn je zobrazen na obrázku 10. Všechny tři krystalické formy existují v β a α modifikaci odpovídající nízkoteplotní a vysokoteplotní formě. Tridymit přechází při chlazení až na γ modifikaci. Nejstabilnější, tudíž nejvíce v přírodě zastoupenou fází je β–křemen, krystalizující v trigonální mřížce. Při zahřívání β–křemene nad 573 °C dochází k přeměně na vysokoteplotní formu, hexagonální α–křemen. Pokud se jedná o velmi čistý křemen, přechází při 1025 °C na α–cristobalit, pokud obsahuje nečistoty, nastává od 870 °C pomalá přeměna na α–tridymit, který při 1470 °C přechází na α–cristobalit.

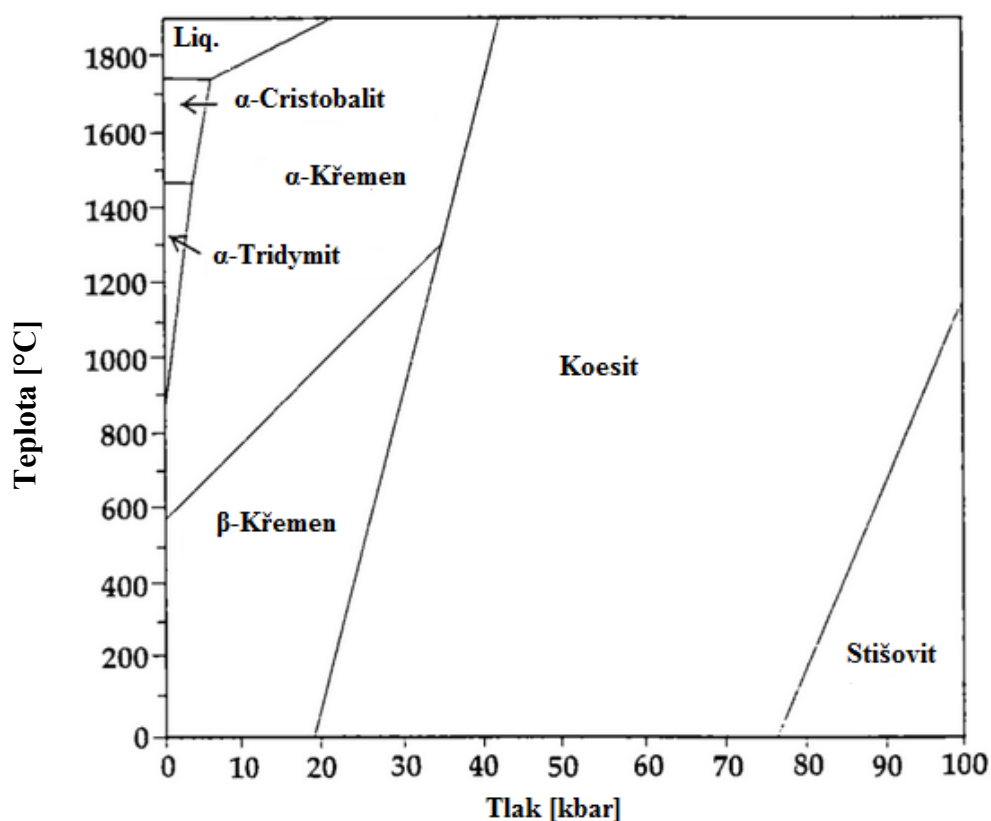
Naopak při chlazení vysokoteplotní α forem, cristobalit a tridymit nepřechází zpět na křemen, ale přemění se na nízkoteplotní β–cristobalit a γ–tridymit. Tyto displacivní přeměny probíhají velmi rychle, dochází při nich pouze k malým strukturním změnám bez přerušení vazeb. Struktura vysokoteplotních a nízkoteplotních modifikací je tedy velmi podobná. [15; 103]



Obrázek 10

Sled modifikačních přeměn krystalického oxidu křemičitého, převzato z [15]

Vedle zmíněných modifikací můžou při zvýšeném tlaku vznikat další formy SiO₂. Oblast stability jednotlivých modifikací SiO₂ v závislosti na teplotě a tlaku je zobrazena na obrázku 11. Jednou z vysokotlakých forem SiO₂ je koesit (dle [15], angl. coesite). Jedná se o monoklinickou formu oxidu křemičitého, krystalizující při tlacích vyšších jak 2 GPa a zvýšené teplotě. Struktura je složena z křemičitanových tetraedrů uspořádaných do čtyřčlenných kruhů na rozdíl od nízkotlakých forem, kde jsou tetraedry uspořádány do šestičlenných kruhů. Díky tomuto nedochází při snížení tlaku a teploty k přeměně koesitu na křemen, ale je zachována metastabilní vysokotlaká forma. Při teplotách nad 1700 °C však dochází k přeměně na cristobalit. Koesit byl poprvé laboratorně připraven v roce 1953 z amorfního SiO₂, byl však nalezen i v přírodě v meteoritickém kráteru v Arizoně, kde pravděpodobně vznikl díky nárůstu teploty a tlaku po dopadu meteoritu. [103; 105; 106]



Obrázek 11

Fázová diagram systému SiO_2 , převzato z [103] a upraveno

Při zvýšení tlaku nad 7 GPa vzniká další vysokotlaká modifikace, stišovit (dle [15], angl. stishovite). Křemičitanové tetraedry jsou stejně jako u koesitu uspořádány do čtyřčlenných kruhů. Je isostrukturní s rutillem (TiO_2), krystalizuje tedy ve čtverečné soustavě a má největší hustotu ze všech modifikací SiO_2 , $4,35 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. V laboratoři byl připraven v roce 1961, později byl společně s koesitem nalezen v meteoritických kráterech.

Při zvýšeném tlaku a teplotě, v hydrotermálních podmínkách, vzniká další modifikace, keatit. V přírodě zatím nalezen nebyl, lze ho připravit v laboratoři v autoklávu reakcí SiO_2 v alkalickém prostředí. Vedle zmíněných modifikací existují ještě další formy SiO_2 , které nejsou zcela popsány nebo nemají znatelný význam. [103; 105; 106]

Jak již bylo zmíněno dříve, oxid křemičitý neexistuje pouze v krystalické, ale i v amorfní formě. Přírodní zdroj může být biogenní (křemelina) nebo anorganický, kdy vzniká z plynné fáze při vulkanických erupcích či je vysrážen z přesyceného roztoku. Synteticky lze amorfni SiO_2 připravit analogicky jako v přírodě; při zvýšené teplotě z plynné fáze nebo z vodného roztoku monomeru. Prvním zmíněným postupem vzniká mikrosilika, druhým postup bude popsán dále v práci v kapitole zabývající se sol-gel procesem. Pro amorfni SiO_2 připravené popsány metodami není snadné přejít do krystalické formy. Díky částečně kovalentnímu charakteru vazeb je ke krystalizaci potřeba zvýšit teplotu nebo přidat vhodné rozpouštědlo, ideálně vodu při hydrotermálních podmínkách. Vedle zmíněných fází, je amorfni fáze i přechlazená tavenina označující se jako křemenné sklo či skelný SiO_2 . [103; 107]

Nejpoužívanějším amorfni zdrojem SiO_2 je mikrosilika. Jedná se o velmi jemný amorfni minerální materiál s vysokým zastoupením oxidu křemičitého. Vzniká jako vedlejší produkt při výrobě křemíku nebo slitiny ferosilicia v elektrických pecích. Používá se jako reaktivní příměs při výrobě cementu či betonu nebo jako zdroj SiO_2 právě při syntéze vápenatých

hydrosilikátů. Mikrosilika obsahuje více jak 85 % amorfního SiO_2 , zbytek je tvořen různými příměsemi v závislosti na charakteru přípravy. Jako mikroplnivo se vyznačuje mimořádně velkým měrným povrchem, pohybujícím se v rozmezí $15\,000\text{--}30\,000\text{ m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$. Částice mají kulovitý charakter a většina, až 95 % částic, je menších jak $1\text{ }\mu\text{m}$. Díky těmto charakteristikám je mikrosilika velmi reaktivním pucolánovým materiálem s předvídatelnými fyzikálními a chemickými vlastnostmi. [108; 109]

Vápenec

Vápenec je sedimentární hornina skládající se převážně z uhličitanu vápenatého (CaCO_3). Jedná se o křehkou, dokonale štěpnou horninu, jejíž barva se v závislosti na obsahu nečistot mění od bílé po tmavě šedou.

Vápenec vzniká nejčastěji ukládáním kosterních zbytků živočichů a rostlin vylučujících CaCO_3 (organogenní vápenec), vysrážením z roztoků (chemogenní vápenec) nebo ukládáním jemné drti či větších úlomků organogenního uhličitanu (detritické vápenec). Postupným usazováním se vytvořila mohutná ložiska, popřípadě celá horstva. Působením dešťové vody, říček a potoků se vápenec znovu po malých částech rozpouští a je přenášen do moře. Tím je uzavírán stálý koloběh vytváření vápence. [110]

Z chemického hlediska je v hornině obsažen v nejvyšší míře výhradně uhličitan vápenatý, často s příměsí uhličitanu hořečnatého (dolomit), křemene, Al_2O_3 či Fe_2O_3 . V závislosti na množství obsaženého dolomitu lze vápenec rozdělit na několik typů (viz tabulka 3).

Tabulka 3

Základní rozdělení uhličitanových hornin dle obsahu dolomitu, převzato z [111]

Název horniny	Kalcit (CaCO_3) [%]	Dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) [%]
vápenec	> 90	< 5
hořečnatý vápenec	90–95	5–10
dolomitický vápenec	50–90	10–50
vápenatý dolomit	10–50	50–90
dolomit	< 10	> 90

Uhličitan vápenatý se v bezvodém stavu vyskytuje ve třech modifikacích. Nejčastěji se vyskytuje kalcit, krystalizující v trigonální soustavě. Méně časté jsou za normálních podmínek metastabilní fáze, ortorombický aragonit a hexagonální vaterit. Nejméně stabilní formou za normálních podmínek je vaterit, který ve vodném prostředí velmi rychle rekrystalizuje na kalcit a při zvýšené teplotě ($80\text{ }^\circ\text{C}$) na aragonit. Rozpustnost ve vodě klesá v řadě vaterit, aragonit, kalcit. [112]

Při zahřívání se vápenec rozkládá za spotřeby tepla na oxid vápenatý a oxid uhličitý [15]. Tento proces je základem výroby páleného vápna a je důležitý i při syntéze vápenatých hydrosilikátů, kdy reaktivní CaO , jako jeden z hlavních prekurzorů, je získáván právě pálením vápence v peci. Reakce (dekarbonizace) probíhá dle následující rovnice [113]:



Proces je vratný, přičemž směr reakce závisí na teplotě a na parciálním tlaku oxidu uhličitého v prostředí kde se nachází CaCO_3 . Aby reakce probíhala dle rovnice 8, musí být parciální tlak CO_2 v prostředí nad CaCO_3 větší než parciální tlak CO_2 v okolním prostředí. K rozkladu začíná velmi pomalu docházet při 600 °C ve vakuu. Se zvyšující se teplotou roste i rychlost reakce, přičemž ideální teplota výpalu je 1000–1100 °C v závislosti na složení vápence. Nejvyšší reaktivitu s vodou získává vápno výpalem na 900–1000 °C, kdy vznikají krystaly CaO o velikosti 0,5–2 μm . [113]

Čistý vápenec je zpracováván především ve vápenkách a cementárnách a nachází uplatnění i v řadě dalších průmyslových odvětví. Využívá se v chemickém, papírenském a gumárenském průmyslu. Mleté vápence se používají k odsiřovacím procesům a neutralizaci kyselých vod. Jemně mletý vápenec se používá v zemědělství k výrobě krmných směsí a hnojiv. Dále ho lze použít při výrobě plastů jako plnivo nebo ve farmaceutickém průmyslu při výrobě léků.

3.4.2 Hydrotermální reakce

Přestože jsou reakce v hydrotermálních podmínkách známy více jak 100 let, neexistuje jednotná definice. Byrappa ve své knize z roku 2001 [114] definuje hydrotermální reakci jako jakoukoli heterogenní chemickou reakci probíhající v uzavřeném systému v přítomnosti rozpouštědla (ať už vodného či nevodného) při teplotách vyšších než pokojových a tlaku vyšším než jedna atmosféra. V posledních letech jsou všechny tyto reakce označovány jako reakce solvotermální, přičemž termín hydrotermální je používán pouze pro reakce probíhající v přítomnosti vody jako rozpouštědla.

Jako první použil termín „hydrotermální“ britský geolog sir Roderick Muchinson v polovině devatenáctého století k popisu procesu tvorby hornin a minerálů vznikajících vlivem působení horkých vodných roztoků na zemskou kůru. Schafthaul v roce 1845 [115] jako první úspěšně napodobil procesy probíhající v přírodě při vzniku minerálů a využil hydrotermálních podmínek k přípravě velmi malých krystalů křemene z čerstvě vysrážené kyseliny křemičité. Od té doby jsou vlastnosti hydrotermálních systémů využívány k celé řadě laboratorních i průmyslových procesů:

- syntéza nových fází a komplexů,
- fázové přeměny,
- růst krystalů anorganických sloučenin,
- příprava nanokrystalů definované velikosti a morfologie,
- extrakce kovů z jejich rud,
- rozkladné a korozní procesy, dehydratace,
- hydrolýza,
- stabilizace nebezpečných odpadů, atd.

Hydrotermální resp. solvotermální reakce jsou prováděny ve speciálních uzavřených nádobách, autoklávech, kde tlak v systému odpovídá tlaku nasycené vodní páry při dané teplotě nebo přímo ve vysokotlakých autoklávech lze tlak regulovat. Reakce probíhají při subkritických až superkritických teplotách, kritická teplota se liší dle typu rozpouštědla. Nejčastěji používaným rozpouštědlem je voda, přičemž ve většině aplikací se využívají teploty nižší než je kritický bod vody, tedy teploty nižší než 374 °C a tlak nižší jak 22 MPa. Pod touto teplotou jsou fyzikální vlastnosti vody jako hustota, viskozita či dielektrická konstanta přímo závislé na teplotě a tlaku a lze je kontrolovat. Vedle změny fyzikálních vlastností, dochází při dosažení kritického bodu také ke změně rychlosti reakce, která při subkritických podmínkách obecně se zvyšující se teplotou roste. Naopak při teplotách přesahujících kritický

bod může dojít ke změně reakční rychlosti způsobenou právě změnami ve fyzikálních vlastnostech vody. Superkritických procesů se využívá především pro přípravu speciálních materiálů [114; 116; 117].

Díky vyšší teplotě a tlaku dochází ke zvýšení rozpustnosti výchozích látek, a tedy ke zvýšení reaktivity systému. Hlavním rozdílem mezi reakcemi probíhajícími v pevném stavu a hydrotermálními reakcemi je reaktivita, která je zapříčiněna jinými mechanismy vzniku nových fází. U reakcí v pevném stavu je průběh reakce řízen především difuzí látky k fázovému rozhraní, zatímco u hydrotermálních syntéz reaktanty reagují ve formě iontů nebo molekul rozptýlených v roztoku a průběh reakce závisí tedy převážně na rozpustnosti látek vstupujících do reakce.

Obecně lze průběh procesu krystalizace rozdělit do dvou kroků, a to rozpouštění vstupních surovin a nasycení roztoku a následná krystalizace. V prvním kroku je proces rozpouštění v hydrotermálních podmínkách urychlen zvýšenou teplotou a tlakem. V druhém kroku po nasycení roztoku dochází ke krystalizaci a růstu krystalů nových fází, přičemž může docházet také k opětovnému rozpouštění a rekrystalizaci již vzniklých fází. Přednostně rostou větší krystaly, zatímco ty menší mají vyšší rozpustnost a dochází k jejich opětovnému rozpouštění. Tento se proces se nazývá Oswaldovo zrání. Na výsledné fázové složení systému má tedy hlavní vliv složení vstupní směsi, teplota a tlak v uzavřeném systému a v neposlední řadě délka hydrotermální reakce. Nepochybnou výhodou hydrotermálních reakcí je možnost přípravy materiálů, které klasickou reakcí v pevném stavu nelze připravit či celou reakci urychlit. Další výhodou je možnost řízení průběhu reakce a tudíž i výsledku reakce, díky čemuž můžeme připravovat materiály přesně daných vlastností [114; 118; 119].

Lze říci, že obecný průběh tvorby vápenatých hydrosilikátů v systému $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ se v závislosti na zvolených podmínkách reakce neliší. Při laboratorních podmínkách probíhají reakce velmi pomalu a ve většině případů vedou pouze k vytvoření semikrystalických C-S-H fází. Zvýšení teploty a tlaku urychluje probíhající reakce a vede k vytvoření krystalických vápenatých hydrosilikátů, jejichž složení závisí na řadě již dříve zmíněných faktorů. Syntéza probíhá při zvýšených teplotách minimálně nad $120\text{ }^\circ\text{C}$ a vhodném C/S poměru, který je v případě tobermoritu v rozmezí 0,8–1. Na průběh reakce má zásadní vliv rozpustnost použitých výchozích složek, kterými jsou nejčastěji hydroxid vápenatý a oxid křemičitý. Zatímco rozpustnost hydroxidu vápenatého se s teplotou silně zmenšuje, u oxidu křemičitého je tomu naopak. Pro vyhodnocení optimální teploty reakce je potřeba najít průsečík obou rozpustností. Při určování vhodných reakčních teplot záleží na velikosti částic a krystalinitě použitého oxidu křemičitého. Vhodné teplotní rozmezí pro přípravu tobermoritu se nachází v širokém rozmezí od $120\text{ }^\circ\text{C}$ až do $195\text{ }^\circ\text{C}$, kdy ale již může docházet k rekrystalizaci na xonotlit (viz rovnice 1) [22; 99].

Kinetiku hydrotermální přípravy tobermoritu ze systému $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ zkoumala řada autorů. Průběh tvorby tobermoritu je ne-isokinetický. Z počátku je hlavním řídicím mechanismem rychlost rozpouštění zrn SiO_2 . Po určité době dochází ke změně hlavního řídicího děje a hlavním řídicím mechanismem se stává difuze SiO_2 skrz vrstvu produktů na povrchu zrn. V poslední fázi reakce dochází k poslední změně mechanismu, kdy je hlavním řídicím dějem reakce zbylého SiO_2 se vzniklými C-S-H fázemi. Chan a kol. [120] popsali kinetiku zmíněného systému následující rovnicí:

$$1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} = k \cdot t^{\frac{1}{n}}, \quad (9)$$

kde α vyjadřuje množství zreagovaného SiO_2 , k je rychlostní konstanta a t reakční čas. Faktor n závisí na mechanismu reakce, přičemž pokud $n = 1$ je řídicím dějem reakce na fázovém rozhraní, pokud $n = 2$ je hlavním řídicím dějem ustálená difuze vrstvou produktu (Janderova rovnice) [121]. Tyto výsledky experimentálně ověřili Bernstein a Fehr [122], kteří k určení reakční kinetiky využili in-situ neutronové difrakční analýzy.

Podrobně popsali reakční mechanismus vzniku tobermoritu z Ca(OH)_2 a křemene Brandstetr a Šauman [8]. Počáteční reakcí Ca(OH)_2 s rozpuštěným SiO_2 ve formě H_4SiO_4 či H_3SiO_4^- nebo $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ vzniká na povrchu zrn křemene semikrystalická fáze C–S–H (II) o C/S poměru přibližně 1,5. Vzniklý C–S–H (II) dále reaguje s křemenem za vzniku C–S–H (I) o C/S poměru 1,25, hydroxid vápenatý v roztoku je postupně spotřebován a C/S poměr klesne až na 0,8. V závěrečné fázi reakce vzniká 11 Å tobermorit reakcí C–S–H (I) s křemenem. Rychlost této přeměny závisí do značné míry na teplotě a také na volbě křemičité složky, v případě použití silikagelu místo křemene je doba potřebná k reakci mnohem delší. Při teplotě 175 °C lze tobermorit určit již během 12 hodin, při teplotě 125 °C až po několika dnech. Při C/S poměru systému nižším než 0,8 zůstává nezreagovaný křemen, který dále reaguje se vzniklým tobermoritem a vzniká gyrolit. Tato reakce je však velmi pomalá a méně pravděpodobná než preferovaná rekrystalizace na xonotlitu.

Díky strukturním podobnostem amorfních či semikrystalických C–S–H fází, vznikajících při hydrataci Portlandského cementu, s krystalickými vápenatými hydrosilikáty se jejich laboratorní přípravou hydrotermální cestou zabývala celá řada autorů. Při hydrotermální syntéze 11 Å tobermoritu je obecně vycházeno ze tří základních surovin, a to zdroje SiO_2 , zdroje CaO a čisté převařené destilované vody. V C–S–H systému může krystalizovat řada fází, přičemž složení produktu závisí v první řadě na C/S poměru (viz obrázek 1).

Jeden z prvních výzkumů zabývajících se hydrotermální přípravou C–S–H fází v širokém rozmezí C/S poměrů provedli Flint a kol. [123]. Jako výchozí látku použili vápenaté hydrosilikáty připravené precipitací z roztoku silikagelu a hašeného vápna, které byly následně autoklárovány v železných bombičkách. Fázi připomínající přírodní tobermorit připravili při teplotách v rozmezí 150–250 °C po 7–42 dnech ze směsi s C/S poměrem 0,8. Podobnou studii provedli Hong a Glasser [4], kteří vycházeli z amorfního C–S–H gelu připraveného ze směsi aerosilu a Ca(OH)_2 s využitím poměru voda:pevná látka (v/p) okolo 10. Připravené směsi byly homogenizovány po dobu až jednoho roku a poté autoklárovány v prostředí nasycené vodní páry. 11 Å tobermorit byly připraveny ze směsi o C/S poměru 0,83, přičemž reakce probíhala při 140 °C po dobu 90 dní. Při vyšších teplotách či delší době reakce byla prokázána tvorba xonotlitu. Podmínky přechodu 11 Å tobermoritu na xonotlit studovali také Hartmann a kol. [124], kteří pro přípravu obou zmíněných fází použili směs CaO připraveného kalcinací CaCO_3 s křemenným pískem a destilovanou vodou v poměru v/p rovnému 7,5. Výchozí směs autoklávovali po dobu 40,5 hodiny při 180 °C a 230 °C. Nižší teplota současně s nižším C/S poměrem (0,55) vedla k tvorbě 11 Å tobermoritu, zatímco zvýšení teploty na 230 °C a zvýšení C/S poměru na 0,83 vedlo k vytvoření xonotlitu [125; 126].

Z charakteru rozpustnosti výchozích látek v hydrotermálních podmínkách vyplývá, že dalším důležitým faktorem pro syntézu tobermoritu je krystalinita a granulometrie výchozího zdroje SiO_2 . El-Hemaly a kol. [127] zkoumali vliv použitého zdroje SiO_2 na charakter výsledného produktu. Jako zdroj SiO_2 využili křemenný písek, koloidní SiO_2 a křemenné sklo. Výsledný C/S poměr směsi s CaO byl v rozmezí 0,8–1,0. Reakce probíhali v prostředí nasycené vodní páry při teplotách 120–180 °C po dobu až 16 týdnů. Zjistili, že pro přípravu 11 Å tobermoritu je výhodnější použití krystalického křemenného písku u kterého

konverze na tobermorit probíhá snadněji než u koloidního SiO₂ či křemenného skla, kde probíhá reakce velmi pomalu a výsledkem je pouze semikrystalická C–S–H fáze. Jako vhodnější je vyhodnocen nižší C/S poměr (tedy 0,8), při kterém je míra konverze na xonotlit nižší než při užití C/S poměru rovnému 1,0. Tyto výsledky potvrdili i Sato a Grutzeck [128], kteří uvádí fakt, že čím větší je rozpustnost/reaktivita výchozího zdroje SiO₂ tím složitější je připravit krystalický tobermorit.

Vliv granulometrie zdroje SiO₂ zkoumali také Bernstein a Fehr [122] pomocí in-situ neutronové difrakční analýzy. Pro přípravu 11 Å tobermoritu využili směsi kalcinovaného CaCO₃ a křemenného písku s průměrnou velikostí částic 8 µm a 16 µm, C/S poměr byl zvolen 0,5. Poměr vody a suché směsi byl 0,8. Vzorky byly v přítomnosti vodní páry autoklávovány 10 hodin při 210 °C. Bylo zjištěno, že zdroj SiO₂ s menšími částicemi je reaktivnější a urychluje celý průběh hydrotermální tvorby 11 Å tobermoritu.

Vedle krystalinity a granulometrie zdroje SiO₂ hraje v reaktivitě systému výraznou roli i množství přidané vody. Kikuma a kol. [129] zkoumali vliv volby v/p na množství 11 Å tobermoritu. Jako výchozí látky použili kalcinovaný CaCO₃ a křemenný písek s průměrnou velikostí částic 2,2 µm, přičemž v/p poměr byl zvolen v rozmezí 1,7 až 9,0. Z výsledků plyne, že pouze nejnižší v/p poměr, tedy 1,7, nevedl k tvorbě 11 Å tobermoritu. Pro ostatní vzorky nebyl zjištěn významný vliv množství vody na reaktivitu systému. Obecně lze říci, že v/p poměr je v různých studiích volen velmi odlišně a chybí souhrnné zpracování popisující vliv množství vody na reaktivitu systému v závislosti na použitém zdroji SiO₂ či na délce reakce.

3.4.3 Sol-gel syntéza prekurzorů pro hydrotermální syntézu

Pro syntézu velmi čistých práškových materiálů s definovanými vlastnostmi je ve velké míře využíván sol-gel proces. Existuje celá řada definic tohoto procesu. Brinker a Scherer ve své knize [130] definují sol-gel proces jako metodu přípravy keramických materiálů, při kterém je nejprve připraven sol, následuje gelace solu a odstranění rozpouštědla. Sol je stabilní koloidní suspenze pevných částic v kapalině. Gel je porézní kontinuální 3D struktura.

Sol-gel metoda je známa už od 19. století, kdy ji objevili Ebelmen [131] a Graham [132] při studiu křemičitanových gelů. Potenciál tohoto procesu rozeznali v padesátých a šedesátých letech 20. století Roy a kol [133]. Použili sol-gel proces k syntéze nových keramických materiálů oxidového složení obsahujících prvky jako Al, Si, Ti, Zr a další. Syntéza takových materiálů je klasickými metodami nemyslitelná. V dnešní době je sol-gel proces využíván pro přípravu krystalických či amorfních prášků, vláken a tenkých vrstev nejen v oboru přípravy keramiky. Jeho hlavními výhodami je možnost práce při nižších teplotách než je tomu při klasických syntézách v pevné fázi a příprava velmi přesně definovaných vícesložkových systémů o vysoké čistotě [134].

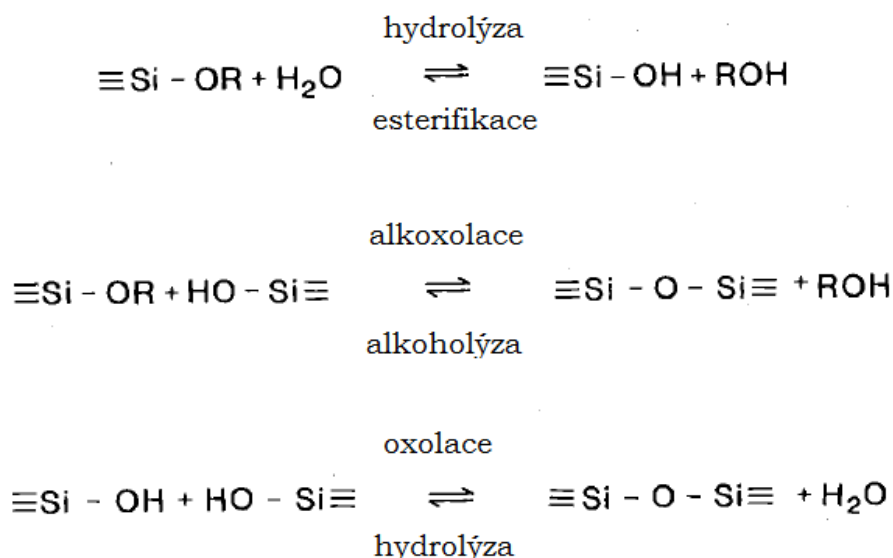
Hlavními řídicími ději sol-gel procesu je hydrolýza a následná kondenzace molekulárních prekurzorů. Pro syntézu lze použít dva základní typy prekurzorů: vodné roztoky anorganických solí nebo alkoxidy kovů o obecném složení M(OR)_z. Výhodou použití alkoxidů kovů je jejich jednoduchá příprava, komerční dostupnost a především vysoká reaktivita s vodou. Stabilitu a reaktivitu alkoxidů lze popsat modelem parciálního náboje, ve kterém je závislost velikosti parciálního náboje δ na atomu i dána vztahem:

$$\delta_i = \frac{(\bar{\chi} - \chi_i^0)}{n \cdot \sqrt{\chi_i^0}}, \quad (10)$$

kde χ je průměrná elektronegativita systému, χ_i^0 je elektronegativita atomu i a n je konstanta rovna 1,36. Při interakci atomů dochází k vzájemnému přenosu elektronů, který je zastaven při dosažení průměrné hodnoty elektronegativity všech atomů χ . Výsledný kladný či záporný náboj na atomu prvku odpovídá právě parciálnímu náboji. Díky nižší elektronegativitě jsou obecně reaktivnější alkoxidy přechodných kovů než alkoxidy elektropozitivnějšího křemíku, které s vodou reagují výrazně pomaleji.

Hlavním prekurzorem používaným při syntéze křemičitých sloučenin je tetraethyl orthosilikát neboli tetraetoxysilan (TEOS), jehož složení lze zapsat jako $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ [130; 135]. Jelikož ve vodném prostředí hydrolyzuje, při práci s ním se ve většině případů jako rozpouštědlo využívá etanol [136] či isopropanol [137] nebo terahydrofuran (THF) [130].

Schematické znázornění transformace tetrafunkčního alkoxidu křemíku na křemičitý gel ve směsi etanol-voda je zobrazeno na obrázku 12. Prvním krokem reakce je hydrolyza, při které je alkoxidová skupina nahrazena skupinou hydroxylovou při současném uvolnění alkoholu. Následné polykondenzační reakce vedou k vytvoření siloxanových skupin ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$) a jako vedlejší produkt při reakci se uvolňuje alkohol nebo voda. Ve většině případů dojde ke kondenzaci rychleji než je dokončena úplná hydrolyza až na monomerní kyselinu křemičitou.

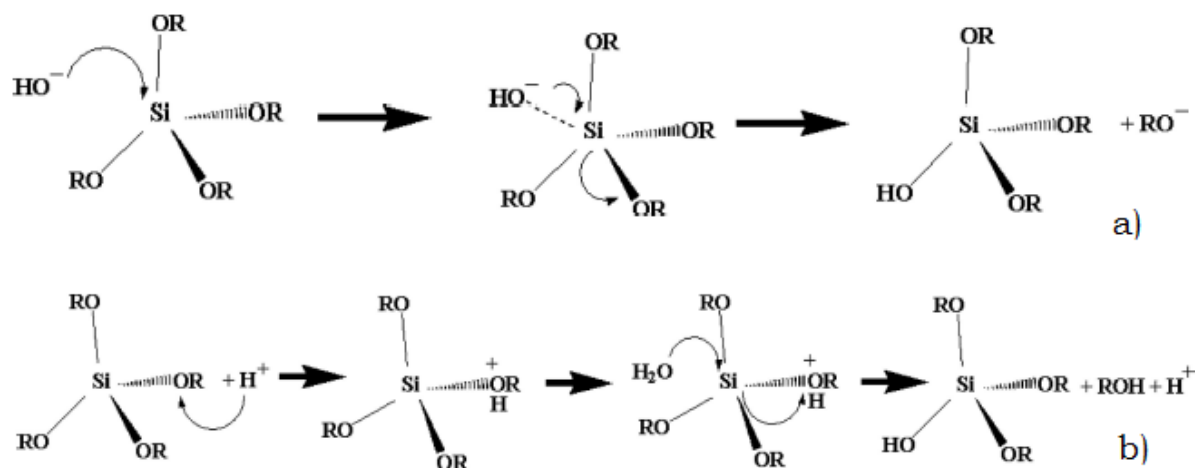


Obrázek 12

Obscné schéma sol-gel procesu křemičitého prekurzoru, převzato z [130] a upraveno

Mechanismus hydrolyzy lze popsat jako nukleofilní substituci a její průběh je závislý na pH systému. Při bazické katalýze (př. NaOH , NH_4OH) dochází k nukleofilní adici hydroxidového aniontu na atom křemíku, který má kladně nabitý parciální náboj, čímž je zvýšeno koordinační číslo na křemíku. Dalším krokem je přenos náboje v rámci vzniklého přechodného stavu vedoucí k oddělení alkoxidového aniontu, který reaguje s přítomnou vodou. Celý proces bazické katalýzy je schematicky znázorněn na obrázku 13a. Při kyselé katalýze (př. HCl) je reakční průběh odlišný (viz obrázek 13b). Na počátku dochází k protonaci kyslíkového atomu alkoxidového ligandu vedoucí ke vzniku reaktivního kationtu. Vytvořený kation následně reaguje s vodou a stejně jako při bazické katalýze je vytvořena $\text{Si}-\text{OH}$ vazba a je uvolněn alkohol. Kyselé katalýzy urychluje hydrolyzu, zatímco při bazické katalýze je reakce sice pomalejší, ale její průběh lze lépe řídit [130; 138].

Simultánně s hydrolýzou probíhá v systému i již zmíněná polykondenzace. Polykondenzace je komplexní proces, v literatuře jsou popsány tři základní mechanismy polykondenzace, přičemž převládající mechanismus závisí na reakčních podmínkách. Při alkoxolaci a oxolaci dochází k vytvoření oxo-můstku mezi dvěma atomy křemíku. Průběh obou kondenzačních reakcí je v podstatě stejný, při alkoxolaci je po substituci eliminována molekula alkoholu, zatímco u oxolace molekula vody. Pokud nejsou všechna koordinační místa křemíku zaplněna, může dojít k poslednímu typu kondenzační reakce, olaci. Při olaci dochází k vytvoření hydroxo-můstku a eliminaci molekuly rozpouštědla (voda nebo alkohol). Všechny reakce jsou katalyzovány protony, tudíž stejně jako u hydrolýzy dochází při bazické katalýze ke zpomalení reakce [136].

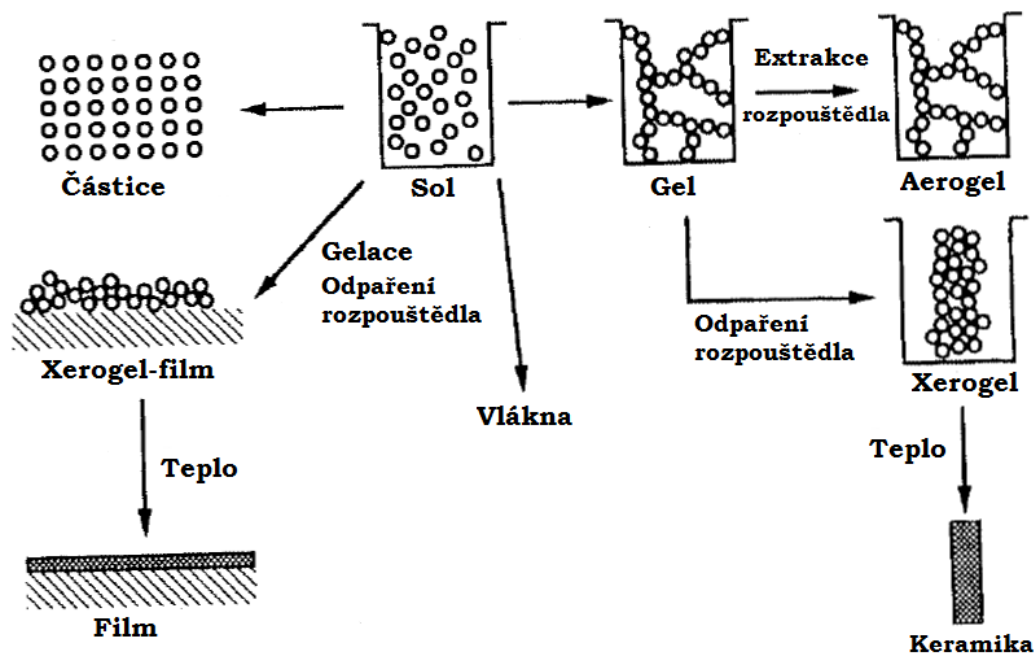


Obrázek 13

Schematické znázornění průběhu hydrolýzy a) bazická katalýza, b) kyselá katalýza; převzato z [138]

Rychlost hydrolýzy $\text{Si}(\text{OR})_{4-n}(\text{OH})_n$ v kyselém prostředí ($\text{pH} < 1,5$) je vyšší než rychlost kondenzace, neboť alkoxidové skupiny lépe stabilizují přechodný stav. Navíc se rychlost kondenzace zpomaluje s rostoucí délkou křemičitanového řetězce. Z tohoto důvodu, při kyselé katalýze v počátcích reakce vznikají Si–O–Si řetězce, které se rozvětvují a síťují až při stárnutí. Naopak v bazickém prostředí ($\text{pH} > 3$) stabilita přechodového stavu roste a v důsledku toho roste i rychlost hydrolýzy s rostoucí délkou křemičitanového řetězce. Výsledkem je silně zesíťovaný gel. Obecně je rychlost kondenzačních reakcí nejpomalejší při pH mezi 2–3, kde se nachází izoelektrický bod kyseliny křemičité. Struktura a morfologie výsledného gelu je kromě typu katalýzy a pH reakčního prostředí ovlivněna i dalšími faktory. Mezi nejdůležitější patří struktura molekulárního prekurzoru, hydrolyzní poměr, koncentrace katalyzátoru, typ rozpouštědla a v neposlední řadě i teplota reakce [136; 139].

Po gelaci následuje stárnutí gelu tzv. synereze. V této fázi ještě stále dobíhají polykondenzační procesy a dochází k uspořádávání struktury, což má za následek zvýšení soudržnosti gelu a snížení porozity. Po procesu stárnutí následuje vysušení vzniklého gelu. Během sušení je zbývající tekutina z porézního gelu odstraněna a vzniká xerogel. Během procesu sušení dochází k velkému poklesu objemu a může dojít ke zhroucení gelové struktury. Proto se pro speciální účely zachování objemu a stability používá sušení za superkritických podmínek, při kterých vzniká aerogel. Ve většině případů jsou gely i xerogely amorfni, ale při zahřátí mohou krystalizovat. Celý průběh sol-gel procesu je ilustrován na obrázku 14 [135; 140].



Obrázek 14

Schéma celého sol-gel procesu, převzato z [130] a upraveno

Práškové krystalické či amorfni materiály lze použít jako výchozí prekurzor pro hydrotermální syntézu. Výhodou prekurzoru připraveného sol-gel cestou je, jak už bylo řečeno jeho vysoká čistota a cílená struktura, která umožňuje snížit především dobu hydrotermální reakce a připravit cílený materiál bez příměsí výchozích nezreagovaných složek. Nedlouho po využití sol-gel techniky k přípravě keramiky, započala její využití i v oboru mineralogie [141; 142]. Jako zdroj SiO_2 je nejčastěji využíván již zmiňovaný TEOS, popřípadě sodně či amonně stabilizované koloidní roztoky kyseliny křemičité (Ludox, Levasil,...). Pro přípravu oxidů dalších prvků (Ca, Al, Mg...) se využívají především dusičnany, popřípadě uhličitany těchto prvků. Připravené gely vhodného složení jsou vypáleny v peci, kde dojde k odstranění nezreagovaných dusičnanů a organických látek, a jsou dále zpracovávány.

He a kol. [143] využili sol-gel syntézu pro přípravu čistého trikalciumpilikátu, přičemž vycházeli z TEOSu a $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a jako katalyzátor použili HNO_3 . Vzniklý gel vypálili na 1450°C a po rychlém zchlazení získali vysoce čistý trikalciumpilikát. Sol-gel proces pro syntézu prekurzorů k přípravě vápenatých hydrosilikátů v hydrotermálních podmínkách využili i Shaw a kol. [21]. Jako prekurzor pro hydrotermální syntézu použili vápenatokřemičitý alkoksidový gel vypálený při 500°C . Vzniklý amorfni prekurzor smíchali s nasyceným roztokem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ v poměru 5:1 a autoklávovali při $235\text{--}310^\circ\text{C}$ po dobu 3–5 hodin. Pomocí in-situ energiově disperzní rentgenové difrakční analýzy zkoumali mechanismus tvorby tobermoritu a xonotlitu v závislosti na podmínkách reakce.

3.4.4 Mechanochemická syntéza prekurzorů pro hydrotermální syntézu

Mechanochemie je věda, která se obecně zabývá chemickými a fyzikálně-chemickými změnami pevných látek, ke kterým dochází v důsledku působení mechanické energie. Mechanická energie vznikající v průběhu procesu mletí může vyvolávat chemické reakce, které by jinak při laboratorní teplotě neprobíhaly. Obecně lze říci, že mechanochemické reakce jsou

méně závislé na vnějším tlaku a teplotě a rychlost reakce bývá často o několik řádů vyšší než je tomu u reakcí vyvolaných zvýšením teploty. Při mletí může docházet k celé řadě chemických reakcí, jako příklad lze uvést rozklad, oxidaci či redukci a v neposlední řadě již zmiňovanou syntézu nových látek. Mletí se obvykle provádí v planetárních či vibračních mlýnech a v některých případech lze využít i vysokorychlostní desintegrátory [144; 145; 146].

Při procesu mletí může také docházet k takzvané mechanochemické aktivaci látek, kdy je díky působení mechanické energie zvýšena reaktivita látek. Takto upravené látky mohou začít spontánně reagovat, a to jak přímo v průběhu mletí, tak i po jeho ukončení. Mechanická práce je přeměna a uchována ve formě povrchové energie či jako energie metastabilně vzniklých mřížkových defektů. Mechanochemickou aktivací látek lze zvýhodnit reakční podmínky a provádět tak reakce, která vyžadují vyšší teploty či jiné speciální podmínky. Příkladem může být zvýšení rozpustnosti mechanochemicky upraveného SiO_2 [144; 145].

Boldyrev [147] uvádí, že při určitém množství vody přítomné při procesu mletí lze lokálně dosáhnout hydrotermálních podmínek. Voda může být do systému přidána úmyslně či může vznikat v průběhu mletí. Při mletí dochází k přiblížení částic, které má podle Boldyreva pravděpodobně za následek lokální zvýšení teploty a tlaku. Saito a kol. [148] jako první využili mokré mletí k přípravě vápenatých hydrosilikátů, jmenovitě afwillitu a tobermoritu. Při syntéze vycházeli ze silikagelu ($d_{50} = 4,8 \text{ } \mu\text{m}$) a $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Pro syntézu tobermoritu vycházeli z C/S poměru měnícím se v rozsahu 0,5–3. K sypké směsi přidali vodu ve v/p poměru rovnu 4 a směs mleli v planetovém kulovém mlýnu v achátových mlecích miskách o objemu 45 cm^3 . Rychlost mletí byla 700 rpm a mletí probíhalo v cyklech, kdy vždy po 15 minutách bylo mletí pozastaveno, aby nedošlo k přehřátí. Tobermorit byl mechanochemicky připraven po 5 hodinách mletí ze směsi o C/S poměru rovnu 0,8. První známky přítomnosti tobermoritu byly dle XRD analýzy patrné již po 1,5 hodině. Takto připravený tobermorit je v porovnání s tobermoritem připraveným hydrotermální reakcí pouze slabě krystalický, zatímco teplotní stabilita je u obou vzorků porovnatelná. Mi a kol. [149] uvádí že pro syntézu je velmi důležité množství přidané vody. Při v/p poměru vyšším než 4 dochází k prodloužení reakční doby a vzniku nanokrystalických struktur, zatímco při snížení poměru pod 4 dochází k nalepování materiálu na mlecí tělesa a snížení účinnosti mechanochemické aktivace.

Na výzkum japonských vědců navázala řada vědců. Garbev a kol. [150] využili mechanochemickou syntézu ke studiu struktury nanokrystalických C–S–H fází pomocí neutronové difrakce. K přípravě nanokrystalických C–S–H fází použili směs CaO a aerosilu s různými C/S poměry. Směs byla smíchána s vodou ve v/p poměru 8 a mleta po dobu 36 hodin. Všechny připravené fáze obsahovaly nanokrystalickou C–S–H fázi, která je oproti C–S–H gelu vznikajícímu při hydrataci Portlandského cementu více uspořádaná a lze ji tak lépe popsat. Podobnou studii provedli i Rodriguez a kol. [96] kteří stejným způsobem připravené vzorky zkoumali pomocí ^{29}Si MAS NMR. Black a kol. [9] připravili krystalické vápenaté hydrosilikáty ve dvou krocích. V prvním kroku byla mechanochemicky předupravena směs CaO a aerosilu, C/S poměr se pohyboval v rozmezí 0,5–2 a v/p poměr byl 4. Doba mletí byla 12 hodin. Mechanochemicky upravené nanokrystalické C–S–H fáze byly v druhém kroku autoklávovány, přičemž doba a teplota hydrotermální reakce byla volena v závislosti na předpokládaném výsledném produktu. Při přípravě 11 Å tobermoritu byla směs s C/S poměrem 0,83 autoklávována při $170 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 5 dnů, následované zvýšením teploty na $180 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 5 hodin. Čistota připravených fází byla potvrzena rentgenovou difrakční analýzou a skenovací elektronovou mikroskopií.

3.5 Souhrn poznatků z literární rešerše

Cílem teoretické části této disertační práce bylo shrnout dosavadní poznatky o jednom z nejdůležitějších minerálů patřících do skupiny vápenatých hydrosilikátů, tobermoritu. Největší důraz byl kladen na důkladný souhrn poznatků z oblasti laboratorní syntézy tobermoritu, především jeho 11 Å analogu, probíhající za hydrotermálních podmínek.

Čistě krystalické struktury tobermoritu lze dosáhnout pouze při zvýšené teplotě a tlaku, tedy v hydrotermálních podmínkách. Na základě dosavadních poznatků lze říci, že tobermorit krystalizuje z $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ soustavy při teplotách okolo 180 °C a tomu odpovídajícímu autogennímu tlaku vody. V tomto prostředí dochází ke zvýšení rozpustnosti výchozích složek, jimiž jsou CaO a SiO_2 , a vytvoření amorfních až semikrystalických C–S–H fází lišících se C/S poměrem. V průběhu reakce se C/S poměrem snižuje, až dosáhne hodnot v rozmezí 0,8–1, kdy začíná krystalizovat tobermorit. Při zmíněných podmínkách syntézy krystalizuje především 11 Å tobermorit.

Na výslednou strukturu syntetizovaného tobermoritu má vliv mnoho faktorů. V první řadě je velmi důležitá teplota a tlak reakce současně s její délkou. Názor na vhodnou délku reakce se v literatuře výrazně liší, někteří autoři zmiňují pár hodin, jiní i čtrnáct dní. Velký vliv na délku reakce mají především zvolené výchozí látky. Obecně platí, že rozpustnost zdroje SiO_2 je hlavní parametr řídící rychlost reakce. Dle dosavadních publikovaných výsledků je proto vhodnější zdroj obsahující menší částice, které se rychleji rozpouštějí a dochází tak k urychlení reakce. Na rozpustnosti zdroje SiO_2 má však vliv i jeho krystalinita, přičemž amorfní fáze reagují pomaleji a často vzniká pouze nedokonale krystalický tobermorit. Rozpustnost výchozích látek je v neposlední řadě ovlivněna i množstvím vody přítomné v reakčním systému. Obsáhlejší studie popisující vliv množství přidané vody však zatím nebyla publikována.

Při klasické syntéze je výchozí směs vytvořena smísením vybraných zdrojů SiO_2 a CaO , kterými jsou nejčastěji přímo zmíněné oxidy, u SiO_2 nejčastěji ve formě křemenného písku či mikrosiliky. Nevýhodou využití zmíněných výchozích látek je jejich především u krystalických zdrojů nízká rozpustnost a ne vždy stoprocentní čistota. Pro syntézu čistého prekursoru o definovaných vlastnostech lze využít sol-gel proces, při kterém jsou jako výchozí látky použity tetraethyl orthosilikát a dusičnan vápenatý. Z připraveného prekursoru poté v hydrotermálních podmínkách může krystalizovat velmi čistý tobermorit, přičemž díky definované struktuře prekursoru lze snížit potřebný reakční čas a zvýšit čistotu výsledného prekursoru.

Další možností syntézy 11 Å tobermoritu je mechanochemická předúprava vstupních surovin. Díky mechanické energii vznikající při mletí dochází k aktivaci vstupních surovin, které jsou poté lépe rozpustné. Semikrystalické až téměř krystalické vápenaté hydrosilikáty mohou vznikat již v průběhu samotného mletí, přičemž ke vzniku čistě krystalické struktury je třeba hydrotermálních podmínek. Díky mechanochemické aktivaci by dle literatury mělo dojít ke snížení potřebné délky samotné hydrotermální reakce. Navíc by výsledný produkt neměl být znečištěn nezreagovanými vstupními surovinami, jak tomu často bývá u klasické hydrotermální syntézy.

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V této kapitole jsou popsány jednotlivé postupy použité při přípravě a následné charakterizaci připravených produktů. První část se zabývá charakterizací vstupních surovin, přičemž hlavní důraz je kladen na popis rozdílných zdrojů SiO_2 . Další část kapitoly se bude věnovat popisu samotné přípravy produktů v hydrotermálních podmínkách a k popisu jejich označení používané dále v práci. Poslední část této kapitoly popisuje instrumentální techniky použité jak při charakterizaci vstupních surovin, tak k popisu připravených produktů.

4.1 Přehled vstupních surovin a jejich charakterizace

Jak vyplývá z teoretické části této práce pro přípravu vápenatých hydrosilikátů, tedy i minerálu tobermoritu, je zapotřebí třech hlavních složek:

- zdroj oxidu vápenatého,
- zdroj oxidu křemičitého,
- vody.

Jako zdroj CaO byl pro všechny provedené experimenty použit vypálený jemně mletý vápenec z vápenky Vitošov. Výpal vápence byl prováděn v porcelánových miskách v kantalové peci od firmy Classic CZ s.r.o. Výpal probíhal rychlostí $10\text{ }^\circ\text{C/min}$ do $1000\text{ }^\circ\text{C}$, izotermní výdrž byla nastavena na 1 hodinu. Chlazení bylo nastaveno na $5\text{ }^\circ\text{C/min}$ do $200\text{ }^\circ\text{C}$. Kvůli zabránění zpětné karbonatace vzdušným CO_2 byla miska s vypáleným vápnem vyjmuta při $200\text{ }^\circ\text{C}$ a vložena do exsikátoru se silikagelem, kde bylo vápno ponecháno vychladnout. Vypálené vápno bylo skladováno v uzavřené lahvičce v exsikátoru a bylo používáno maximálně měsíc po jeho přípravě. Čistota vápna byla vždy po výpalu ověřována pomocí simultánní termogravimetrické a diferenční termické analýzy (TG–DTA, příklad výstupu z měření je uveden v příloze 1). Obsah vápna byl vždy vyšší jak 97 %, přičemž navážka pro hydrotermální syntézu byla přepočítána vzhledem k obsahu nečistot obsažených v surovině. Vápno bylo dále charakterizováno z hlediska jeho distribuce velikosti částic a specifického měrného povrchu, data jsou prezentovány v tabulce 4.

Tabulka 4

Velikost částic a specifický měrný povrch vstupních surovin

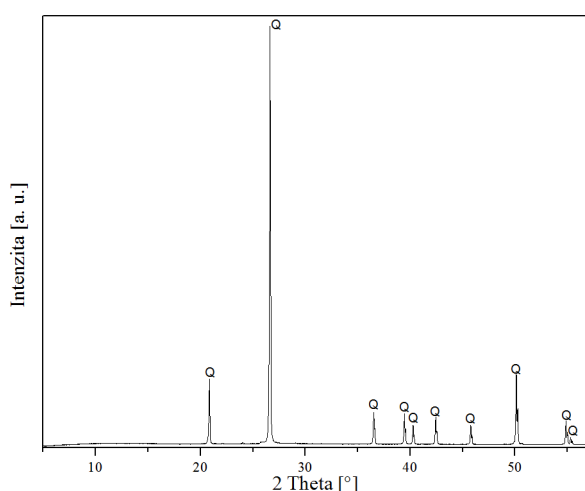
Surovina	Komerční zdroje				Připravené prekurzory	
	CaO	SUK	Dorsilit	GD	$\text{Si}_x\text{O}_y\text{OH}_z$	$\text{Ca}_v\text{Si}_x\text{O}_y\text{OH}_z$
$S_{\text{BET}} [\text{m}^2/\text{g}]$	17,3	0,6	2,0	169,4	6,7	51,4
$d_{50} [\mu\text{m}]$	28,4	20,2	5,3	4,3	8,2	216,1
$d_{90} [\mu\text{m}]$	79,2	72,1	24,6	6,9	22,5	412,9

Na hydrotermální přípravu C–S–H fází má velký vliv rozpustnost použitého křemičitého zdroje. Jeho rozpustnost je závislá na řadě parametrů, mezi které patří krystalinita látky, distribuce velikosti částic, specifický měrný povrch či čistota látky. Z tohoto důvodu bylo vybráno 5 různých typů křemičitého zdroje. Jejich distribuce velikosti částic a specifický měrný povrch je zobrazen v tabulce 4. První tři křemičité zdroje, speciálně umletý křemičitý písek (SUK), křemičitá moučka Dorsilit a mikrosilika Grace Davison (GD) jsou komerčně dostupné a jsou dále podrobněji popsány. Další dva zdroje byly připraveny z čistých chemikálií v laboratoři, přičemž postup syntézy je popsán v následující kapitole.

Třetí velmi důležitou vstupní surovinou je voda. Pro syntézy byla použita deionizovaná destilovaná voda. Před použitím byla deionizovaná voda vždy převařena, čímž byl odstraněn navázaný oxid uhličitý. Po převaření byla voda ponechána v uzavřené nádobě a byla používána nejdéle po dobu jednoho měsíce.

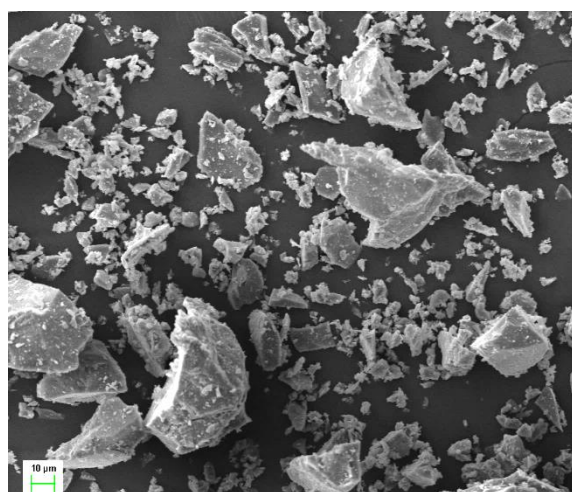
Speciálně umletý křemičitý písek – SUK

Jako zástupce krystalického komerčně dostupného zdroje s poměrně velkými částicemi ($d_{50} = 20,2 \mu\text{m}$) byl vybrán speciálně umletý křemičitý písek (SUK) ST2 dodávaný firmou Sklopísek Střeleč, a.s. Jedná se o mikromletý písek s obsahem SiO_2 vyšším jak 99 % (dle [151]). Fázové složení bylo ověřeno rentgenovou difrakční analýzou (XRD). Difraktogram je zobrazen na obrázku 15. Jedinou detekovanou krystalickou fází je křemen. Morfologie částic je uvedena na obrázku 16, kdy se velikost ostrohranných aglomerátů dle obrazové analýzy pohybuje od 5 do 100 μm .



Obrázek 15

Difraktogram speciálně umletého křemičitého písku; Q-křemen

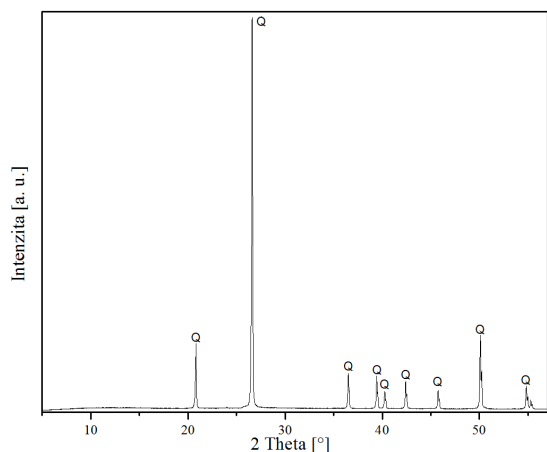


Obrázek 16

SEM snímek speciálně umletého křemičitého písku, zvětšeno 1000x

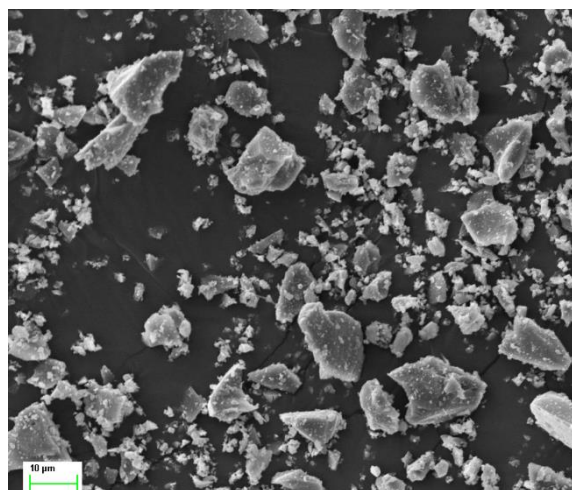
Křemičitá moučka Dorsilit

Druhým krystalickým zdrojem SiO_2 je křemičitá moučka Dorsilit. Jedná se také o komerční produkt dodávaný firmou CHEJN spol. s r.o. Jedná se o suroviny složenou z křemene (viz obrázek 17) obsahujícím menší částice než SUK ($d_{50} = 5,3 \mu\text{m}$). Oproti předchozí surovině má i zhruba 3x větší měrný povrch, předpokládá se tedy, že bude lépe rozpustný a reaktivnější než výše uvedený SUK. Morfologie částic pozorovaná pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM) obou krystalických zdrojů je porovnatelná, u obou lze pozorovat různé velké částice křemene, přičemž Dorsilit již na první pohled obsahuje mnohem menší částice (viz obrázky 16 a 18).



Obrázek 17

*Difraktogram křemičité moučky Dorsilit;
Q-křemen*

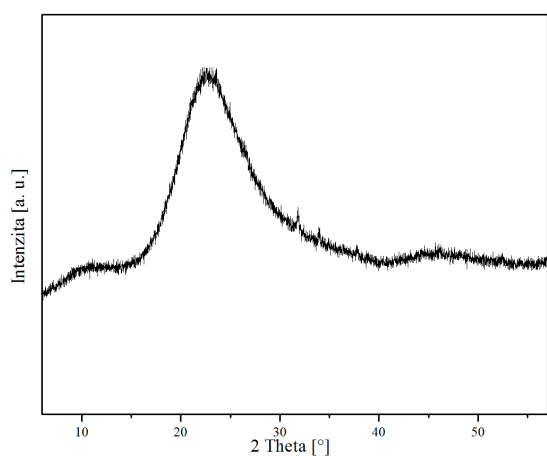


Obrázek 18

*SEM snímek křemičité moučky Dorsilit,
zvětšeno 2000x*

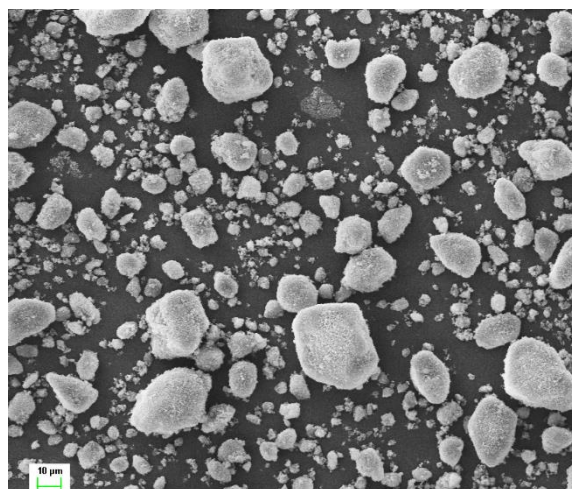
Mikrosilika Grace Davison

Jako amorfnní komerčně dostupný křemičitý zdroj byla vybrána mikrosilika Grace Davison (GD) od firmy W. R. Grace & Co. Jedná se o sráženou mikrosiliku připravenou precipitací z neutrálního nebo alkalického křemičitanového roztoku. Výsledný vysušený produkt je zářivě bílý s velkým měrným povrchem, který je více jak stonásobně větší než u krystalických zdrojů. Dle výsledků z XRD (viz obrázek 19) mikrosilika neobsahuje žádné krystalické fáze, na difraktogramu je rozlišitelný pouze široký pík v rozmezí 15–30° 2 θ odpovídající amorfnnímu SiO₂ [152]. Díky přípravě srážením vznikají velmi malé částice, které však aglomerují do větších shluků, jak lze pozorovat na SEM snímku na obrázku 20. Naměřená hodnota d_{50} je rovna 4,3 µm, tudíž se jedná o křemičitou surovinu obsahující nejmenší částice. Velikost aglomerátů je dle obrazové analýzy podstatně vyšší než by odpovídalo naměřené hodnotě d_{90} = 6,9 µm. Aglomeráty dosahují velikosti až 40 µm. Při měření distribuce velikosti částic na mokré cestě byla použita povrchově aktivní látka a vzorek byl dispergován pomocí ultrazvukové lázně (viz kapitola 4.3.6.). Aglomeráty přítomné v mikrosilice nejsou tedy stabilní a lze je poměrně snadno rozbit na menší části.



Obrázek 19

Difraktogram mikrosiliky Grace Davison



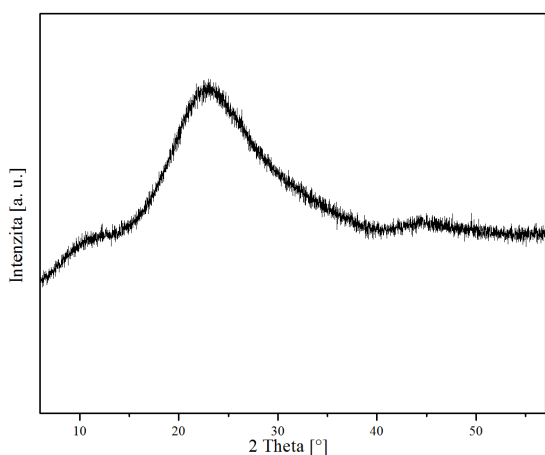
Obrázek 20

*SEM snímek mikrosiliky Grace Davison,
zvětšeno 1000x*

4.1.1 Sol-gel prekurzory

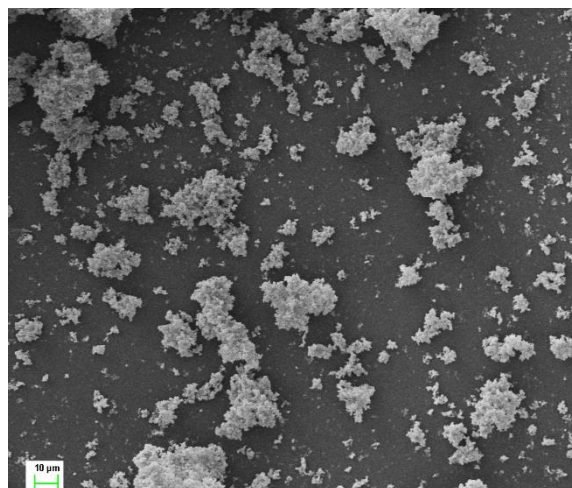
Jak je vidět na obrázku 20 vlivem procesních úkonů má komerční mikrosilika tendenci aglomerovat a je tedy tvořena různě velkými shluky zaobleného tvaru. Dále je možná přítomnost menšího množství znečišťujících látek používaných při výrobě mikrosiliky. Z tohoto důvodu byl jako další amorfni křemičitý zdroj laboratorně připraven prekurzor, který lze obecně zapsat vzorcem $\text{Si}_x\text{O}_y\text{OH}_z$. $\text{Si}_x\text{O}_y\text{OH}_z$ bude dále v práci označován jako SiOOH prekurzor. Výhodou tohoto křemičitého zdroje je oproti komerčním zdrojům vysoká čistota a velmi dobrá reprodukovatelnost přípravy, zajišťující stabilní vlastnosti. Prekurzor byl připraven bazicky katalyzovanou hydrolýzou tetraethyl orthosilikátu (TEOS). Postup přípravy byl následující:

- Do 3,7 M roztoku amoniaku byl postupně za stálého míchání hřídelovou míchačkou přikapáván roztok TEOSu. Jako prevence nekontrolované hydrolýzy TEOSu, byl TEOS zředěn ethanolem a okyselen několika kapkami koncentrované HNO_3 . Po smíchání obou roztoků došlo k vytvoření bílého zákalu způsobeného vyprecipitovanými částicemi siliky.
- Získaný produkt byl zbaven přebytečné vody a ethanolu promytím a odstředěním, následně byl vysušen v laboratorní sušárně při 105 °C.
- Vysušený meziprodukt byl rozetřen v třecí misce a vypálen v laboratorní muflové peci. Výpal probíhal rychlostí 5 °C/min do 600 °C, izotermní výdrž byla nastavena na dvě hodiny. Chlazení bylo nastaveno na 5 °C/min do 200 °C. Teplotní program výpalu byl zvolen vzhledem ke standardním postupům při přípravě amorfniho SiO_2 , kdy cílem výpalu je především odstranění vzniklých organických vedlejších produktů reakce a stabilizace amorfni struktury.
- Po vychladnutí byl SiOOH prekurzor uchováván v uzavřené lahvičce v exsikátoru.



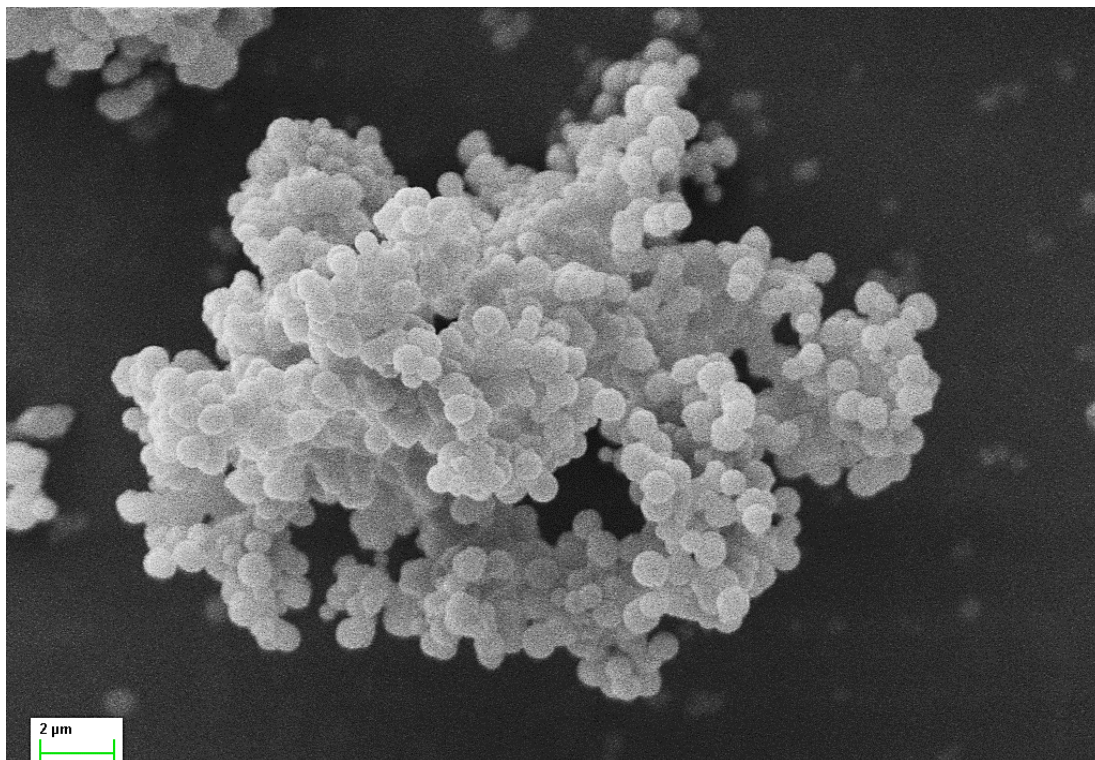
Obrázek 21

Difraktogram laboratorně připraveného SiOOH prekurzoru



Obrázek 22

SEM snímek laboratorně připraveného SiOOH prekurzoru, zvětšeno 1000 x



Obrázek 23

SEM snímek laboratorně připraveného SiOOH prekursoru, zvětšeno 10000x

Fázové složení vypáleného vzorku je zobrazeno na obrázku 21. Z difraktogramu je patrné, že vznikl amorfni produkt obsahující amorfni SiO_2 srovnatelný s amorfni strukturou mikrosiliky GD. Značný rozdíl je však v morfologii obou zdrojů. Jak je patrné z obrázku 23, SiOOH prekursor se skládá s kulovitých částic nanometrických rozměrů, tvořících různě velké agregáty (viz obrázek 22) o velikosti od zhruba 3 μm do 40 μm . Vznik aglomerátů je patrný i z výsledků měření distribuce velikosti částic, kdy $d_{50} = 8,2 \mu\text{m}$, zatímco $d_{90} = 22,5 \mu\text{m}$. Na základě měření distribuce velikosti částic na mokré cestě můžeme říct, že aglomeráty vzniklé při přípravě jsou stabilnější než aglomeráty přítomné v mikrosilice GD. Přítomností stabilních aglomerátů si lze vysvětlit i několikanásobně menší specifický měrný povrch SiOOH prekursoru než byl stanoven u mikrosiliky GD.

Jako poslední byla studována možnost syntézy přímo prekursoru obsahující ionty vápníku i křemíku. Při použití tohoto prekursoru pro hydrotermální syntézu tedy odpadá proces mísení s vápnem a je použit pouze laboratorně připravený sol-gel prekursor. Jeho obecné složení lze zapsat jako $\text{Ca}_x\text{Si}_x\text{O}_y\text{OH}_z$ a bude dále označován jako CaSiOOH prekursor. Amorfni struktura obsahující potřebné ionty by mohla přispět k rychlejší tvorbě C–S–H struktur bez vedlejších nežádoucích produktů. Pro syntézu byl stejně jako v předchozí syntéze využit TEOS, jako zdroj vápníku byl využit $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Byla provedena kysele katalyzovaná sol-gel syntéza dle následujícího postupu:

- Při 25 °C byl připraven nasycený roztok $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, který byl následně zředěn na výslednou koncentraci 14,5 M. Do roztoku byl pomalu za míchání na magnetické míchačce přikapáván TEOS, přičemž výsledný molární C/S poměr byl 0,83. Vzniklý roztok byl okyselen koncentrovanou HNO_3 a ponechán hodinu reagovat při laboratorní teplotě za stálého míchání na magnetické míchačce (500 rpm). Po této době vznikl hustý gel (viz obrázek 24).

- Gel byl vysušen v sušárně při 80 °C.
- Vysušený xerogel byl vypálen v laboratorní muflové peci. Vypál probíhal rychlostí 5 °C/min do 650 °C, izotermní výdrž byla nastavena na dvě hodiny. Chlazení bylo nastaveno na 5 °C/min do 200 °C. Vypálený prekursor měl bílou barvu (viz obrázek 25) a byl skladován v uzavřené lahvičce v exsikátoru.



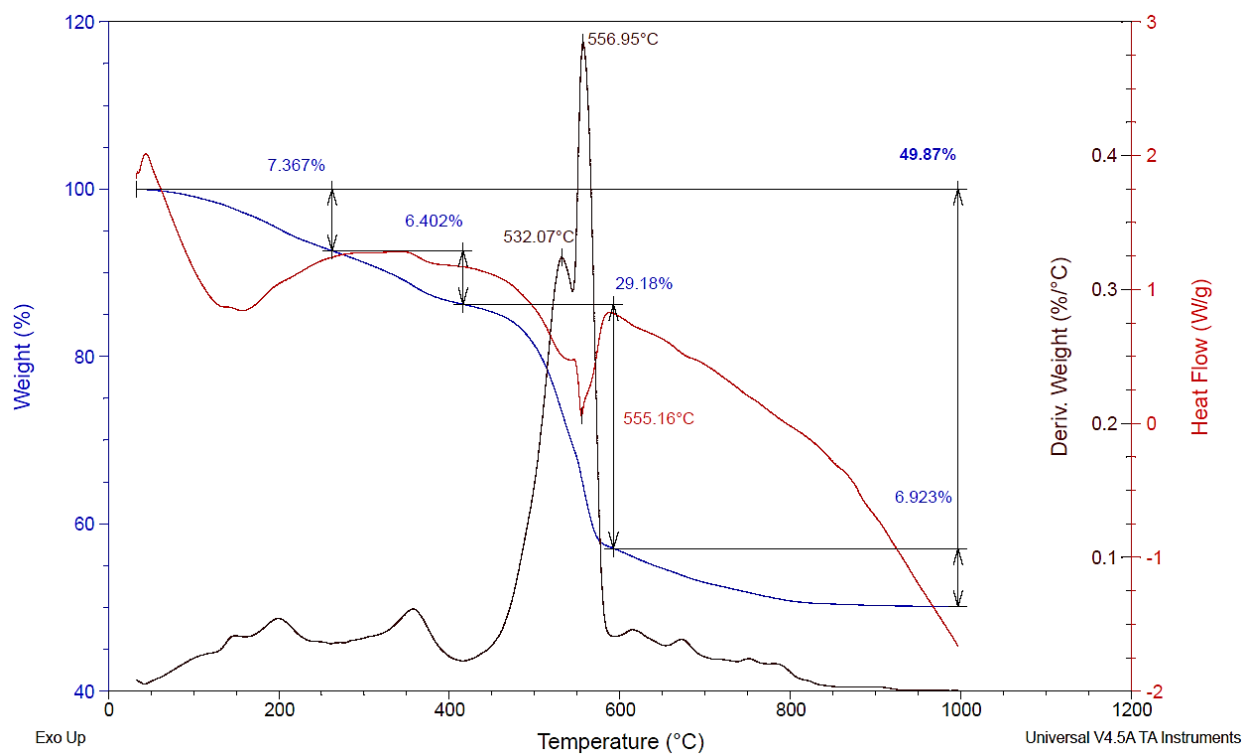
Obrázek 24

CaSiOOH prekursor před sušením



Obrázek 25

CaSiOOH prekursor po vypálu na 650 °C

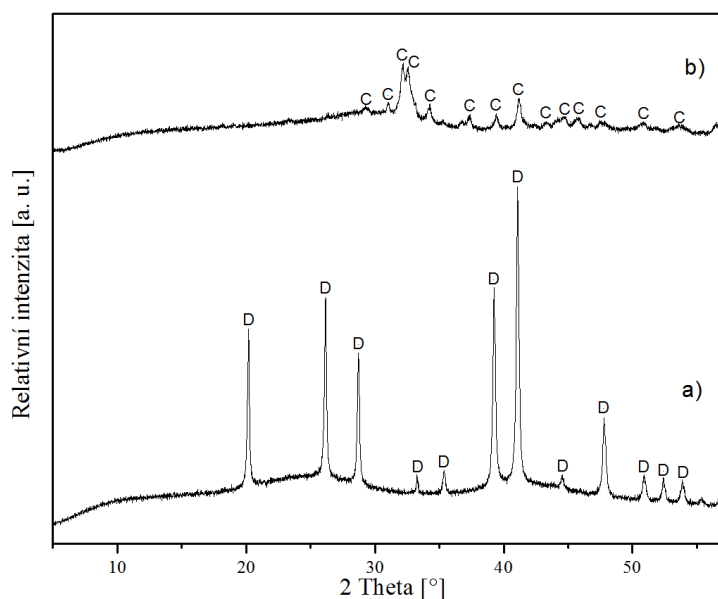


Obrázek 26

TG–DTA analýza připraveného xerogelu při syntéze CaSiOOH prekursoru

Teplota výpalu byla zvolena na základě výsledků TG–DTA analýzy xerogelu. Na termogravimetrické křivce (obrázek 26) lze pozorovat pozvolný hmotnostní úbytek zhruba do 400 °C, který odpovídá odstranění fyzikálně vázané vody, rozkladu nezreagovaného hydrátu dusičnanu vápenatého a pravděpodobně dochází i k částečné dehydroxylaci připravené $\text{Ca}_v\text{Si}_x\text{O}_y\text{OH}_z$ struktury. Vedle těchto dějů dochází k vyhoření organických složek vedlejších produktů přítomných v xerogelu. K nejvýraznějšímu hmotnostnímu úbytku dochází v rozmezí 400–600 °C. Tento pokles je důsledkem tání a rozkladu nezreagovaného dusičnanu vápenatého. Teplota výpalu byla tedy stanovena na 650 °C, aby byl zajištěn rozklad veškerého nezreagovaného dusičnanu vápenatého a odchod všech organických zbytků.

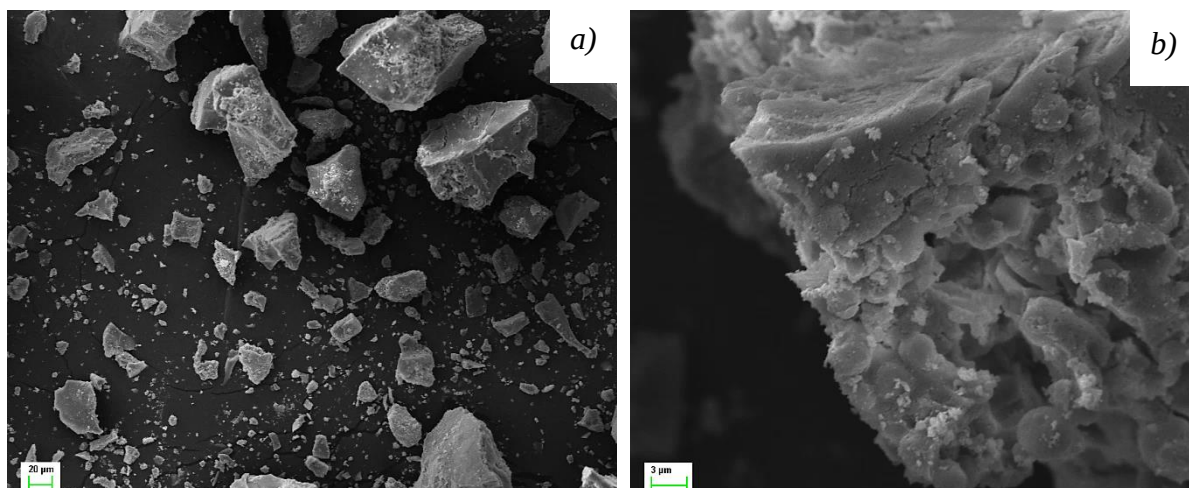
Fázové složení CaSiOOH prekurzoru před i po výpalu bylo sledováno pomocí XRD. Difraktogramy jsou zobrazeny na obrázku 27. Z výsledků je patrné, že po vysušení prekurzoru je hlavní a jedinou detekovanou krystalickou fází dusičnan vápenatý, který v meziprojektu zůstal jako nezreagovaná výchozí látka. Po výpalu na 650 °C byl veškerý dusičnan vápenatý vlivem vysoké teploty rozložen a v prekurzoru vznikly dvě nové fáze, β - a γ - Ca_2SiO_4 (C_2S). Amorfni podíl CaSiOOH prekurzoru byl stanoven Rietveldovou analýzou, kdy byl do vzorku přidán standart CaF_2 v množství přibližně 20 %. CaSiOOH prekurzor obsahuje 82,2 % amorfni fáze, 16,3 % β - C_2S a 1,5 % γ - C_2S . Přesnost Rietveldovy analýzy se u fází obsažených v menším množství (γ - C_2S) pohybuje okolo 10 %, u β - C_2S okolo 5 %.



Obrázek 27

Difraktogram laboratorně připraveného CaSiOOH prekurzoru a) před výpalem, b) po výpalu na 650 °C; C- C_2S , D- $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

Stejně jako u předchozích vstupních surovin byl i u CaSiOOH prekurzoru analyzována distribuce velikosti a morfologie částic. Z výsledků (viz tabulka 4) vyplývá, že CaSiOOH prekurzor obsahuje ze všech použitých výchozích surovin největší částice, přičemž $d_{50} = 216,14 \mu\text{m}$. Velké částice vznikly pravděpodobně při výpalu, kdy došlo k aglomeraci menších částic a vzniku různě velkých aglomerátů, což lze pozorovat i z morfologie zobrazené na SEM snímku (viz obrázek 28a). Na obrázku 28b) je patrné, že aglomerát je složen z menších částic, díky čemuž má CaSiOOH prekurzor v porovnání s ostatními výchozími surovinami i poměrně velký specifický měrný povrch ($51,4 \text{ m}^2/\text{g}$). Díky velkému specifickému měrnému povrchu se i přesto, že prekurzor obsahuje velké částice, dá předpokládat vysoká reaktivita.



Obrázek 28

SEM snímek laboratorně připraveného CaSiOOH prekurzoru, zvětšeno a) 500x, b) 5000x

4.1.2 Mechanochemická předúprava vstupních surovin

Jak bylo uvedeno v teoretické části této práce (kapitola 3.4.4) vápenaté hydrosilikáty lze připravit také mechanochemickou cestou. Všechny vstupní suroviny včetně vody jsou v přítomnosti mlecích těles mlety v planetovém kulovém mlýně po stanovenou dobu. Vhodná délka mletí byla na základě poznatků z literatury stanovena experimentálně. Tímto postupem lze připravit C–S–H fáze s amorfni či částečně uspořádanou semikrystalickou strukturou.

Jelikož je cílem této práce popis přípravy tobermoritu, tedy krystalického minerálu, byla mechanochemická syntéza použita pro úpravu vstupních surovin jako první krok dvoukrokové syntézy. Po mechanochemické předúpravě následuje hydrotermální krok, kdy jsou pomleté meziproducty použity jako vstupní suroviny pro hydrotermální reakci. Tato dvoukroková syntéza byla nastíněna v článku publikovaném profesorem Blackem a kol. [9], kde byla použita pro přípravu různých krystalických C–S–H fází včetně 11 Å tobermoritu.

Podmínky mletí byly zvoleny na základě výsledků z předchozích experimentů, kdy byly připravovány semikrystalické C–S–H fáze s C/S poměrem v rozmezí 0,66–1. Proces přípravy mechanochemicky předupravených meziproductů byl následující:

- Vstupní suroviny, tedy pálené vápno a postupně všechny křemičité zdroje, byly smíchány v molárním C/S poměru rovnému 0,83. K připravené směsi byla do zirkoniové mlecí misky o objemu 500 ml přidána voda, přičemž poměr množství vody k množství pevné látky (v/p), byl 8 ml/g. CaSiOOH prekurzor byl smísen pouze s vodou (viz tabulka 5). Jako mlecí tělesa byly použity zirkoniové kuličky o průměru 1 cm a objemu cca 0,5 cm³. Celá příprava probíhala v dusíkovém gloveboxu (GS Glovebox, Systemtechnik GmbH, obrázek 29) z důvodu zamezení nežádoucí karbonatace vzorků, která je obecně velkým problémem při přípravě vápenatých hydrosilikátů. Po dokončení přípravy vzorku byla mlecí miska uzavřena a vyjmuta z gloveboxu.
- Mletí probíhalo v planetovém kulovém mlýně Pulverisette 6 od firmy FRITSCH (obrázek 30). Doba mletí byla 4 hodiny, přičemž vždy po 20 minutách mletí na 500 ot/min následovala 10 minutová přestávka zabráňující přehřátí vzorku a mlýnu. Celková doba mlecího procesu tedy byla 6 hodin. Tento postup byl

vyhodnocen na základě znalostí z literatury a provedených experimentů jako neoptimálnější.

- Po ukončení mletí byla pomletá suspenze zfiltrována na Büchnerově nálevce a sušena v laboratorní sušárně při 50 °C.
- Připravené meziprodukty byly skladovány v uzavřených nádobkách v exsikátoru a následně použity jako vstupní suroviny pro hydrotermální syntézu.

Celková charakterizace (fázové složení, specifický měrný povrch, distribuce velikosti částic) připravených meziproduktů je uvedena ve výsledcích v kapitole zabývající se mechanochemickou předúpravou. Souhrn experimentálních podmínek mechanochemické předúpravy vstupních surovin a označení jednotlivých meziproduktů je uveden v tabulce 5.

Tabulka 5

Meziprodukty připravené mechanochemickou cestou

Označení	Vstupní suroviny	C/S poměr	Množství vody [ml/g]	Rychlost mletí [ot/min]	Doba mletí [h]
M_SUK	CaO + SUK	0,83	8	500	4 + 2 (cyklus 20 min mletí + 10 min pauza)
M_Dorsilit	CaO + křemičitá moučka Dorsilit				
M_GD	CaO + mikrosilika GD				
M_SiOOH	CaO + SiOOH prekurzor				
M_CaSiOOH	CaSiOOH prekurzor				



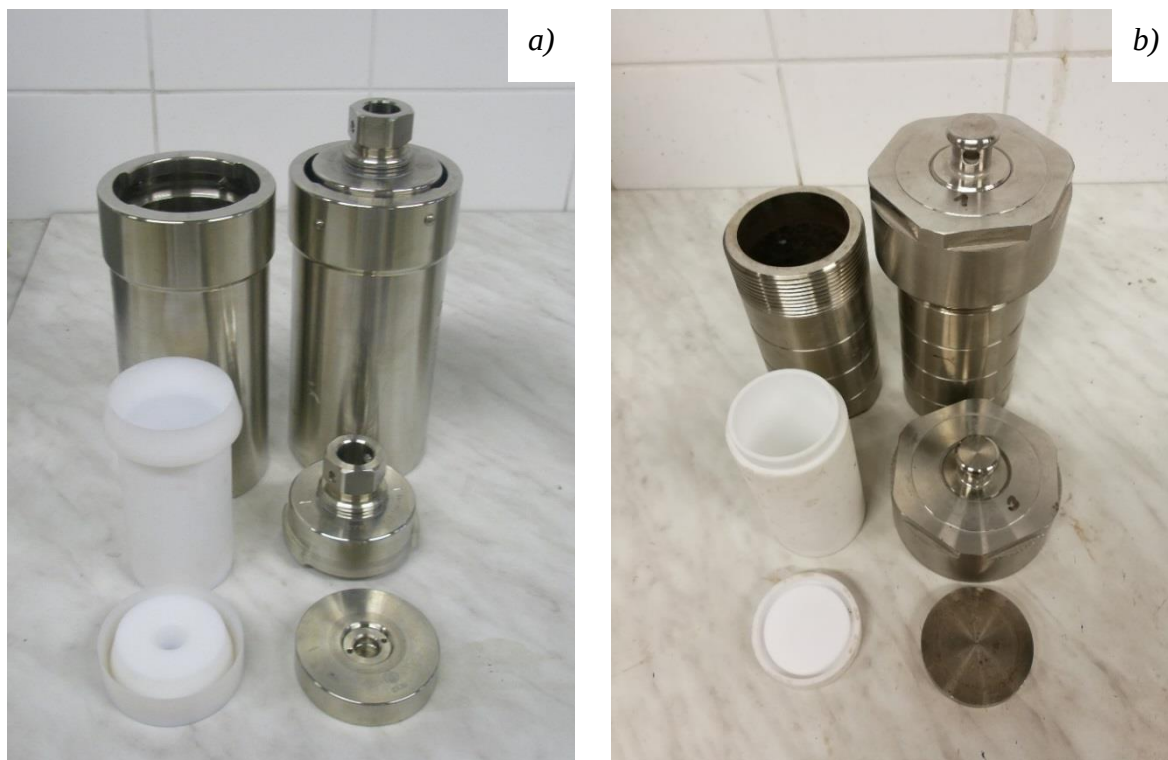
Obrázek 29
Dusíkový glovebox



Obrázek 30
Planetový mlýn

4.2 Hydrotermální syntéza

Při jakékoli syntéze je výsledný produkt závislý na řadě faktorů ovlivňujících reakci. Při hydrotermální syntéze je nasnadě, že se jedná především o teplotu a tlak, při níž reakce probíhá. Dalším důležitými faktory jsou délka reakce, vhodně zvolené množství vstupních surovin i samotný průběh přípravy vstupní směsi před hydrotermální reakcí. Neméně důležitá je i teplota sušení a následné uchovávání získaných produktů hydrotermální reakce.



Obrázek 31

Laboratorní autoklávy s teflonovou vložkou o objemu 200 ml a) firma Berghof; b) firma Tefic Biotech co., Limited

Jedním z nejdůležitějších parametrů pro syntézu tobermoritu a ostatních vápenatých hydrosilikátů je C/S poměr, tedy poměr reaktivního CaO a SiO₂ přítomného ve směsi výchozích látek. Ideální molární poměr vyplývající ze stechiometrického složení tobermoritu je 0,83. Při všech provedených syntézách bylo tedy vycházeno z této hodnoty. Jak bylo řečeno v předchozí kapitole, zdrojem CaO byl vypálený vápenec a jako zdroj SiO₂ byly použity 4 různé křemičité látky (SUK, křemičitá moučka Dorsilit, mikrosilika GD a SiOOH prekurzor).

Postup přípravy vstupních reakčních směsí pro hydrotermální syntézu byl adaptován z práce, kterou publikoval Diamond a kol. [74] v roce 1966, přičemž ti se nechali inspirovat postupem přípravy substituovaného tobermoritu publikovaném v roce 1957 Kalouskem [73]. Postup přípravy vzorků byl následující:

- Vypálené vápno bylo naváženo do teflonové vložky patřící do laboratorního autoklávu o objemu 200 ml (viz obrázek 31). Poté byla přidána voda a směs byla míchána na magnetické míchačce při 450 ot/min.
- Po 5 minutách bylo postupně po menších dávkách přidáno navážené množství křemičité složky. Míchání bylo ukončeno po dalších 5 minutách. Hmotnost pevných složek se pohybovala okolo 10 g v závislosti na použitých výchozích složkách.

Po ukončení míchání byla teflonová vložka uzavřena a vložena do laboratorního autoklávu, který byl pečlivě uzavřen.

- Uzavřený autokláv byl umístěn do předeřáté laboratorní sušárny od firmy Memmert s řízenou cirkulací vzduchu.
- Všechny syntézy probíhaly při 180 °C, při kterém je tabelovaný tlak odpovídající tlaku nasycené vodní páry roven 1 MPa. Jelikož uspořádání použitých autoklávů nedovoluje změřit tlak uvnitř reakčního systému, není přesná hodnota tlaku známa.
- Po uplynutí požadované doby byly autoklávy ze sušárny vyjmuty a ponechány volně chladnout při laboratorních podmínkách.
- Připravený produkt byl velmi houževnatý a pro jeho vyndání z teflonové vložky musela být použita značná síla.
- Produkt byl dále sušen do konstantní hmotnosti na Petriho misce při 50 °C.
- Suchý produkt byl rozetřen v třecí misce a uchován v uzavíratelném PE sáčku umístěném ve vzduchotěsné plastové krabici z důvodu zamezení nežádoucí karbonatace produktu vzdušným CO₂.

Stejný postup byl použit i pro CaSiOOH prekurzor a meziprodukty připravené mechanochemickou cestou (viz tabulka 5). Výchozí prekurzor či meziprodukt byl v teflonové vložce smíchán se stanoveným množstvím vody a po 10 minutách míchání byla směs uzavřena do autoklávu. Zbytek přípravy probíhal analogicky s postupem popsáním výše.

Dalším studovaným parametrem bylo množství přidané vody. Na základě znalostí z literatury a možností autoklávů, kdy má teflonová vložka max. objem 200 ml a hmotnost pevných složek je 10 g, byla vybrána řada v/p poměrů. Poměr se lišit v následující řadě 1,5; 2; 3; 5, 10 a 15 ml vody na 1 g pevné látky. Při použití mikrosiliky GD jako křemičité složky byl kvůli vysokému specifickému měrnému povrchu nejnižší v/p poměr až 3 ml/g.

Posledním studovaným parametrem byla doba reakce. Na základě provedených experimentů byly zvoleny 3 různé délky reakce, a to 1, 3 a 5 dnů. V tabulce 6 je uveden souhrn všech provedených hydrotermálních syntéz a označení jednotlivých vzorků.

Tabulka 6

Souhrn provedených hydrotermálních syntéz a označení připravených vzorků

Suroviny	Teplota a tlak reakce	Délka reakce	Množství vody	Název vzorku
CaO + SUK	180 °C/ 1MPa*	1 den	1,5–15 ml/g	S1_x ml/g
		3 dny		S3_x ml/g
		5 dnů		S5_x ml/g
CaO + křemičitá moučka Dorsilit	180 °C/ 1MPa*	1 den	1,5–15 ml/g	D1_x ml/g
		3 dny		D3_x ml/g
		5 dnů		D5_x ml/g
CaO + mikrosilika GD	180 °C/ 1MPa*	1 den	5–15 ml/g	G1_x ml/g
		3 dny		G3_x ml/g
		5 dnů		G5_x ml/g
CaO + SiOOH prekurzor	180 °C/ 1MPa*	1 den	1,5–15 ml/g	T1_x ml/g
		3 dny		T3_x ml/g
		5 dnů		T5_x ml/g

CaSiOOH prekurzor	180 °C/ 1MPa*	1 den	1,5–15 ml/g	SG1_x ml/g
		3 dny		SG3_x ml/g
		5 dnů		SG5_x ml/g
M_SUK	180 °C/ 1MPa*	1 den	2 ml/g	MS1_2 ml/g
		3 dny		MS3_2 ml/g
		5 dnů		MS5_2 ml/g
M_Dorsilit	180 °C/ 1MPa*	1 den	3 ml/g	MD1_3 ml/g
		3 dny		MD3_3 ml/g
		5 dnů		MD5_3 ml/g
M_GD	180 °C/ 1MPa*	1 den	5 ml/g	MG1_5 ml/g
		3 dny		MG3_5 ml/g
		5 dnů		MG5_5 ml/g
M_SiOOH	180 °C/ 1MPa*	1 den	3 ml/g	MT1_3 ml/g
		3 dny		MT3_3 ml/g
		5 dnů		MT5_3 ml/g
M_CaSiOOH	180 °C/ 1MPa*	1 den	3 ml/g	MSG1_3 ml/g
		3 dny		MSG3_3 ml/g
		5 dnů		MSG5_3 ml/g

*tabelovaný tlak nasycené vodní páry při 180 °C;

x = množství vody (v/p poměr)

4.3 Instrumentální metody

V této podkapitole budou stručně shrnuty postupy přípravy vzorků pro jejich charakterizaci a metodika jednotlivých provedených analýz. Uvedené instrumentální metody byly využity pro charakterizaci připravených produktů především hydrotermálních syntéz či meziproduktů po mechanochemické úpravě. Tyto metody byly použity i pro charakterizaci vstupních surovin (viz kapitola 4.1).

4.3.1 Rentgenová difrakční analýza

Jednou z hlavních instrumentálních metod použitých pro charakterizaci fázového složení byla prášková rentgenová difrakční analýza (XRD). Pomocí XRD bylo studováno fázové složení práškových materiálů a stanoveno jejich kvalitativní složení. Analýza byla prováděna na přístroji Empyrean od firmy Panalytical. Z práškového vzorku bylo odebráno vždy přibližně 1 g vzorku, který byl dokonale rozetřen v achátové třecí misce. Pro měření byla použita měděná anoda ($K\alpha_1 = 1,54060 \text{ \AA}$, $K\alpha_2 = 1,54443 \text{ \AA}$), použité budící napětí bylo 40 kV a proud 30 mA. Měření probíhalo v rozsahu od 5 do $90^\circ 2\theta$, přičemž krok byl nastaven na $0,013^\circ 2\theta$. Difraktogramy byly vyhodnocovány pomocí programu HighScore Plus s využitím databáze PDF-2 z roku 2004. Pro určení amorfního podílu CaSiOOH prekurzoru byla provedena Rietveldova analýza dat za použití vnitřního standartu CaF_2 , jehož přídavek se pohyboval okolo 20 hm.%. Rietveldova analýza byla provedena v programu HighScore s použitím databáze COD z roku 2014.

4.3.2 Termogravimetrická a diferenční termická analýza

Chování vzorků při zvýšené teplotě bylo studováno pomocí simultánní termogravimetrické a diferenční termické analýzy (TG-DTA). Tato metoda nám umožňuje na základě poklesů hmotnosti (termogravimetrie) nebo změnám teploty vzorku vzhledem k teplotě srovnávacímu vzorku (diferenční termická analýza) sledovat procesy probíhající při zahřívání vzorku. Tyto změny umožňují identifikovat jednotlivé tepelné procesy probíhající za zvýšené teploty související s chemickým složením analyzovaných vzorků, přičemž z poklesu hmotnosti z TG křivky lze zjistit i kvantitativní zastoupení dané složky ve vzorku.

Samotná měření byla prováděna na přístroji SDT Q 600 od TA Instruments. Pro měření bylo odebráno 10–50 mg vzorku v závislosti na typu vzorku. Navážka byla rovnoměrně rozvrstvena v korundovém kelímku, který byl umístěn do termického analyzátoru. Rychlost ohřevu vzorku byl 10 °C/min na teplotu 1000 °C. Pec termického analyzátoru byla proplachována proudem argonu o průtoku 100 ml/min. Získaná data byla zpracována pomocí programu TA Universal Analysis.

4.3.3 Skenovací elektronová mikroskopie

K pozorování morfologie částic vstupních surovin a připravených hydrotermálních produktů bylo využito skenovací elektronové mikroskopie (SEM). U hydrotermálně připravených produktů byl sledován vliv podmínek reakce na tvar a velikost částic připraveného tobermoritu. Analýzy práškových vzorků nanesených na uhlíkové pásce byly provedeny pomocí elektronového mikroskopu ZEISS EVO LS 10 a probíhalo v módu detekce sekundárních elektronů. Urychlovací napětí bylo 15 kV, pracovní vzdálenost 9–12 mm a proud elektronového svazku byl nastaven na 80 pA (u vzorků po mechanochemické aktivaci 40 pA), přičemž pracovní podmínky byly voleny vzhledem k optimalizaci signálu. Tlak v komoře se pohyboval v rozmezí 10^{-3} – 10^{-4} Pa. Velikost částic či aglomerátů vstupních surovin či připravených produktů byla posuzována na základě obrazové analýzy provedené v programu ImageJ.

Pro získání snímků s vyšším rozlišením byly vybrané vzorky zality do epoxidové pryskyřice a vyleštěny do formy nábrusu. Dále byl nábrus upraven pomocí iontové leštičky a dále analyzován na skenovacím elektronovém mikroskopu JEOL JSM-7600F. Urychlovací napětí bylo 15 kV a pracovní vzdálenost 15 mm.

4.3.4 Ramanova spektroskopie

Ramanova spektroskopie patří mezi metody, pomocí kterých jsme schopni popsat strukturu látek, ať jsou amorfní, semiamorfní či krystalické, čímž data získaná touto metodou perfektně doplňují již získaná data z XRD. Z hlediska charakterizace C–S–H struktur, zejména koordinaci křemíku či hliníku je Ramanova spektroskopie velmi užitečným pomocníkem [78]. Pozice píků v rozmezí vlnočtu cca 800 až 1200 cm^{-1} odpovídají koordinaci křemičitanových tetraedrů v dreiketten struktuře (Q^0 – Q^4). Tuto informaci lze jinak získat pouze pomocí MAS-NMR [153]. Ramanova spektroskopie je také ideální pro posouzení přítomnosti uhličitánů, díky přítomnosti lehce rozlišitelného píku označující vibraci uhličitánové skupiny (cca 1080 cm^{-1}), ukazující na nežádoucí karbonataci vzorků [88; 154].

Vzorek byl v tenké vrstvě nanesen na podkladové sklíčko. Pro analýzu byl použit Ramanský mikroskop Nanofinder S (SOL II) v konfokálním uspořádání. Pro excitaci spekter byl použit laser s vlnovou délkou 633 nm s výkonem 10 mW a 50x objektivem pro zaostření na vzorek. Spektra se načítala po dobu 150 sekund s rozlišením mřížky 2,7 cm^{-1} . Spektra byla upravena

v programu CrystalSleuth. Dekonvoluce jednotlivých píků byla provedena pomocí programu Origin. Spektra byla min./max. normalizována a pro fitování byl použit modul Peak Analyzer s možností fitování dle Lorentze.

4.3.5 BET analýza

Velikost měrného povrchu je jednou ze základních veličin, pomocí kterých lze charakterizovat partikulární látku. Na základě jeho znalosti lze posoudit jeho reaktivitu s vodou, tedy rozpustnost, což je při syntéze krystalických C–S–H fází jedním z klíčových parametrů. Velikost měrného povrchu významně ovlivňuje reaktivitu SiO_2 . Jednou z nejčastěji používaných metod stanovení specifického měrného povrchu je tzv. metoda BET (Brunauer-Emmett-Teller). Při měření dochází k adsorpci plynu na povrch vzorku. Ze znalosti průběhu adsorpční izotermy lze poté pomocí BET rovnice, která zohledňuje mnohonásobnou adsorpci, vypočítat měrný povrch látky.

Měření probíhalo na přístroji NOVA 2200 od firmy Quantachrome Instruments. Jako adsorpční plyn byl použit dusík. Všechny vstupní suroviny byly nejprve 12 h odplyňovány při 300 °C. U meziproductů po mechanochemické úpravě bylo kvůli přítomnému portlanditu odplyňování prováděno pouze při 50 °C po dobu 50–88 h v závislosti na typu vzorku. Navážka vzorku byla volena s ohledem na měrný povrch v rozmezí 0,5–3 g. Samotné měření probíhalo při zhruba -190 °C (teplota kapalného dusíku).

4.3.6 Laserový analyzátor velikosti částic

Vedle specifického měrného povrchu je další důležitou veličinou charakterizující vlastnosti partikulárního systému distribuce velikosti částic. Tato veličina lze měřit řadou metod, přičemž nejčastěji bývá využíváno principu laserové difrakce. Při průchodu laserového paprsku přes rozptýlené částice látky dochází k ohybu (difrakci) laserového paprsku pod úhlem, jehož velikost je nepřímo úměrná velikosti daných částic.

Distribuce velikosti částic byla měřena u vstupních surovin a u meziproductů po mechanochemické úpravě. Měření bylo provedeno pomocí laserového difraktometru HELOS/KR od firmy Sympatec, který je schopen měřit v rozsahu 0,1–1750 μm . Všechny vzorky kromě mikrosiliky GD a SiOOH prekurzoru byly měřeny na suché cestě. Obě zmíněné vstupní suroviny mají tendenci tvořit aglomeráty, tudíž pro dosažení relevantních hodnot probíhalo měření na mokré cestě s použitím povrchově aktivní látky. V případě mikrosiliky GD byla připravena vodná suspenze (10 g sušiny/l vody), do které bylo přidáno 6 hm. % (vzhledem k hmotnosti mikrosiliky) povrchově aktivní látky Dolapix A88. Suspenze byla 30 minut sonifikována ultrazvukem a poté byla ihned změřena distribuce velikosti částic. V případě SiOOH prekurzoru bylo postupováno obdobně, akorát byla připravena suspenze obsahující 5 g sušiny/l vody a bylo přidáno 1,2 hm. % Dolapixu 488.

5 VÝSLEDKY A JEJICH DISKUZE

V následujících kapitolách budou diskutovány dosažené výsledky hydrotermální syntézy minerálu tobermoritu. Postupně budou charakterizovány produkty, při jejichž syntéze bylo použito různých zdrojů SiO_2 . U každého jednotlivého zdroje bude pozorován vliv množství přidané vody a délky hydrotermální reakce jako jedny z hlavních faktorů ovlivňující složení získaných produktů. Vliv použitého zdroje SiO_2 na složení výsledných produktů bude nakonec shrnut v navazující kapitole. Poslední kapitola této části práce se bude zabývat popisem dvoustupňové syntézy tobermoritu, kdy v prvním kroku byly výchozí suroviny společně s vodou pomlety a v druhém kroku následně autoklávovány.

5.1 Speciálně umletý křemičitý písek (SUK)

Jak bylo řečeno v předchozí kapitole, SUK byl vybrán jako zástupce krystalického zdroje SiO_2 obsahující největší částice ($d_{50} = 20,2 \mu\text{m}$) a současně mající nejmenší specifický měrný povrch ($S_{\text{BET}} = 0,6 \text{ m}^2/\text{g}$) – viz tabulka 4.

Vliv v/p poměru

Jako jeden z hlavních faktorů ovlivňující syntézu nových fází v hydrotermálních podmínkách byl studován vliv množství přidané vody do systému – v/p poměr. Vliv měnícího se v/p poměru na výsledné fázové složení vzorků po 1 dni hydrotermální reakce při 180°C v prostředí nasycených vodních par byl pozorován pomocí XRD analýzy. Porovnání naměřených difraktogramů je zobrazeno na obrázku 32. Ve všech prezentovaných difraktogramech jsou jednotlivé píky označeny příslušnou krystalickou fází, přičemž píky, které se především u vápenatých hydrosilikátů slabě překrývají, jsou označeny podle dominantní fáze.

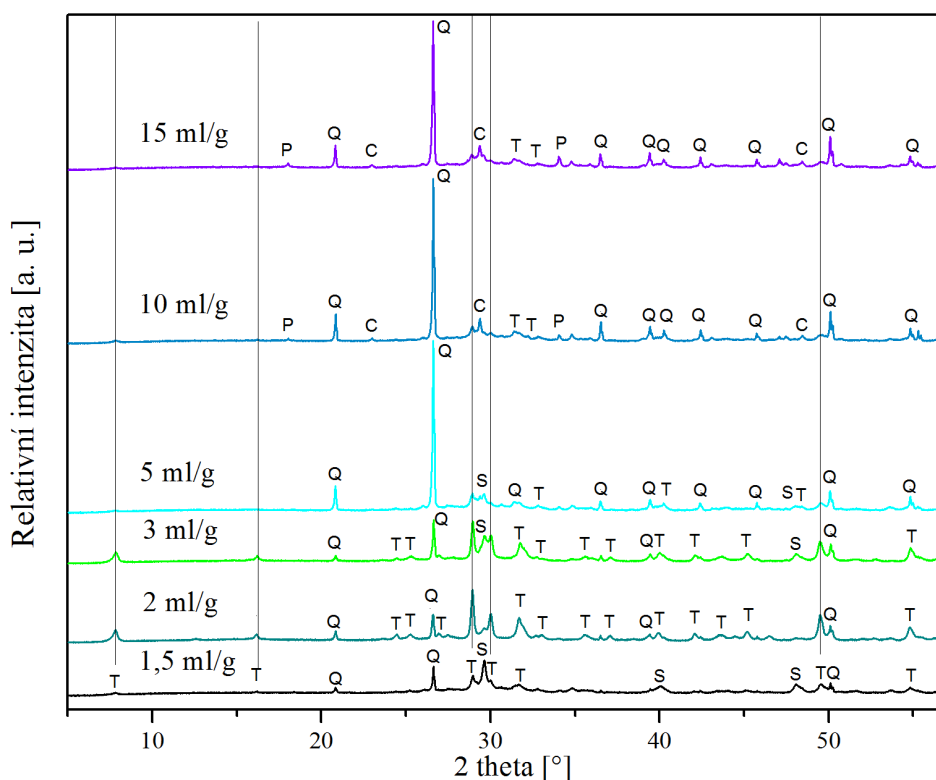
Po 1 dni je ve všech vzorcích nezávisle na v/p poměru hlavní krystalickou fází nezreagovaný křemen. Nejvíce ho obsahují vzorky s v/p poměrem vyšším jak 5 ml/g . Tyto vzorky vedle křemene obsahují také nezreagovaný portlandit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), který vznikl po smíchání oxidu vápenatého s vodou při mísení směsi, tedy před samotnou hydrotermální reakcí. Část nezreagovaného portlanditu zreagovala s oxidem uhličitým přítomným ve vzduchu (viz rovnice 4). Ke karbonataci došlo pravděpodobně při procesu sušení, kdy je tento proces vlivem vysoké vlhkosti materiálu velmi rychlý [3]. Vliv karbonatace vzdušným CO_2 je patrný i u vzorků s v/p $1,5\text{--}5 \text{ ml/g}$. Zde není dle XRD analýzy přítomen kalcit, ale scawtit. Tento minerál krystalizuje ze soustavy $\text{CaO}\text{--}\text{SiO}_2\text{--}\text{CO}_2\text{--}\text{H}_2\text{O}$ a jeho složení lze zapsat jako $\text{Ca}_7(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{CO}_3)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [91]. Koexistenci scawtitu a tobermoritu/xonotlitu při teplotách v rozmezí $160\text{--}200^\circ\text{C}$ v prostředí nasycené vodní páry popisuje také Kaprálik a kol. [92]. Z jejich výsledků je patrné, že již při nízké koncentraci CO_2 v systému dochází ke vzniku scawtitu na úkor jiných vápenatých hydrosilikátů, přičemž jejich složení závisí na aktivním C/S poměru.

Po 1 dni hydrotermální reakce jsou všechny vzorky složeny především ze vstupních nezreagovaných surovin. U všech vzorků vznikla nová fáze, tobermorit, který je však pouze minoritní fází. Nejvíce ho vzniklo ve vzorcích s použitím v/p poměru v hodnotě 2 a 3 ml/g . V ostatních vzorcích díky nepřítomnosti pro $11 \text{ \AA}$ tobermorit charakteristické bazální reflexe v okolí $7,8^\circ 2\theta$ [62], nemá identifikovaný tobermorit plně vyvinutou 3D strukturu a je tedy pravděpodobné, že se ve vzorcích vyskytuje spíše neúplně krystalicky vyvinutá fáze C–S–H(I). Pro tuto fázi je charakteristická reflexe v okolí $30^\circ 2\theta$ [3] a vzniká jako meziprodukt při krystalizaci tobermoritu (viz rovnice 1). Ve vzorcích S1_2 ml/g a S1_3 ml/g lze na základě

výsledků XRD analýzy s jistotou potvrdit přítomnost 11 Å tobermoritu. Přítomnost 11 Å tobermoritu byla potvrzena na základě srovnání se vzorem difraktogramu z databáze, PDF 00-019-1364 (ICDD, 2004) [155]. Tento vzor bude dále používán v celé práci pro identifikaci přítomnosti 11 Å tobermoritu. Byl vybrán na základě největší kompatibility s připravovanými vzorky, kdy maximální reflexe není jako u ostatních vzorů z databáze [55; 56; 65; 66] při $7,8^\circ 2\theta$ odpovídající rovině (002), ale vyskytuje se při $28,9^\circ 2\theta$ (220).

Zmíněné referenční vzory byly naměřeny na přírodních vzorcích, zatímco vzor PDF 00-019-1364 (ICDD, 2004) byl naměřen na vzorku připraveném laboratorně v hydrotermálních podmínkách při 175°C . Při syntéze v autoklávu pravděpodobně dochází k přednostní orientaci roviny (220) odpovídající reflexi $28,9^\circ 2\theta$. Z tohoto důvodu je tento vzor ideální pro využití při identifikaci přítomnosti 11 Å tobermoritu připravovaného v této práci. Vzorek S1_2 ml/g obsahuje navíc malé množství xonotlitu.

Po 1 dni hydrotermální reakce při použití SUKu jako zdroje SiO_2 lze pozorovat velmi výrazný vliv v/p poměru. Při přidání více jak 5 ml/g nedochází k dostatečnému nasycení roztoku křemičitanovými ionty, tudíž nedochází ke krystalizaci vápenatých hydrosilikátů. Krystalický 11 Å tobermorit vzniká pouze při nižším v/p poměru v rozsahu 2–3 ml/g. Snížením tohoto poměru na hodnotu 1,5 ml/g dojde ke snížení reaktivity systému. U nižších v/p poměrů ($v/p \leq 5 \text{ ml/g}$) vzniká vlivem karbonatace scawtit, u vyšších poměrů pravděpodobně díky nízké koncentraci křemičitanových iontů vzniká primárně kalcit jako produkt karbonatace nezreagovaného portlanditu.



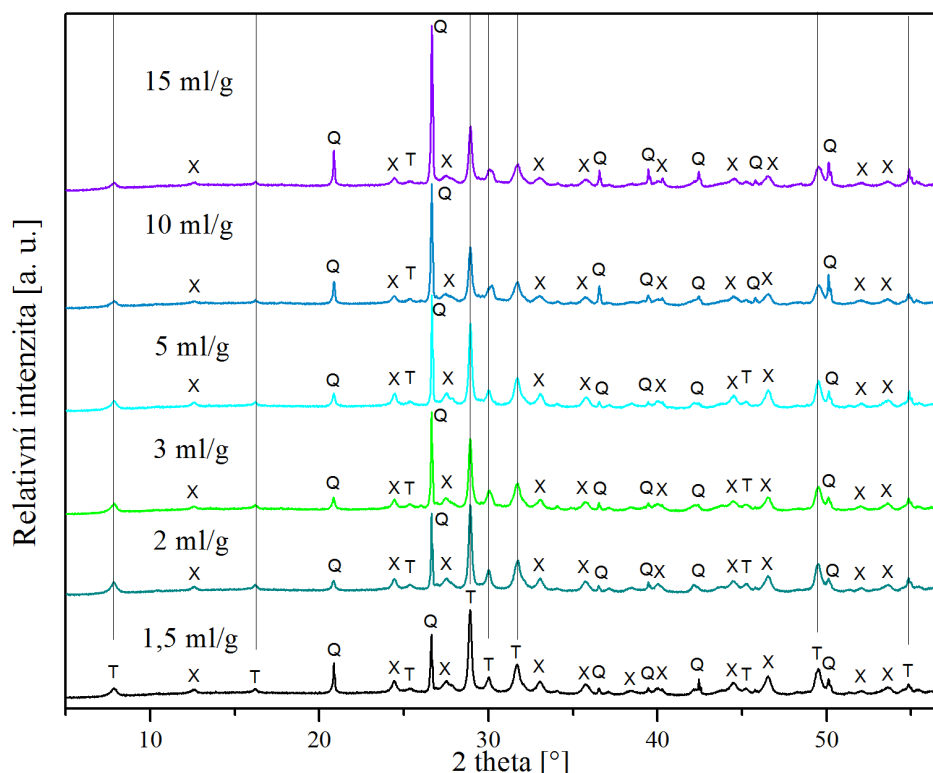
Obrázek 32

Porovnání difraktogramů vzorků připravených ze SUKu po dobu 1 dne, vliv v/p (1,5–15 ml/g) (T-tobermorit, Q-křemen, S-scawtit, P-portlandit, C-kalcit)

V dalším kroku byl sledován vliv použitého v/p poměru u vzorků po 3 dnech hydrotermální reakce. Naměřené difraktogramy jsou zobrazeny na obrázku 33. Podobně jako u vzorků po 1 dni reakce je hlavní krystalickou fází nezreagovaný křemen. Intenzita charakteristického

píku pro křemen 26,6° 2θ odpovídající rovině (011) [156] se snižuje se snižujícím se v/p poměrem. Po třech dnech reakce již žádný vzorek neobsahuje portlandit, kalcit se vyskytuje v nepatrném množství u vzorků s v/p 10 a 15 ml/g a scawtit se vyskytuje ve všech vzorcích v na použitém v/p poměru nezávislém minoritním zastoupení.

Ve všech připravených vzorcích vznikl 11 Å tobermorit, přičemž jeho množství je na základě porovnání intenzity charakteristického píku ($2\theta = 7,8^\circ$) porovnatelné, nejvyšší je intenzita u vzorku S3_2 ml/g (viz obrázek 35 b). Při všech použitých v/p poměrech dochází po 3 dnech hydrotermální reakce ke vzniku xonotlitu. Obecně vzniká xonotlit při teplotách vyšších jak 150 °C (viz obrázek 1) delších dobách hydrotermální reakce než je 1 den a C/S poměru okolo 1 [4]. Vznik xonotlitu po delších dobách reakce při C/S poměru 0,8 popisují i další [120; 127]. Chan a kol. [120] uvádí vznik xonotlitu při 180 °C po 40 hodinách reakce při C/S poměru výchozí směsi 0,8 a 1,0. Black a kol. [19] uvádí, že i při použití vyššího C/S poměru (C/S = 1) a teplot vyšších jak 200 °C vzniká při délce reakce kratší než jeden týden směs 11 Å tobermoritu a xonotlitu. Kikuma a kol. [129] si vznik xonotlitu při použití křemene s částicemi většími než 10 µm vysvětlují faktem, že rychlost rozpouštění SiO₂ i po vytvoření tobermoritu je velmi pomalá, tudíž je C/S poměr v ne-krystalické C–S–H fázi vyšší, což má za následek vznik xonotlitu.



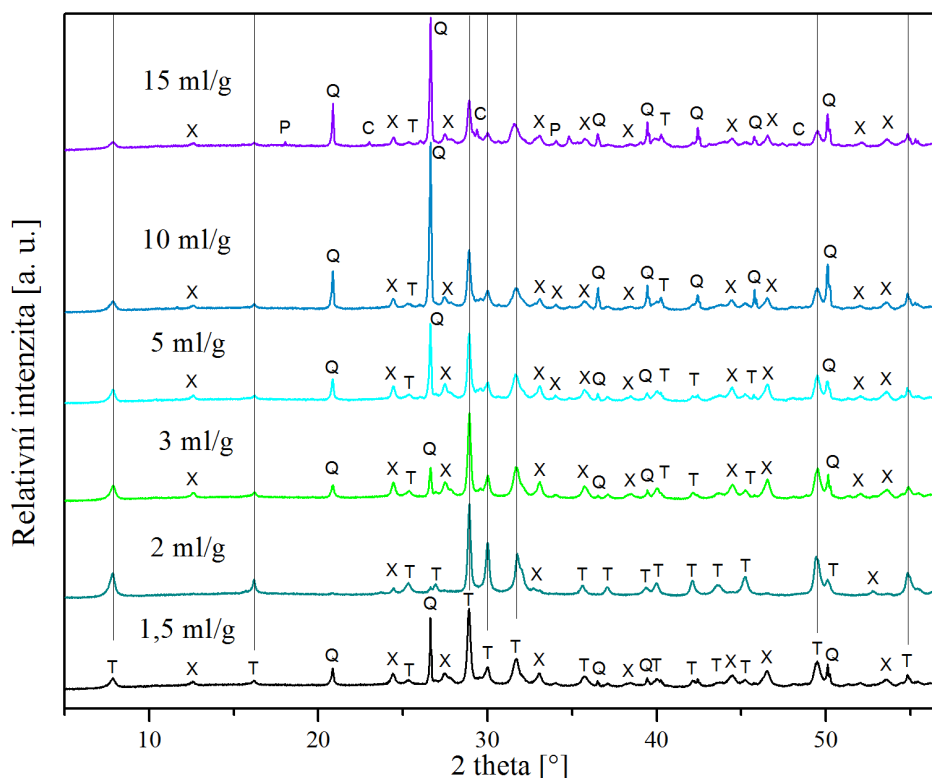
Obrázek 33

Porovnání difraktogramů vzorků připravených ze SUKu po dobu 3 dnů, vliv v/p (1,5–15 ml/g) (T-tobermorit, X-xonotlit, Q-křemen)

Po 3 dnech hydrotermální reakce při použití SUKu jako zdroje SiO₂ vznikají ve všech vzorcích bez ohledu na v/p poměr nové krystalické fáze, a to 11 Å tobermorit a xonotlit. Nejvíce vápenatých hydrosilikátů (tobermoritu i xonotlitu) vzniklo ve vzorku S3_2 ml/g. S narůstajícím množstvím vody v systému klesá množství 11 Å tobermoritu, množství xonotlitu je na v/p poměru nezávislé. Podobně jako při reakci po 1 dni i zde snížením v/p poměru na hodnotu 1,5 ml/g dochází k nepatrnému snížení reaktivity systému.

Dále byl vliv v/p poměru sledován po 5 dnech hydrotermální reakce. Porovnání naměřených difraktogramů je prezentováno na obrázku 34. Po 5 dnech hydrotermální reakce je ve všech vzorcích stále přítomný křemen, přičemž jeho množství strmě stoupá s rostoucím v/p poměrem. Ve vzorku S5_2 ml/g je množství krystalického křemene na hranici detekce XRD analýzy. I po 5 dnech je patrný trend, že se snížením množství vody pod 2 ml/g dochází ke snížení reaktivity systému. Ve všech vzorcích vznikla směs 11 Å tobermoritu a xonotlitu, přičemž množství xonotlitu není výrazně závislé na použitém v/p. Pouze u vzorku S5_2 ml/g převažuje výrazně množství 11 Å tobermoritu nad ostatními krystalickými složkami. Ve vzorcích s v/p poměrem vyšším jak 3 ml/g je minoritně zastoupen kalcit, vzniklý karbonatací nezreagovaného portlanditu. Ve všech vzorcích je dále přítomné malé množství scawtitu, který vznikl na úkor C–S–H fází, jak bylo popsáno na začátku této kapitoly.

Po 5 dnech hydrotermální reakce je u vzorků s v/p poměrem nižším jak 10 ml/g hlavní krystalickou fází 11 Å tobermorit. Vedle tobermoritu se ve vzorcích vyskytuje i xonotlit, přičemž jeho množství je nejmenší u vzorku S5_2 ml/g. Zmíněné množství vody se při použití SUKu jako zdroje SiO₂ jeví jako ideální vzhledem k přípravě fázově čistého vzorku obsahujícího pouze 11 Å tobermorit.



Obrázek 34

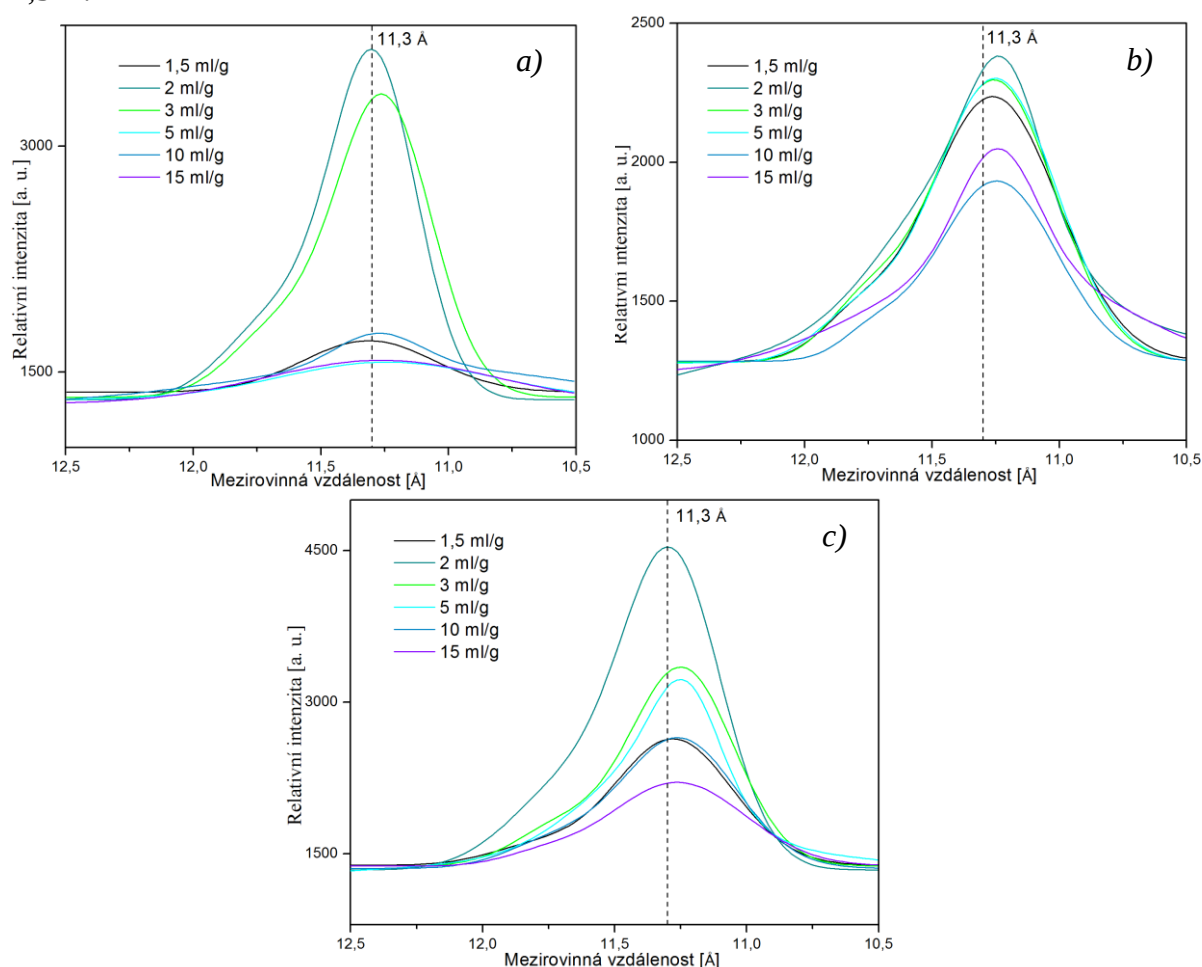
Porovnání difraktogramů vzorků připravených ze SUKu po dobu 5 dnů, vliv v/p (1,5–15 ml/g) (T-tobermorit, X-xonotlit, Q-křemen, P-portlandit, C-kalcit)

Na obrázku 35 je zobrazen detail difraktogramů charakteristického píku 11 Å tobermoritu ($2\theta = 7,8^\circ$) pro všechny vzorky připravené v sérii s použitím SUKu jako zdroje SiO₂. Pro výpočet mezivrstevné vzdálenosti z naměřených hodnot 2θ byla použita Braggova rovnice:

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (11)$$

kde d je mezivrstevná vzdálenost, θ je difrakční úhel rentgenového paprsku, n je celé číslo určující řád reakce a λ je vlnová délka primárního rentgenového záření [157]. Jak již bylo

popsáno dříve u přírodních vzorků je tento pík hlavní bazální reflexí a odpovídá mezirovinné vzdálenosti 11,3 Å. U vzorků připravených v rámci této práce hlavní pík odpovídá hodnotě $2\theta = 28,9^\circ$. Tento pík se však překrývá s hlavním píkem xonotlitu, který má stejnou hodnotu $28,9^\circ$ 2θ a odpovídá rovině (320) [19]. Tento pík tedy není vhodný pro porovnání množství 11 Å tobermoritu přítomného ve vzorcích. Ideálním řešením pro porovnání kvantitativního zastoupení jednotlivých krystalických minerálů ve vzorcích by bylo provést Rietveldovu analýzu. Jelikož však dochází k přednostní orientaci roviny (220) u 11 Å tobermoritu a navíc se tento pík překrývá s píkem xonotlitu, bylo by fitování píků nepřesné a výsledné hodnoty zastoupení jednotlivých krystalických fází by mohly být zavádějící. Z tohoto důvodu je pro vzájemné porovnání množství 11 Å tobermoritu použita velikost intenzity píky v okolí 11,3 Å.



Obrázek 35

Porovnání detailu difraktogramů v okolí charakteristického píky 11 Å tobermoritu vzorků připravených ze SUKu po dobu a) 1 dne, b) 3 dnů a c) 5 dnů, vliv v/p (1,5–15 ml/g)

Z velikosti intenzity píky v okolí 11,3 Å je patrné, že nezávisle na délce reakce bylo vždy nejvíce tobermoritu ve vzorcích připravených s použitím 2 ml/g. Se zvyšujícím se množstvím vody přidávané do systému se snižuje schopnost krystalizace nových fází, důsledkem čehož je menší množství 11 Å tobermoritu. Jak již bylo zmíněno dříve snížení v/p poměru na 1,5 ml/g má stejný efekt jako zvýšení poměru nad 5 ml/g.

V/p poměr ovlivňuje koncentraci křemičitých iontů v kapalně fázi reagujícího systému, což ovlivňuje schopnost krystalizace 11 Å tobermoritu [129]. Na základě dosažených výsledků je patrné, že se zvyšujícím se v/p poměrem se snižuje množství krystalického 11 Å tobermoritu

a snižuje se míra zreagování vstupních surovin, převážně křemene. Jelikož drtivá většina autorů provádí syntézu s ohledem na vliv zdroje SiO_2 , teplotu hydrotermální reakce či C/S poměr je velmi těžké porovnat dosažené výsledky s literaturou. Nejčastěji používaným v/p poměrem je 20 ml/g [120; 127; 158] 10 ml/g [159; 160], 7,5 ml/g [124], 5 ml/g [128] při syntéze z čistých prášků CaO a SiO_2 či s v/p < 1 ml/g při přípravě autoklávovaného pórobetonu s přídavkem cementu [161; 162; 163]. Autoři využívají jiných zdrojů SiO_2 , jiných teplot i délky reakce, tudíž vyslovit z těchto zdrojů závěr shrnující vliv v/p na tvorbu 11 Å tobermoritu při použití krystalického zdroje SiO_2 s většími částicemi není možné.

U vzorků po 5 dnech hydrotermální reakce (viz obrázek 35 c) je patrné, že u většiny vzorků, vyjma vzorku S5_2 ml/g, došlo k posunutí píku tobermoritu (002) k nižším hodnotám mezirovinné vzdálenosti (tedy vyšším úhlům 2 θ). Tento posun je pravděpodobně zapříčiněn snížením množství vápníku či vody v mezivrstevné pozici. Po 5 dnech reakce je ve zmíněných vzorcích přítomný xonotlit, který krystalizuje při C/S poměru 1, tedy je k jeho krystalizaci nutné zvýšení koncentrace vápenatých iontů v systému. Tvorba xonotlitu tedy pravděpodobně vede k vyvázání části vápenatých iontů z tobermoritu. Stejný jev pozorovali i Kikuma a kol. [129].

Vzorek S5_2 ml/g dle XRD analýzy obsahuje pouze malé množství xonotlitu, mezirovinná vzdálenost připraveného tobermoritu odpovídá tedy 11,3 Å. Stejný trend lze pozorovat i u všech vzorků po 3 dnech hydrotermální reakce, přičemž všechny vzorky také obsahují xonotlit. Velikost mezirovinné vzdálenosti stanovená jako maximum difrakčního píku v okolí 7,8° 2 θ odpovídající 11 Å tobermoritu v jednotlivých vzorcích je zobrazena v tabulce 7.

Tabulka 7

Velikost mezirovinné vzdálenosti 11 Å tobermoritu u vzorků připravených ze SUKu

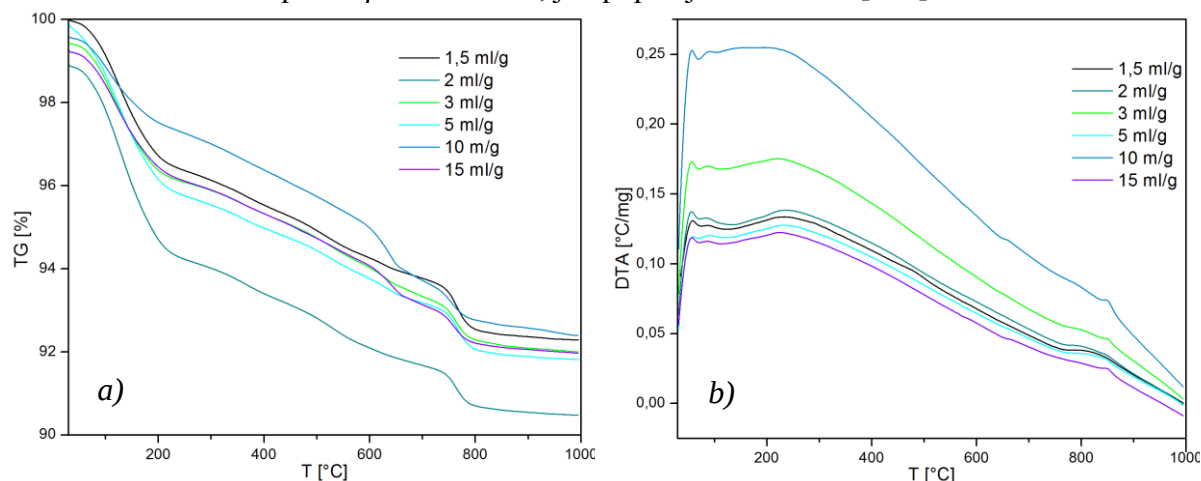
Vzorky/ x	Mezirovinná vzdálenost [Å]					
	1,5	2	3	5	10	15
S1_x ml/g	*	11,30	11,26	*	*	*
S3_x ml/g	11,29	11,26	11,24	11,26	11,26	11,25
S5_x ml/g	11,28	11,30	11,25	11,25	11,25	11,25

*tvar píku nedovoluje přesně určit mezirovinnou vzdálenost podél osy c

Vliv v/p poměru na výsledné fázové složení vzorků byl dále sledován pomocí TG–DTA analýzy. Pro analýzy byly vybrány vzorky po 3 dnech hydrotermální reakce. Výsledky analýzy jsou zobrazeny na obrázku 36, kdy jsou prezentovány a) křivky znázorňující pokles hmotnosti v závislosti na teplotě (TG křivky) a b) křivky zobrazující závislost teplotního rozdílu mezi vzorkem a referenčním materiálem na teplotě (DTA křivky), přičemž křivka bude v celé práci orientována exotermickými ději vzhůru.

U všech vzorků je patrný hlavní hmotnostní úbytek v rozmezí teplot 30–250 °C. Při teplotách 30–50 °C ze vzorku odchází fyzikálně vázaná voda, tedy vlhkost. Při 50–250 °C dochází ke ztrátě vázané vody z tobermoritu, tedy k jeho dehydroxylaci [14]. Úbytek se pohybuje do maximálně 5 hm. % a nejvyšší je u vzorku S3_2 ml/g. Pokles hmotnosti je doprovázen širokým endotermickým píkem na DTA křivce. Při teplotách v rozmezí 250–700 °C lze pozorovat mírný pokles hmotnosti spojený s pokračující dehydratací tobermoritu [14]. Další výrazný pokles hmotnosti je patrný u vzorků s v/p poměrem větším než 5 ml/g (vzorky S3_10 ml/g a S3_15 ml/g) v rozmezí 550–670 °C odpovídající rozkladu kalcitu dle rovnice 8. Přítomnost kalcitu v uvedených vzorcích souhlasí s výsledky XRD analýzy. S výsledky XRD analýzy souhlasí i nepřítomnost hmotnostního úbytku v okolo 450 °C indikující dehydrataci portlanditu.

Poslední hmotností úbytek lze pozorovat při teplotách v rozmezí 720–800 °C. Tento pokles je způsoben dehydroxylací xonotlitu, který přechází na nízkoteplotní β -wollastonit [14; 25]. Shaw a kol. [14] i Churakov a Mandaliev [25] uvádí teplotní rozmezí dehydroxylace xonotlitu v rozmezí 760–880 °C. Posunutí intervalu k nižším teplotám může být důsledkem nedokonalé krystalické struktury xonotlitu vzniklého v systému s nižším C/S poměrem. Pokles hmotnosti je u všech studovaných vzorků srovnatelný a pohybuje se v rozmezí 0,9–1,2 hm. %. Při teplotě okolo 820–850 °C lze na DTA křivce pozorovat exotermický pík indikující přeměnu tobermoritu na nízkoteplotní β -wollastonit, jak popisuje obrázek 1. [164].



Obrázek 36

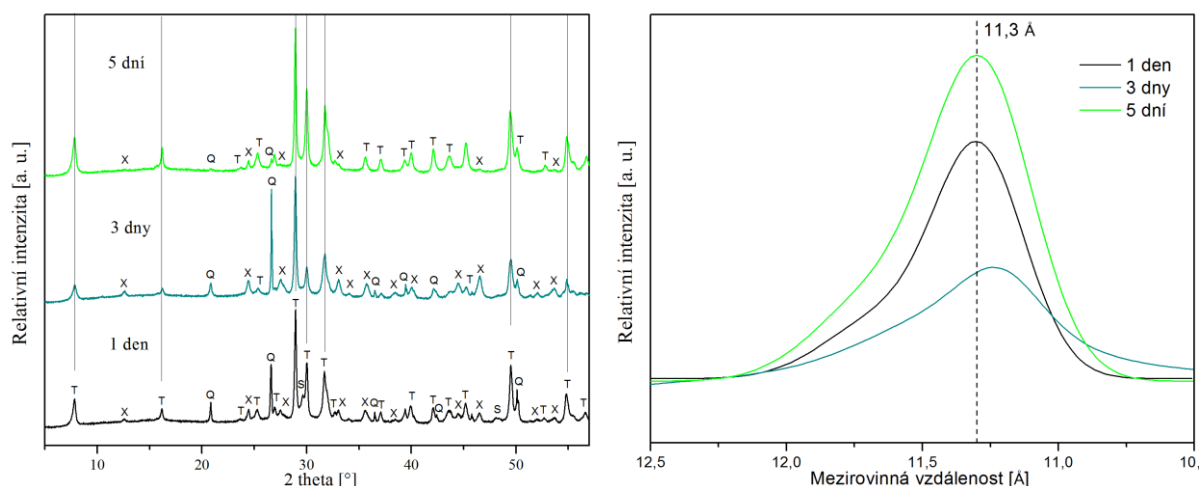
Výsledky TG–DTA analýzy vzorků připravených ze SUKu po dobu 3 dnů, vliv v/p (1,5–15 ml/g), a) TG křivka, b) DTA křivka

Vliv délky hydrotermální reakce

Dalším studovaným faktorem ovlivňujícím fázové složení u vzorků připravených s použitím SUKu jako zdroje SiO_2 , byla reakční doba. Jak vyplývá z předchozích kapitol, vzorky byly autoklávovány po dobu 1, 3 a 5 dnů. Pro studium vlivu délky reakce byl vybrán v/p poměr, který se jevil dle dosažených výsledků jako nejideálnější z hlediska tvorby 11 Å tobermoritu. U SUKu byl jako ideální v/p poměr vybrán poměr 2 ml vody na 1 g vzorku. Na obrázku 37 jsou shrnuty výsledky XRD analýzy.

S narůstající délkou hydrotermální reakce dochází postupně ke zreagování téměř veškerého přítomného křemene, přičemž pokles je patrný především po 5 dnech reakce, kdy je křemen pouze minoritní fází. Naopak s délkou reakce roste množství krystalických vápenatých hydrosilikátů, 11 Å tobermoritu a xonotlitu. Zajímavým faktem je, že množství 11 Å tobermoritu po 3 dnech reakce výrazně klesá oproti 1 dni a poté po 5 dnech znovu narůstá. Přesně opačně je tomu u xonotlitu. Toho je nejvíce ve vzorku S3_2 ml/g, přičemž po 5 dnech reakce je v minoritním zastoupení.

Tento trend potvrzují i výsledky TG–DTA analýzy (viz obrázek 39), kdy na TG křivce vzorku S5_2 ml/g není pozorovatelný úbytek v rozmezí 720–800 °C odpovídající přechodu xonotlitu na β -wollastonit. Snížení množství xonotlitu po 5 dnech reakce si lze částečně vysvětlit pomalým rozpouštěním křemene. Po 3 dnech reakce je křemen stále jednou z hlavních fází, tedy je pravděpodobné, že aktivní C/S poměr je vyšší než cílených 0,83. Díky tomu dochází ke krystalizaci xonotlitu. Prodloužením délky reakce dojde ke zreagování téměř veškerého přítomného křemene, tudíž C/S poměr klesne a blíží se již hodnotě 0,83. Tyto podmínky podporují krystalizaci 11 Å tobermoritu.

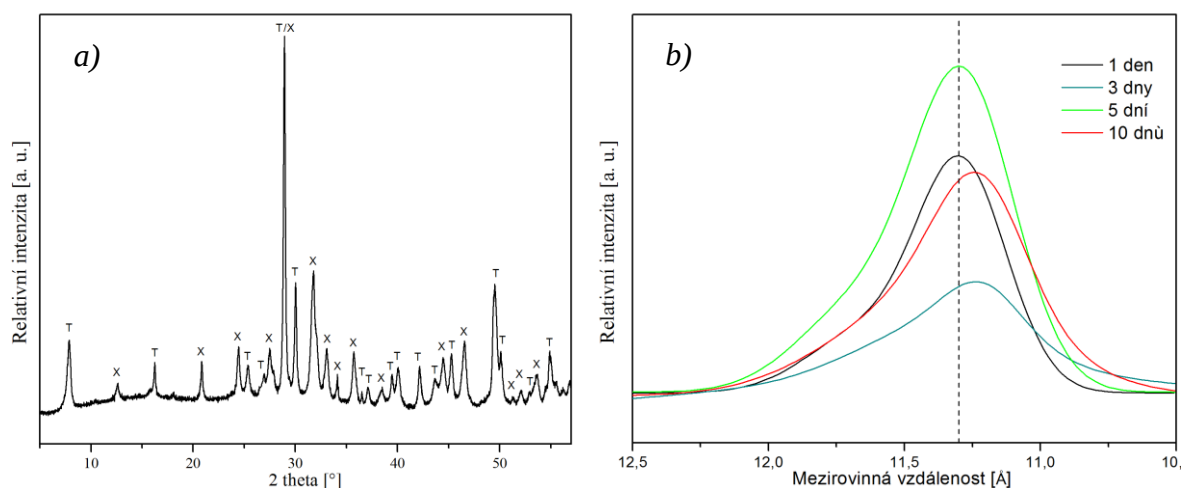


Obrázek 37

*Porovnání difraktogramů a detail v okolí charakteristického píku 11 Å tobermoritu vzorků připravených ze SUKu s v/p = 2 ml/g, vliv délky reakce (1–5 dnů)
(T-tobermorit, X-xonotlit, Q-křemen, S-scaawtit)*

Snížení obsahu xonotlitu s narůstající délkou reakce není v úplné shodě s publikovanými výsledky. Dle El-Hemaly a kol. [127] při využití křemene s velikostí částic v rozsahu 10–20 μm vzniká při 180 $^{\circ}\text{C}$, C/S poměru 0,8 a v/p poměru rovnému 20 ml/g již po 20 hodinách reakce směs anomálního tobermoritu a xonotlitu, přičemž s prodloužením délky reakce na 8 dní je hlavní fází xonotlit. Chan a kol. [120] taktéž uvádí přítomnost směsi tobermoritu a xonotlitu po 40 hodinách reakce, a to při stejných podmínkách jako byly popsány v předchozí studii. V uvedených zdrojích jsou použity zdroje SiO_2 obsahující menší částice a xonotlit zde vzniká rekrystalizací metastabilního tobermoritu na stabilní xonotlit. Rekrystalizaci tobermoritu na xonotlit naznačuje rovnice 1, kdy je tobermorit pouze metastabilním produktem, který při delších dobách reakce rekrystalizuje na stabilní xonotlit. Tento jev popsal již Harker [165] v roce 1963 a později jej potvrdil i Kalousek a kol. [20] v roce 1977.

Dle výše zmíněného je patrné, že xonotlit přítomný ve vzorcích po 1–5 dnech reakce vznikl v důsledku vyššího C/S poměru a ne díky rekrystalizaci tobermoritu na xonotlit. Pro potvrzení tohoto závěru byl připraven vzorek s použitím SUKu jako křemičitého zdroje a poměru v/p = 2 ml/g, přičemž délka hydrotermální reakce byla prodloužena na 10 dní. Difraktogram připraveného vzorku je zobrazen na obrázku 38 a). Při prodloužení délky reakce na 10 dní dochází k v literatuře popsané rekrystalizaci, díky které je množství 11 Å tobermoritu sníženo na úkor krystalizace xonotlitu. Tento jev je doprovázen změnou polohy tobermoritického píku k vyšším hodnotám 2θ (viz obrázek 38 b).

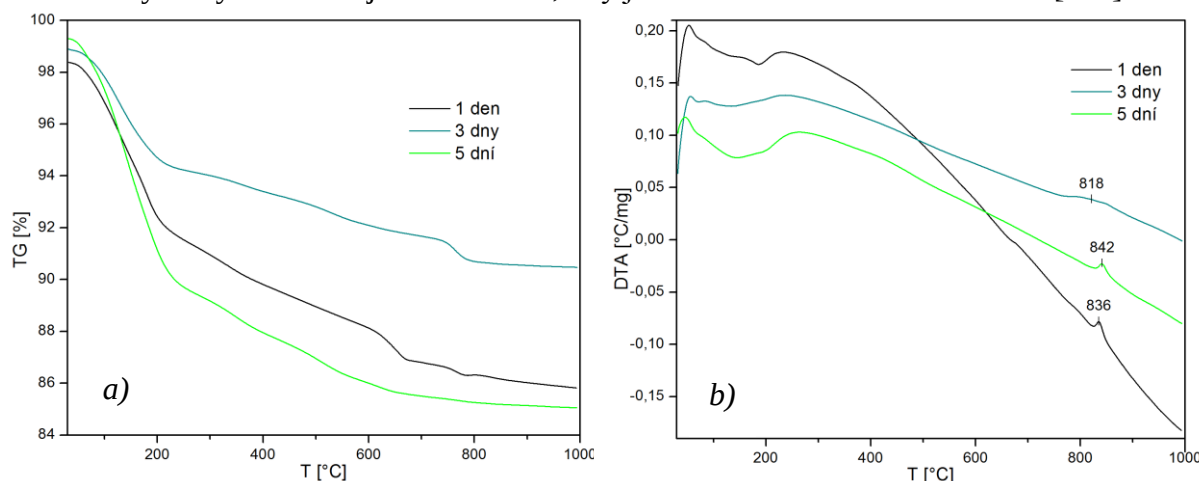


Obrázek 38

Vzorek připravený ze SUKu s v/p = 2 ml/g po dobu 10 dnů, a) difraktogram (X-xonotlit, T-tobermorit), b) porovnání detailu v okolí charakteristického píku 11 Å tobermoritu

Vedle již zmíněných hlavních krystalických fází je ve vzorcích po 1 dni reakce přítomen minerál scawtit. Prodloužením doby reakce se jeho množství sníží a je na době reakce nezávislé. Se zvyšující se reaktivitou systému, se dle získaných výsledků snižuje pravděpodobnost krystalizace scawtitu. V důsledku zvyšující se reaktivity vstupních surovin s narůstající délkou hydrotermální reakce není ve vzorcích po 3 a 5 dnech přítomný kalcit.

Z velikosti poklesu na TG křivce v rozmezí 50–250 °C u vzorků sledujících vliv času v rozmezí 1–5 dnů je očividné, ve vzorku po 5 dnech hydrotermální reakce bylo přítomno nejvíce tobermoritu (viz obrázek 39). Hmotnostní úbytek vlivem dehydroxylace tobermoritu je po 5 dnech 9,1 hm. %, zatímco po 1 dni reakce je 6,7 hm. %. Teplota přeměny tobermoritu na β -wollastonit není výrazněji závislá na délce reakce. Nižší teplota u vzorku po 3 dnech reakce může být způsobená poklesem C/S poměru u připraveného tobermoritu vlivem vzniku většího množství xonotlitu. Rodriguez a kol. [164] uvádí, že obecně u C–S–H fází dochází při zvyšování C/S poměru i ke zvyšování teploty přeměny na β -wollastonit. Obecně se teplotní interval dehydroxylace shoduje s literaturou, kdy je uváděn v rozmezí 800–900 °C [164].

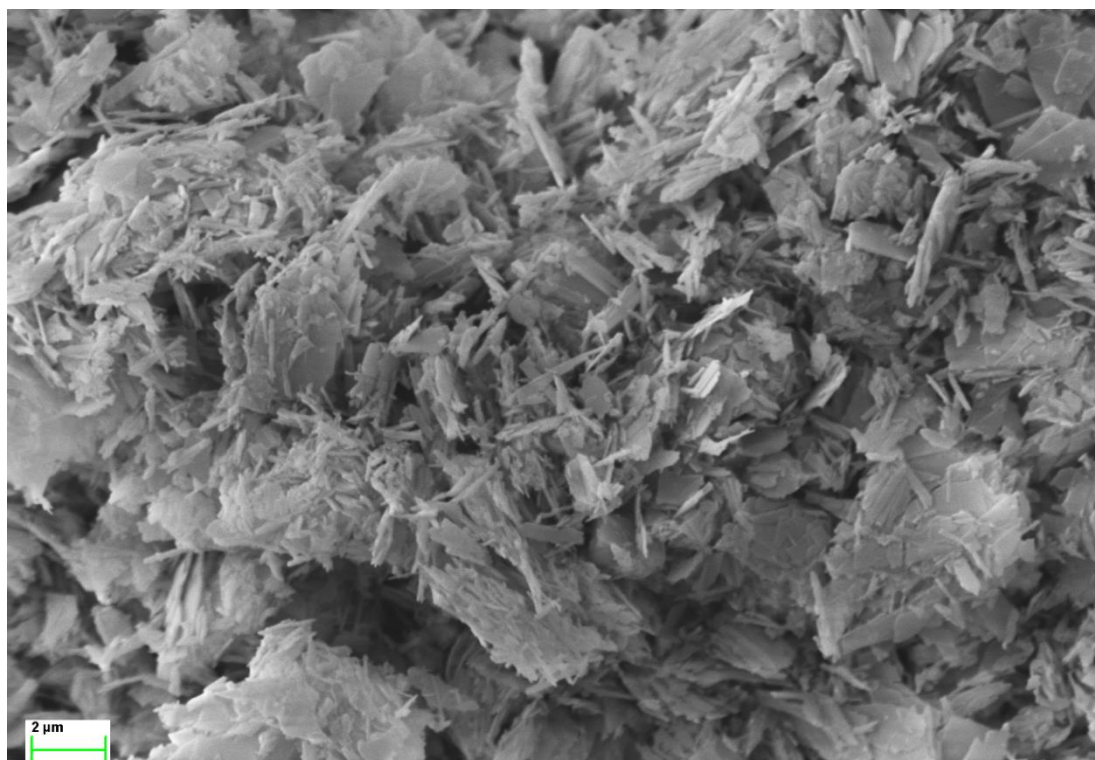


Obrázek 39

Výsledky TG–DTA analýzy vzorů připravených ze SUKu s v/p = 2 ml/g, vliv délky reakce (1–5 dnů), a) TG křivka, b) DTA křivka

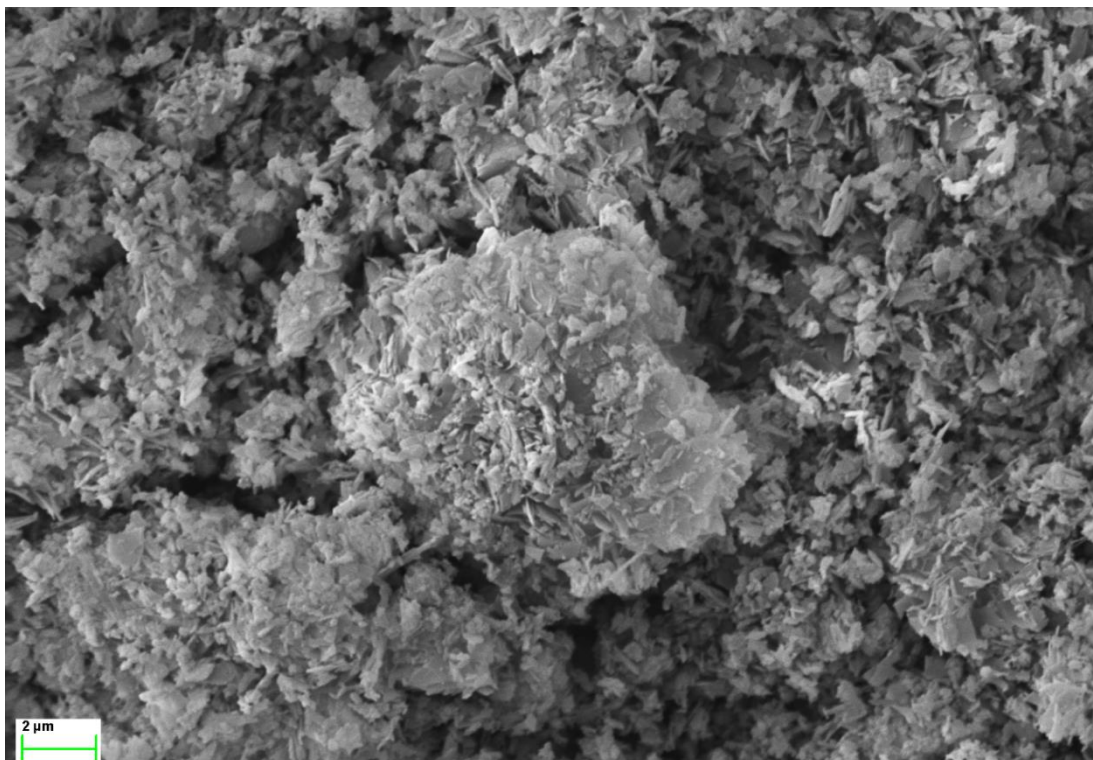
Délka reakce ovlivňuje morfologii vzniklého 11 Å tobermoritu. Na obrázcích 40 a 41 jsou zobrazeny snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu vzorků po 1 a 5 dnech hydrotermální reakce (S1_2 ml/g a S5_2 ml/g). Na obou zmíněných obrázcích lze pozorovat destičkovité útvary odpovídající svou morfologií 11 Å tobermoritu. Brandštetr a Šauman [8] uvádí, že typický 11 Å tobermorit krystalizuje ve formě destičkovitých krystalů, mikro až nanometrických rozměrů. Stejně destičkovité či šupinkovité krystaly jsou popisovány i ve vzorcích autoklávovaného pórobetonu, kde je 11 Å tobermorit jednou z hlavních krystalických fází [166; 167]. Přítomnost destiček tobermoritu vzniklých vlivem heterogenní nukleace na nečistotách přítomných v systému popisuje také Bell a kol. [168]. Nečistoty jsou v našem případě krystaly křemene.

Na obrázku 40 lze pozorovat vedle destičkovitých struktur i občasný výskyt protáhlých jehliček. Tobermorit krystalizuje topotakticky na zrnech β -křemene [128]. Jelikož SUK obsahuje velké částice, které se rozpouští pomalu, je pravděpodobné, že po 1 dni hydrotermální reakce je C/S poměr ve sledovaném systému vyšší než cílených 0,83. Nejvyšší je poměr právě na zrnech rozpouštějícího se β -křemene, kde tobermorit pravděpodobně krystalizuje do tvaru jehliček. Krystalizaci jehličkovitého tobermoritu při vyšším C/S poměru popisují Sato a Grutzeck [128]. Delší doba reakce přispívá ke snižování C/S poměru, což je poté doprovázené změnou jehlicovitých struktur v destičkové až šupinkovité útvary přítomné ve vzorku po 5 dnech reakce. V žádném vzorku nelze pozorovat krystaly xonotlitu. Ten se nejčastěji vyskytuje ve formě vláknitých krystalů dlouhých několik μm [18; 25].



Obrázek 40

SEM snímek vzorku připraveného ze SUKu s v/p = 2 ml/g po 1 dni hydrotermální reakce, zvětšení 10 000 x



Obrázek 41

SEM snímek vzorku připraveného ze SUKu s v/p = 2 ml/g po 5 dnech hydrotermální reakce, zvětšení 10 000 x

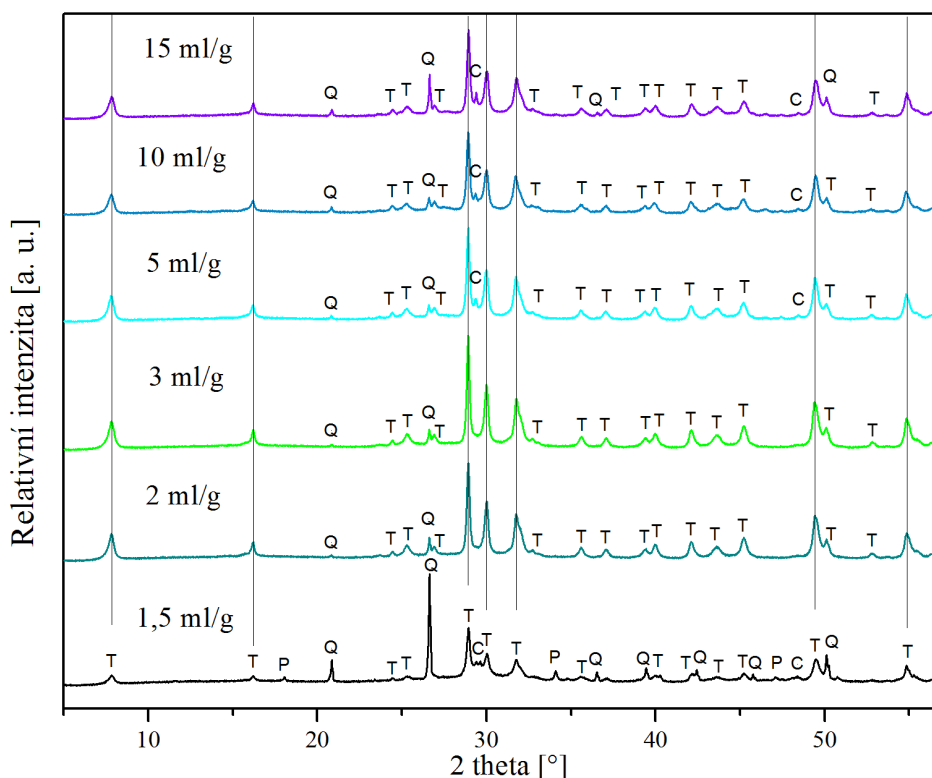
5.2 Křemičitá moučka Dorsilit

Dalším studovaným krystalickým křemičitým zdrojem byla křemičitá moučka Dorsilit s $d_{50} = 5,3 \mu\text{m}$ a se specifickým měrným povrchem, $S_{\text{BET}} = 2,0 \text{ m}^2/\text{g}$ (viz tabulka 4). V porovnání s předchozím referovaným zdrojem SUKem, má křemičitá moučka Dorsilit podstatně menší částice a řádově větší specifický měrný povrch. Jelikož se jedná u obou případů o čistě krystalický zdroj, kde je hlavní fáze tvořená křemenem, dá se u křemičité moučky díky jemnozrnější struktuře očekávat lepší rozpustnost a s tím spojená vyšší reaktivita studovaného systému.

Vliv v/p poměru

Na obrázku 42 je zobrazeno porovnání difraktogramů vzorků připravených s použitím Dorsilitu po 1 dni hydrotermální reakce. Ve všech vzorcích je v menší či větší míře přítomný křemen, kromě vzorku D1_1,5 ml/g se však nejedná o hlavní krystalickou fázi. U zmíněného vzorku a u vzorků s v/p poměrem vyšším jak 3 ml/g je vedle křemene ve vzorcích přítomen nezreagovaný portlandit či produkt jeho karbonatace kalcit. Ve vzorku s nejnižším v/p poměrem je přítomen portlandit i kalcit a současně obsahuje nejvíce křemene. Jedná se tedy o nejméně zreagovaný vzorek z řady sledující v/p poměr po 1 dni hydrotermální reakce.

Snížení reaktivity výchozích složek vlivem snížení v/p poměru pod 2 ml/g bylo pozorováno i u vzorků připravených ze SUKu. Dle Chana a kol. [120] je množství vody v systému důležité nejen z hlediska rozpustnosti výchozích složek, ale hraje i významnou roli při transportu iontů přítomných v roztoku. Použití v/p poměru pod 2 ml/g má za následek snížení reaktivity vstupních surovin způsobující pomalejší krystalizaci 11 Å tobermoritu. Tento vliv je u obou krystalických zdrojů SiO_2 patrný především po kratších délkách reakce (1 den).

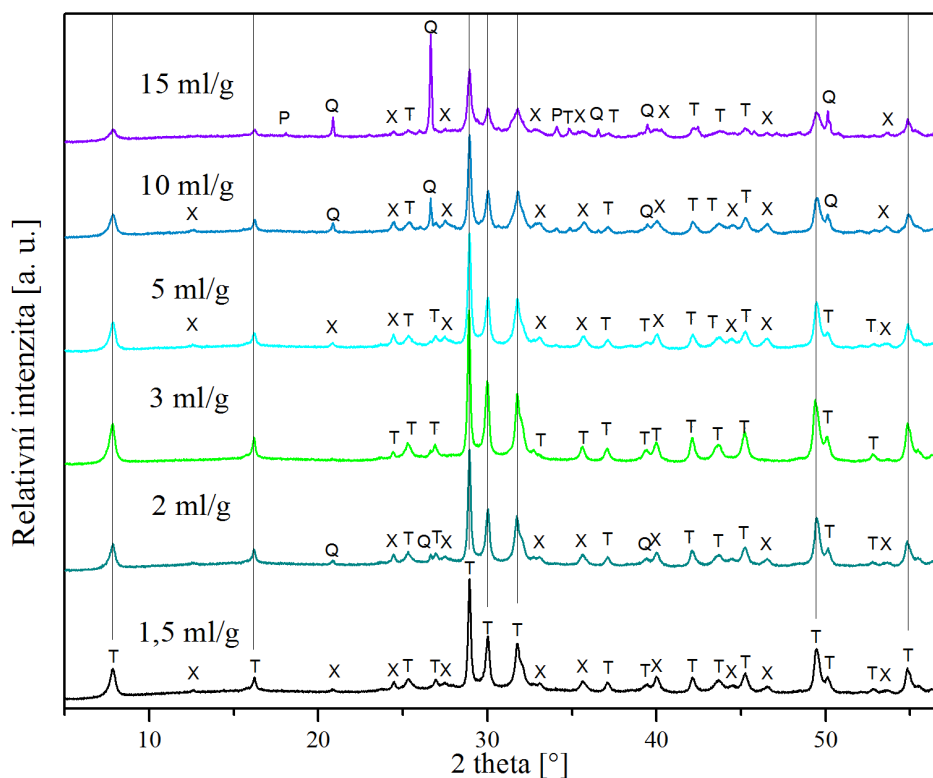


Obrázek 42

Porovnání difraktogramů vzorků připravených z Dorsilitu po dobu 1 dne, vliv v/p (1,5–15 ml/g) (T-tobermorit, Q-křemen, P-portlandit, C-kalcit)

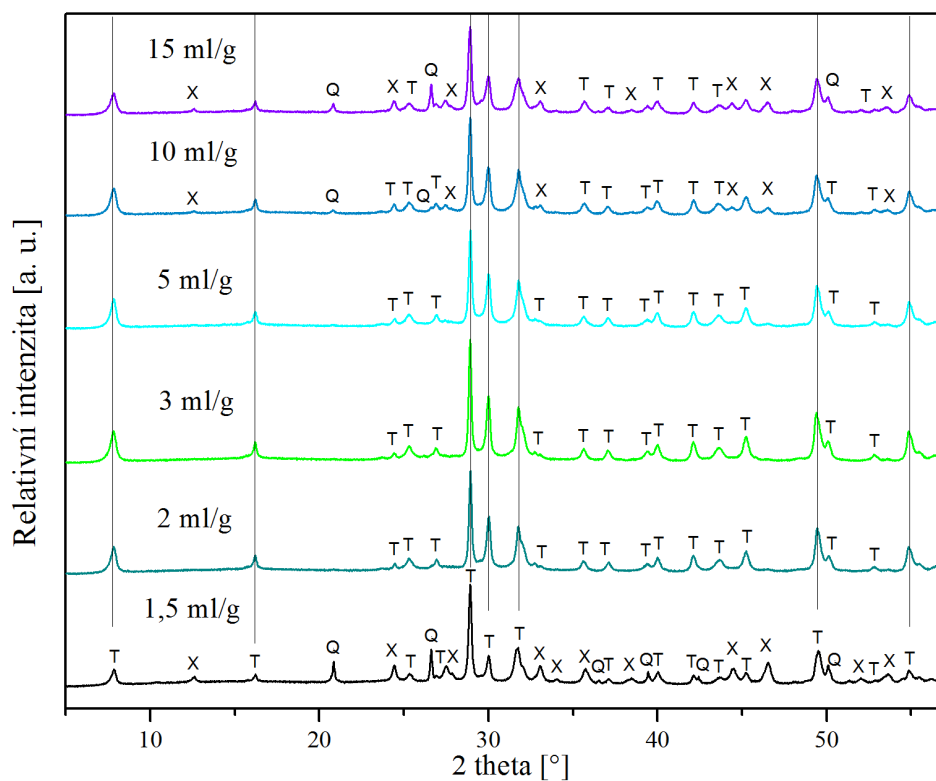
U vzorků s v/p poměrem v rozmezí 2–10 ml/g je kromě křemene hlavní krystalickou fází 11 Å tobermorit. Ve zmíněném rozmezí v/p poměrů je fázové složení porovnatelné a nelze pozorovat výrazný vliv lišícího se v/p poměru. Vysokou reaktivitu jemnozrnného křemene popsali i Sato a Grutzeck [128], kteří po 1 dni připravili téměř čistý tobermorit s použitím křemenů s velikostí částic pod 10 respektive pod 5 μm a v/p poměrem v hodnotě 5. U žádného vzorku nebyl detekován xonotlit ani jiný vápenatý hydrosilikát. U všech vzorků je nezávisle na použitém v/p poměru v minoritním zastoupení přítomný scawtit.

Fázové složení vzorků po 3 dnech hydrotermální reakce je zobrazeno na obrázku 43. Po 3 dnech reakce je výraznější množství nezreagovaných vstupních surovin přítomné pouze ve vzorku S3_15 ml/g. Ve vzorku je nejen křemen ale i portlandit, u kterého při sušení z neznámých důvodů nedošlo ke karbonataci. U ostatních vzorků jsou hlavními krystalickými fázemi primárně 11 Å tobermorit a xonotlit. Vzorek D3_3 ml/g je jedinou detekovanou fází 11 Å tobermorit. Po 3 dnech reakce je patrné, že při jiných poměrech než 3 ml/g dochází ke vzniku xonotlitu, který pravděpodobně vzniká v důsledku vyššího C/S poměru zapříčiněného horší rozpustností Dorsilitu při neideálním v/p poměru. Stejný jev byl pozorován i u vzorků připravených ze SUKu po 3 dnech hydrotermální reakce. Přítomnost pouze čistého anomálního tobermoritu při použití křemene s velikostí částic pod 10 μm , C/S poměru rovnému 0,8, v/p poměru 2, při 175 °C, po 3 dnech hydrotermální reakce popisuje také El-Hemaly a kol. [127].



Obrázek 43

Porovnání difraktogramů vzorků připravených z Dorsilitu po dobu 3 dnů, vliv v/p (1,5–15 ml/g) (T-tobermorit, Q-křemen, P-portlandit, X-xonotlit)

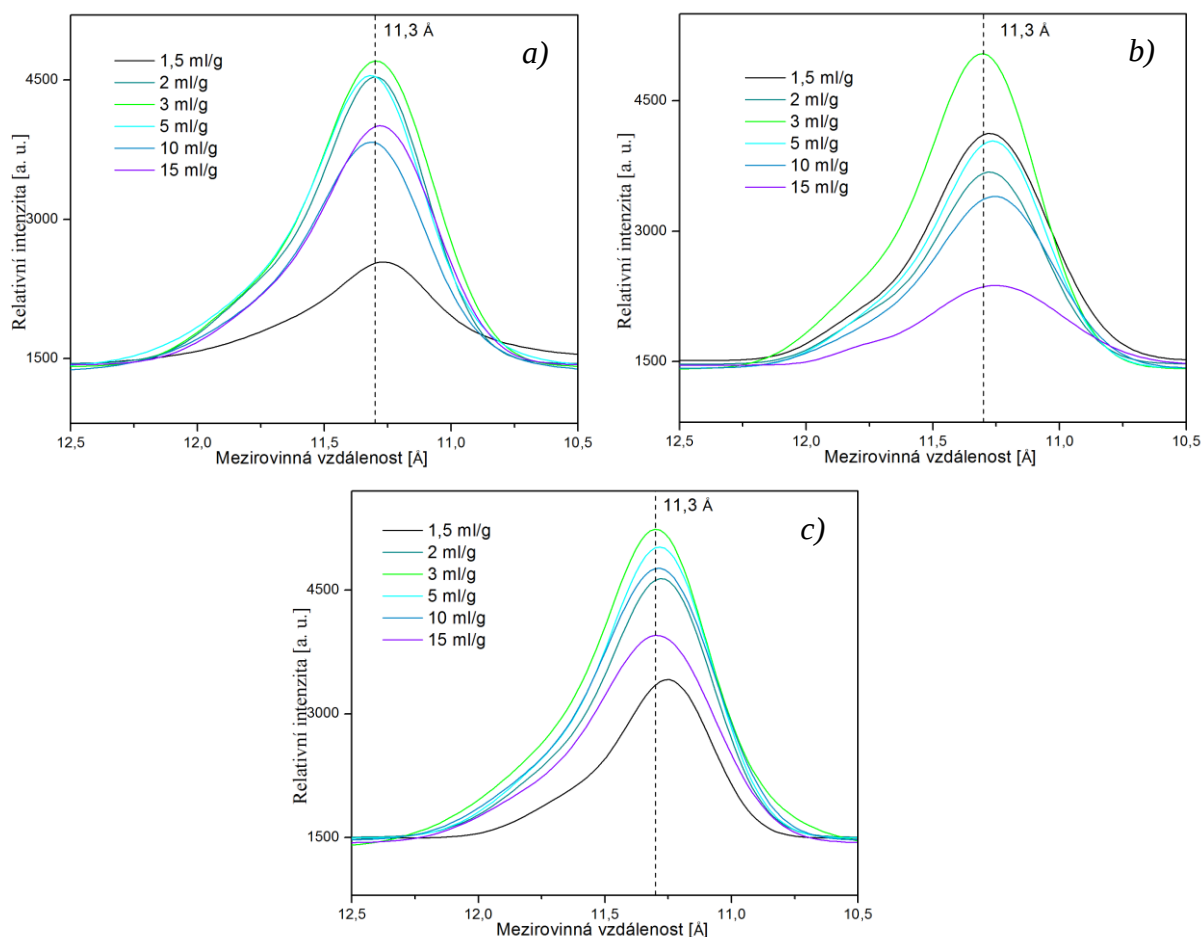


Obrázek 44

Porovnání difraktogramů vzorků připravených z Dorsilitu po dobu 5 dnů, vliv v/p (1,5–15 ml/g) (T-tobermorit, Q-křemen, P-portlandit, X-xonotlit)

Po 5 dnech hydrotermální syntézy (viz obrázek 44) byl jako jediná krystalická fáze detekován 11 Å tobermorit, a to u vzorků s v/p poměrem v rozmezí 2–5 ml/g, tedy u dalších dvou v/p poměrů, které jsou nejbližší již zmíněné hodnotě 3 ml/g. I s narůstající délkou reakce je tedy patrný výrazný vliv v/p poměru, kdy čím více se poměr blíží ideální hodnotě v/p tím je rychleji křemen rozpouštěn a vzniká po dobu nejméně 5 dnů stabilní 11 Å tobermorit. U vyšších v/p poměrů jsou ve vzorcích minoritně zastoupeny xonotlit a nezreagovaný křemen.

U všech vzorků po 5 dnech hydrotermální a u vzorků s kratší dobou reakce obsahující jako majoritní složku pouze 11 Å tobermorit (D1_2–3 ml/g, D3_2–3 ml/g) nebyla pomocí XRD analýzy detekována přítomnost scawtitu. Harker [169], který ve své práci syntetizoval v hydrotermálních podmínkách scawtit, popisuje vznik scawtitu jako produkt reakce mezi tobermoritem a kalcitem. Při syntézách v této práci pravděpodobně malé množství kalcitu v autoklávu vzniká reakcí vzdušného CO₂ uzavřeného v teflonové vložce s portlanditem. Jelikož se množství nezreagovaného portlanditu s narůstajícím časem reakce a především s nižším v/p poměrem blíží se hodnotě 3 ml/g výrazně snižuje, nedochází tedy ke krystalizaci scawtitu.



Obrázek 45

Porovnání detailu difraktogramů v okolí charakteristického píku 11 Å tobermoritu vzorků připravených z Dorsilitu po dobu a) 1 dne, b) 3 dnů a c) 5 dnů, vliv v/p (1,5–15 ml/g)

Porovnání detailu difraktogramů v okolí charakteristického píku pro 11 Å tobermorit všech připravených vzorků z Dorsilitu je zobrazeno na obrázku 45. Porovnáním velikosti intenzity píku je nejvíce tobermoritu nezávisle na délce reakce vždy ve vzorcích s v/p poměrem 3 ml/g. Tento poměr se tedy při využití křemičité moučky Dorsilit jako zdroje SiO₂ jeví jako ideální.

Kromě vzorků s v/p = 3 ml/g je u všech vzorků stejný trend, kdy po 3 dnech dochází k nepatrnému zmenšení množství 11 Å tobermoritu díky souběžné krystalizaci xonotlitu. Tento fakt je doprovázen posunutím píku 11 Å tobermoritu k nižším hodnotám mezirovinné vzdálenosti (viz tabulka 8). Stejný pokles hodnot mezirovinné vzdálenosti po 3 dnech reakce byl pozorován i u vzorků připravených ze SUKu. Po 5 dnech se mezirovinná vzdálenost ve většině vzorků blíží 11,3 Å, což odpovídá pozorovanému snížení množství xonotlitu po 5 dnech reakce. Při nejnižším v/p poměru došlo ke zpomalení rychlosti rozpouštění vstupních surovin a k posunutí celého průběhu reakce k delším časům.

Tabulka 8

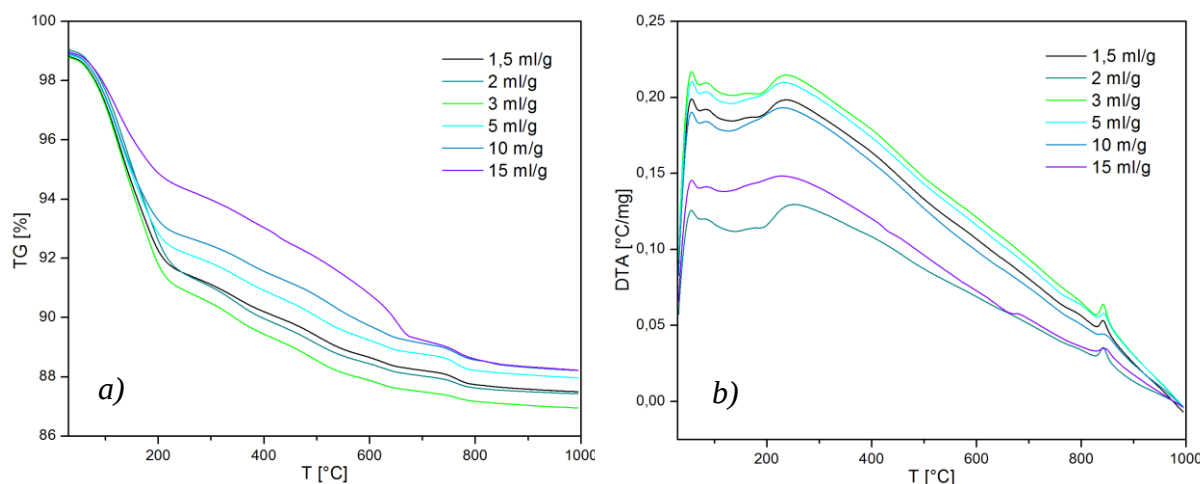
Velikost mezirovinné vzdálenosti 11 Å tobermoritu u vzorků připravených z Dorsilitu

Vzorky/ x	Mezirovinná vzdálenost [Å]					
	1,5	2	3	5	10	15
D1_x ml/g	11,29	11,29	11,29	11,31	11,31	11,27
D3_x ml/g	11,28	11,28	11,30	11,26	11,24	11,28
D5_x ml/g	11,24	11,29	11,30	11,29	11,29	11,28

Vliv v/p poměru na fázové složení vzorků po 3 dnech hydrotermální reakce byl sledován pomocí TG–DTA analýzy. Po třech dnech reakce jsou dle XRD analýzy vzorky tvořeny převážně nově vzniklými produkty a lze stále pozorovat výrazný vliv v/p poměru. Výsledky analýzy jsou zobrazeny na obrázku 46.

Jak je z výsledků XRD analýzy patrné v/p poměr má výrazný vliv na množství tobermoritu přítomného ve vzorcích. To potvrzují i výsledky TG–DTA, kdy na termogravimetrické křivce můžeme pozorovat nejvýraznější pokles při 50–250 °C odpovídající dehydroxylaci tobermoritu u vzorku D3_3 ml/g. S narůstajícím v/p poměrem se hmotnostní úbytek pohybuje od maximálních 8 hm. %, k 4,5 hm. % u vzorku D3_15 ml/g. U přírodního vzorku z Portree (ostrov Skye) stanovil Shaw a kol. [14] hmotnostní úbytek v tomto teplotním rozmezí na 9 hm. %. Hmotnostní pokles je doprovázen endotermickým píkem na DTA křivce. Výrazný hmotnostní úbytek lze dále pozorovat u vzorku D3_15 ml/g v rozmezí teplot 550–670 °C odpovídající rozkladu kalcitu. U tohoto vzorku nebyl kalcit detekován XRD analýzou. Ve vzorku byl ale přítomný portlandit, který při skladování vzorku před TG–DTA analýzou podlehl karbonataci vzdušným CO₂. Jelikož je pro rozklad kalcitu nutné dodat do systému energii je jeho rozklad doprovázen endotermickým píkem na DTA křivce.

U všech vzorků kromě D3_3 ml/g lze pozorovat další hmotnostní úbytek v rozmezí 720–800 °C odpovídající dehydroxylaci xonotlitu. Velikost hmotnostního úbytku nepatrně klesá s narůstajícím v/p poměrem, rozdíly jsou však minimální (0,3–0,5 hm. %). Přítomnost menšího množství xonotlitu byla detekována i XRD analýzou. Teplota přeměny tobermoritu na β–wollastonit je u všech vzorků v podstatě totožná, pohybující se okolo 840 °C.

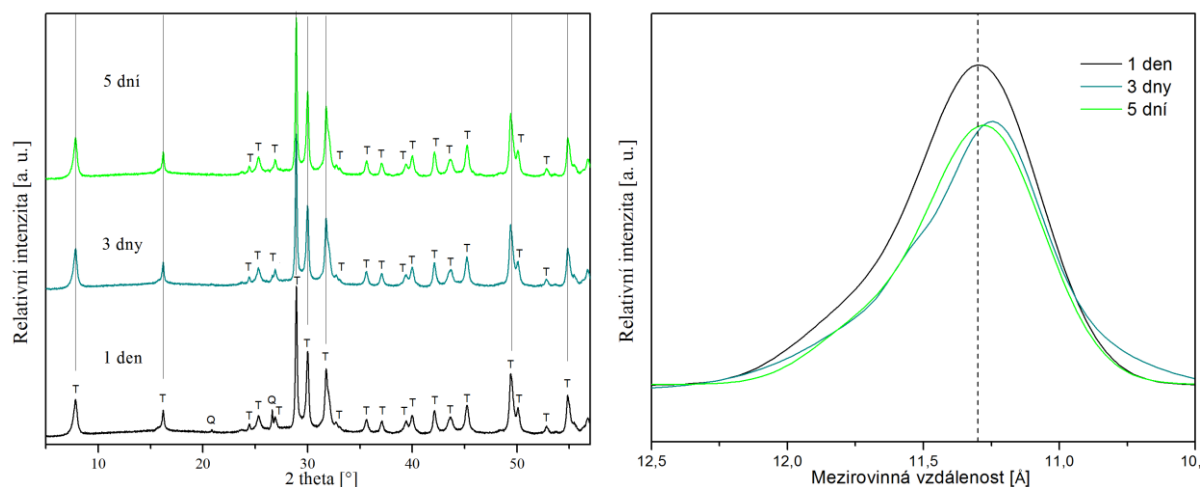


Obrázek 46

Výsledky TG–DTA analýzy vzorů připravených z Dorsilitu po dobu 3 dnů, vliv v/p (1,5–15 ml/g), a) TG křivka, b) DTA křivka

Vliv délky hydrotermální reakce

Z předchozích výsledků popisujících vliv v/p poměru na reaktivitu systému vyplývá, že poměrem, kdy je Dorsilit ve studovaném systému nejreaktivnější směrem k vytvoření 11 Å jsou 3 ml vody na 1 g pevné látky. Z tohoto důvodu je vliv délky hydrotermální reakce popisován na vzorcích s tímto poměrem. Délka hydrotermální reakce byla 1–5 dní.



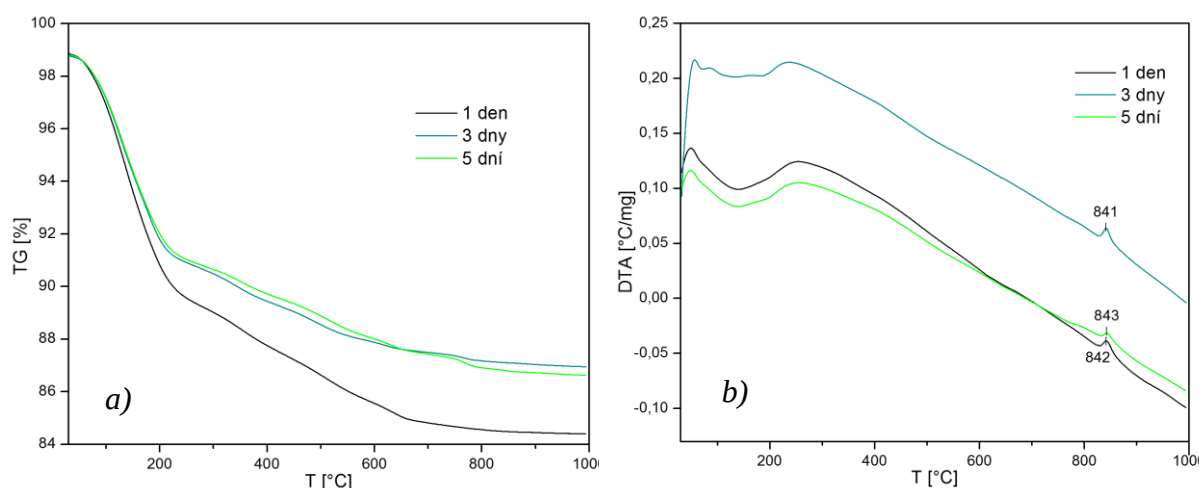
Obrázek 47

Porovnání difraktogramů a detail v okolí charakteristického píku 11 Å tobermoritu vzorků připravených z Dorsilitu s v/p = 2 ml/g, vliv délky reakce (1–5 dnů), (T-tobermorit, Q-křemen)

Pokud porovnáme naměřené difraktogramy (viz obrázek 47) jsou jedinými detekovanými krystalickými fázemi křemen a 11 Å tobermorit. Křemen je v systému přítomný po 1 dni reakce jako nezreagovaná výchozí fáze. I přes přítomnost nezreagovaného křemene a patrně i části portlanditu, který lze v podobě kalcitu identifikovat na základě poklesu TG křivce při 600–650 °C, je z detailu charakteristického píku (002) patrné, že po 1 dni hydrotermální reakce je obsah 11 Å tobermoritu nejvyšší. Toto potvrzuje i nejvýraznější hmotnostní úbytek na TG křivce (obrázek 48a). Po 1 dni reakce byl úbytek v teplotním rozmezí 50–250 °C 9,1 hm. %, přičemž tato hodnota se s narůstajícím časem hydrotermální reakce snižuje až na 7,7 hm. %.

Dorsilit obsahuje malé částice, které jsou tedy v hydrotermálních podmínkách dobře rozpustné, což urychluje vznik a růst krystalů 11 Å tobermoritu.

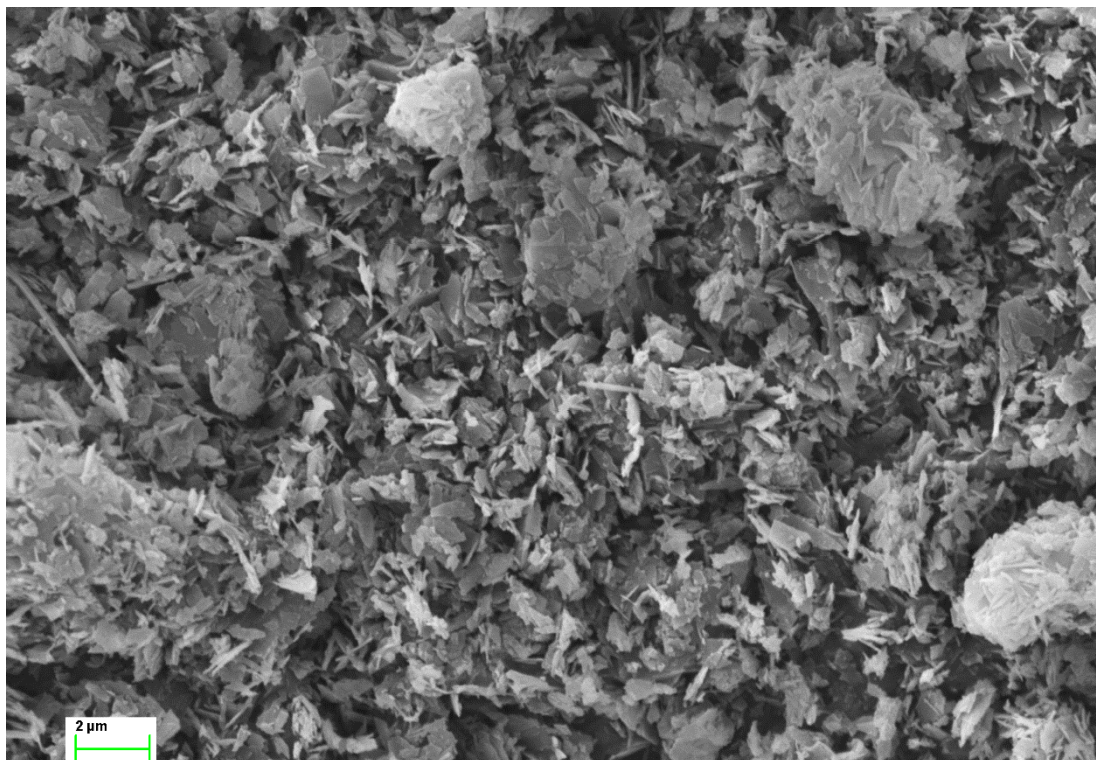
Po 1 dni je tento minerál hlavní krystalickou fází, přičemž s narůstající délkou reakce dochází k již popisované pomalé rekrytalizaci 11 Å tobermorit na xonotlit. Vznik xonotlitu nelze pozorovat pomocí XRD analýzy, jelikož děj je pravděpodobně velmi pomalý a vznikající množství xonotlitu leží na hranici detekce této metody. Postupný vznik xonotlitu je ale patrný z TG analýzy, kdy u vzorků po 3 a 5 dnech je pozorovatelný pokles v rozmezí 720–800 °C odpovídající dehydroxylaci xonotlitu. Hmotnostní úbytek je patrnější po 5 dnech reakce, kdy nastává pokles v hodnotě 0,4 hm. %. Teplota přeměny tobermoritu na β-wollastonit pozorovatelná jako exotermní pík na DTA křivce je na čase reakce nezávislá. Při použití ideálního v/p poměru je Dorsilit velmi reaktivní krystalickou křemičitou složkou a ke vzniku téměř čistého 11 Å tobermoritu postačuje 1 den reakce. 11 Å tobermorit je stabilní nejméně po dobu dalších 4 dnů reakce, k rekrytalizaci na xonotlit dochází velmi pomalu. Přítomnost fázově čistého tobermoritu po 3 dnech reakce popisují i Baltakys a Prichockiene [159]. Ti pro syntézu použili podobného křemičitého zdroje se specifickým měrným povrchem $S_{\text{Blaine}} = 1,2 \text{ m}^2/\text{g}$ a v/p poměr 10.



Obrázek 48

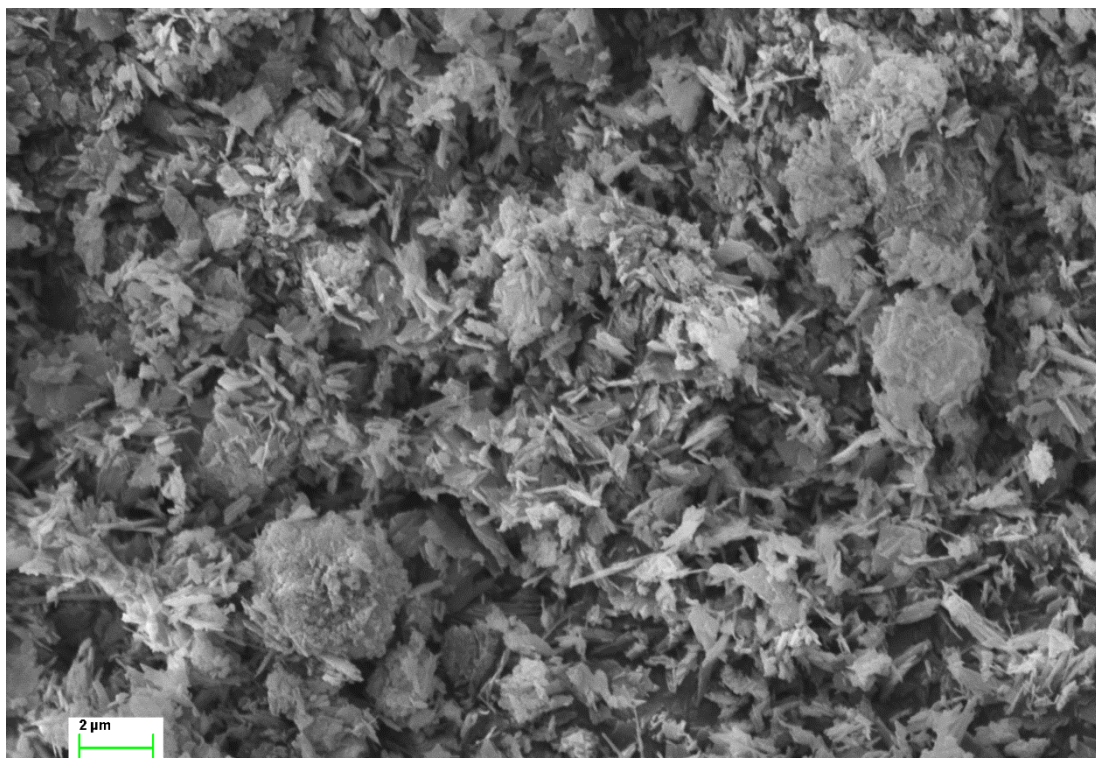
Výsledky TG–DTA analýzy vzorů připravených z Dorsilitu s v/p = 2 ml/g, vliv délky reakce (1–5 dnů), a) TG křivka, b) DTA křivka

Vliv délky hydrotermální reakce na morfologii připraveného 11 Å tobermoritu byl pozorován u vzorků po 1 a 5 dnech hydrotermální reakce. Snímky z elektronového skenovacího mikroskopu jsou zobrazeny na obrázcích 49 a 50. Ze SEM snímků je na první pohled zřejmé, že morfologie vzorků se s narůstající teplotou výrazně nemění. V obou vzorcích lze identifikovat destičkovité krystaly 11 Å tobermoritu, které svou velikostí nepřesahují 2 μm. Stejně jako tomu bylo u vzorků připravených ze SUKu i zde tobermorit vzniká heterogenní nukleací na zrnech β–křemene. Díky faktu, že Dorsilit obsahuje velký počet malých částic, dochází ke vzniku řady krystalizačních center, z kterých následně roste množství malých krystalů. Z dříve diskutovaných analýz je zjevné, že po 1 dni hydrotermální reakce je 11 Å tobermorit hlavní krystalickou fází a s narůstající délkou reakce se již jeho množství významně nemění. S prodloužením reakce velmi pomalu dochází k rekrytalizaci na xonotlit. Krystaly xonotlitu však na SEM snímku po 5 dnech nelze s jistotou potvrdit. Je vysoce pravděpodobné, že se xonotlit ve vzorku vyskytuje v neúplně vyvinuté krystalické formě, což by naznačovala i nepřítomnost difrakčních maxim při XRD analýze.



Obrázek 49

SEM snímek vzorku připraveného z Dorsilitu s $v/p = 3 \text{ ml/g}$ po 1 dni hydrotermální reakce, zvětšení 10 000 x



Obrázek 50

SEM snímek vzorku připraveného z Dorsilitu s $v/p = 3 \text{ ml/g}$ po 5 dnech hydrotermální reakce, zvětšení 10 000 x

5.3 Mikrosilika Grace Davison

Vedle krystalických křemičitých vstupních surovin byly pro syntézu tobermoritu použity také amorfni zdroje SiO_2 . Prvním z nich byla průmyslově vyráběná mikrosilika Grace Davison s $d_{50} = 4,3 \mu\text{m}$ a se specifickým měrným povrchem, $S_{\text{BET}} = 169,4 \text{ m}^2/\text{g}$ (viz tabulka 4). Jedná se o čistě amorfni zdroj s obrovským měrným povrchem řádově více jak 100x větším než tomu bylo u křemičité moučky Dorsilit. Díky velkému specifickému měrnému povrchu a amorfniému charakteru se dá očekávat dobrá rozpustnost tohoto křemičitého zdroje.

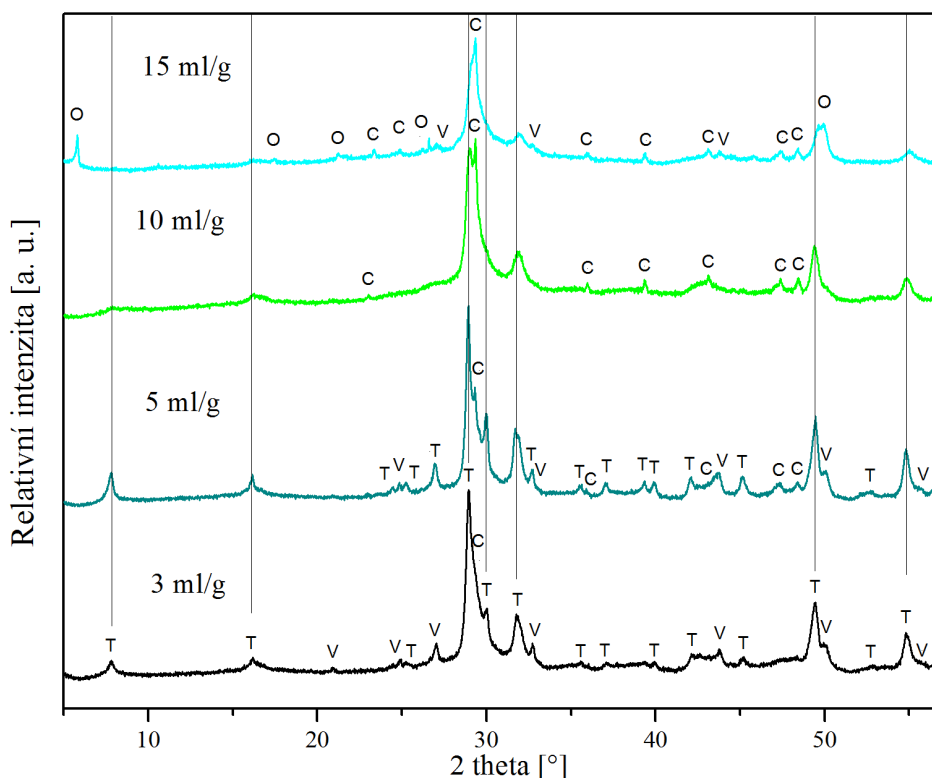
Vliv v/p poměru

Jak bylo zmíněno v experimentální části této práce, při použití mikrosiliky GD byl vliv v/p poměru sledován až od $v/p = 3 \text{ ml/g}$, a to z důvodu velkého specifického měrného povrchu, kdy při přidání menšího množství vody nebylo možno vstupní směs rozmíchat. Byly tedy studovány v/p poměry v rozmezí 3–15 ml/g. Porovnání fázového složení vzorků po 1 dni hydrotermální reakce zobrazuje obrázek 51.

Po 1 dni hydrotermální reakce lze vznik 11 Å tobermorit potvrdit ve vzorcích s v/p poměrem 3 a 5 ml/g. U vyšších v/p poměrů lze identifikovat pouze C–S–H (I) fázi a to díky přítomnosti difrakcí při $29,1^\circ$ a $31,9^\circ 2\theta$ [3]. Vedle této fáze navíc u vzorku G1_15 ml/g vznikla další nová fáze odpovídající krystalickému tetragonálnímu oxidu křemičitému PDF 00-031-1233 (ICDD, 2004). Ten byl připraven v hydrotermálních podmínkách z křemičitého gelu v zásaditém prostředí [170]. Skutečnost, že s narůstajícím množstvím vody v systému se při použití amorfniho křemičitého zdroje snižuje množství krystalického produktu, tobermoritu, popsali také Houston a kol. [171]. Pro syntézu použili amorfni siliku s $S_{\text{BET}} = 306 \text{ m}^2/\text{g}$ a v/p poměr 5 a 10 ml/g. Zjistili, že při $v/p = 5 \text{ ml/g}$ je rychlost tvorby tobermoritu desetkrát rychlejší než při použití $v/p = 10 \text{ ml/g}$.

Ve všech vzorcích je jednou z hlavních ne-li hlavní krystalickou fází kalcit, přítomný jako produkt karbonatace nezreagovaného portlanditu. Z vysokého pozadí naměřených difraktogramů je patrná přítomnost amorfniho podílu odpovídající pravděpodobně nezreagované mikrosilice či amorfniému C–S–H gelu. Jelikož se jedná o amorfni fáze nelze je pomocí XRD analýzy rozlišit. Ve všech vzorcích je přítomný také scawtit, který tedy vzniká nejenom reakcí tobermoritu s kalcitem, ale pravděpodobně i reakcí nedokonale vyvinuté C–S–H fáze s přítomným kalcitem.

Zajímavá je přítomnost další modifikace CaCO_3 , vateritu, ve vzorcích s nižším v/p poměrem. Šauman v článku [87] zabývajícím se karbonatací 11 Å tobermoritu a C–S–H gelu uvádí, že při karbonataci 11 Å tobermoritu lze pozorovat vaterit nejdříve po 7 dnech působení CO_2 , zatímco u C–S–H gelu může vznikat vaterit jako produkt karbonatace již po 24 hodinách. Přítomnost vateritu ve vzorcích s nižším v/p by tedy napovídala přítomnosti amorfniho C–S–H gelu, jehož část při sušení vzorku po hydrotermální reakci zreagovala se vzdušným CO_2 za vzniku právě vateritu.



Obrázek 51

Porovnání difraktogramů vzorků připravených z mikrosiliky GD po dobu 1 dne, vliv v/p (3–15 ml/g), (T-tobermorit, C-kalcit, V-vaterit, O-oxid křemičitý)

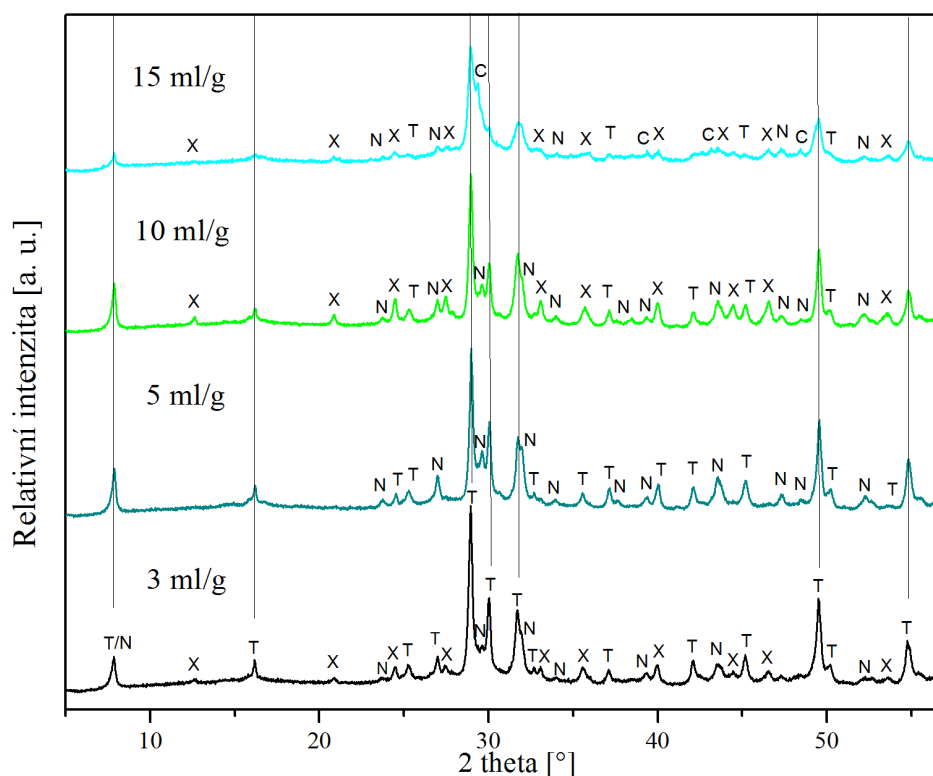
Vliv v/p poměru při použití mikrosiliky GD jako křemičité složky byl sledován také po třech dnech hydrotermální reakce, přičemž výsledky XRD analýzy jsou prezentovány na obrázku 52. Po 3 dnech reakce je pravděpodobně nezreagovaná vstupní surovina ve formě kalcitu přítomna pouze ve vzorku s nejvyšším v/p poměrem. Kalcit může být ale také produktem karbonatace C–S–H(I) fáze či amorfni C–S–H fáze.

Hlavními krystalickými fázemi ve všech vzorcích jsou tobermorit a xonotlit. Tobermorit ve vzorcích není přítomný pouze jako 11 Å analog, ale také jako monoklinický dimorf clinotobermorit. Clinotobermorit byl identifikován na základě porovnání se vzorem PDF 01-070-3655 (ICDD, 2004) publikovaném v [63]. Oba minerály ze skupiny tobermoritu jsou si strukturně velice podobné, tudíž i jejich difraktogram je podobný. Hlavní difrakce je u clinotobermoritu při $7,85^\circ 2\theta$, odpovídající mezirovině vzdálenosti 11,23 Å a rovině (002). Tato difrakce se však výrazně překrývá s hlavní difrakcí 11 Å tobermoritu při $7,82^\circ 2\theta$. Z tohoto důvodu byly pro identifikaci clinotobermoritu použity jiné výrazné nepřekrývající se difrakce v okolí $16,8^\circ$ a především při $29,6^\circ 2\theta$ (3,01 Å, (-314). Clinotobermorit se vyskytuje společně s 11 Å tobermoritem ve všech vzorcích, přičemž množství obou fází je nejvyšší u vzorků s v/p poměrem 5 a 10 ml/g.

Přítomnost clinotobermoritu společně s jenitem, dalším vápenatým hydrosilikátem se vzorcem $\text{Ca}_9\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, u RPC (reactive powder concrete) vzorků připravených s použitím mikrosiliky byla v letošním roce popsána v [172]. V dalších publikacích zabývajících se přípravou vápenatých hydrosilikátů není vznik clinotobermoritu popsán. Příčinou může být neznalost tohoto minerálu, který byl objeven až počátkem 90. let 20. století, přičemž řada článků zaměřených na přípravu krystalických C–S–H fází vznikla dříve. V přírodě se vyskytuje tento minerál vzácně vždy dohromady s 11 Å tobermoritem, přičemž Henmi

a Kusachi [58] uvádí, že jeho místa výskytu naznačují, že vzniká v prasklinách rekrytalizací z tobermoritu.

Příčina krystalizace clinotobermoritu je zatím nejasná. Jednou z možných příčin vzniku clinotobermoritu při využití srážené amorfni mikrosiliky GD je její vysoký měrný povrch, který může podporovat růst méně symetrické struktury clinotobermoritu. Pro potvrzení či vyvrácení tohoto tvrzení by bylo potřeba provést sérii experimentů s podobnými amorfni křemičitými zdroji lišící se velikostí specifického měrného povrchu.

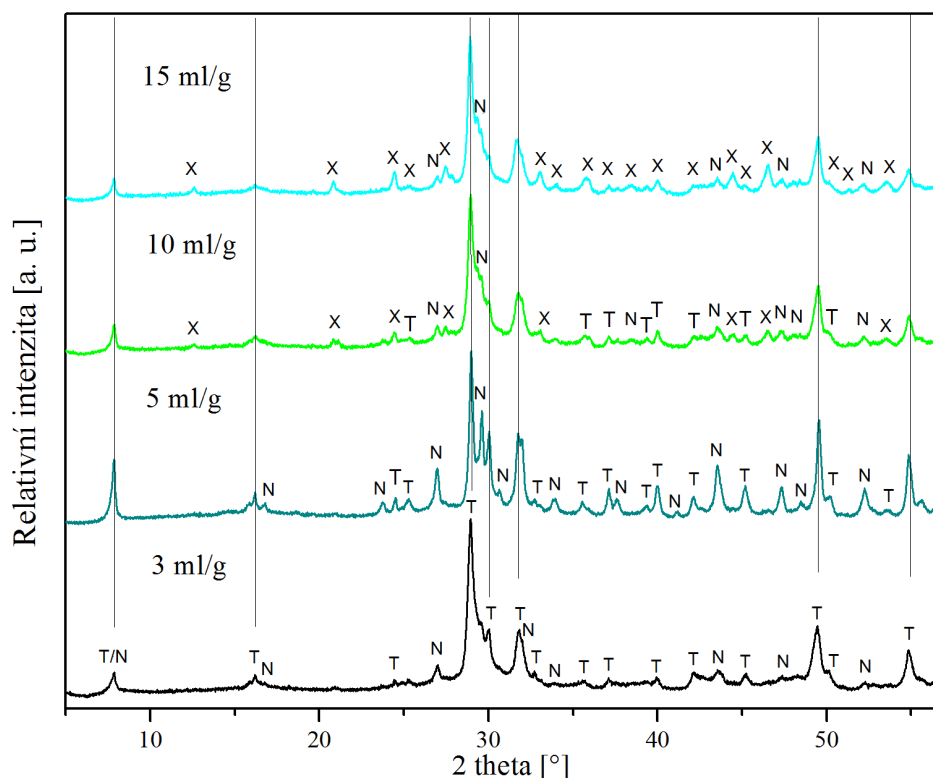


Obrázek 52

Porovnání difraktogramů vzorků připravených z mikrosiliky GD po dobu 3 dnů, vliv v/p (3–15 ml/g), (T-tobermorit, C-kalcit, N-clinotobermorit, X-xonotlit)

U vzorků s jiným v/p poměrem než 5 ml/g vznikl po 3 dnech hydrotermální reakce i xonotlit. Xonotlit vzniká pravděpodobně rekrytalizací z 11 Å tobermoritu či clinotobermoritu. Díky vyšší rozpustnosti amorfni křemičitého zdroje oproti krystalickým dochází k rekrytalizaci části 11 Å tobermoritu na xonotlit již při kratších délkách reakce. V/p poměr 5 ml/g zajišťuje pravděpodobně ideální podmínky pro krystalizaci obou krystalických modifikací tobermoritu, přičemž k rekrytalizaci na xonotlit dle XRD analýzy nedochází.

Fázové složení vzorků po 5 dnech hydrotermální reakce je prezentováno na obrázku 53. I po delší době reakce je patrný vliv v/p poměru, kdy nejvíce tobermoritu vzniklo ve vzorku s v/p = 5 ml/g. U ostatních vzorků lze kromě obou typů tobermoritu identifikovat xonotlit, přičemž jeho množství nepatrně narůstá s narůstajícím v/p poměrem. Rekrytalizace tobermoritu na xonotlit je zjevně urychlena vyšším množstvím vody v systému.



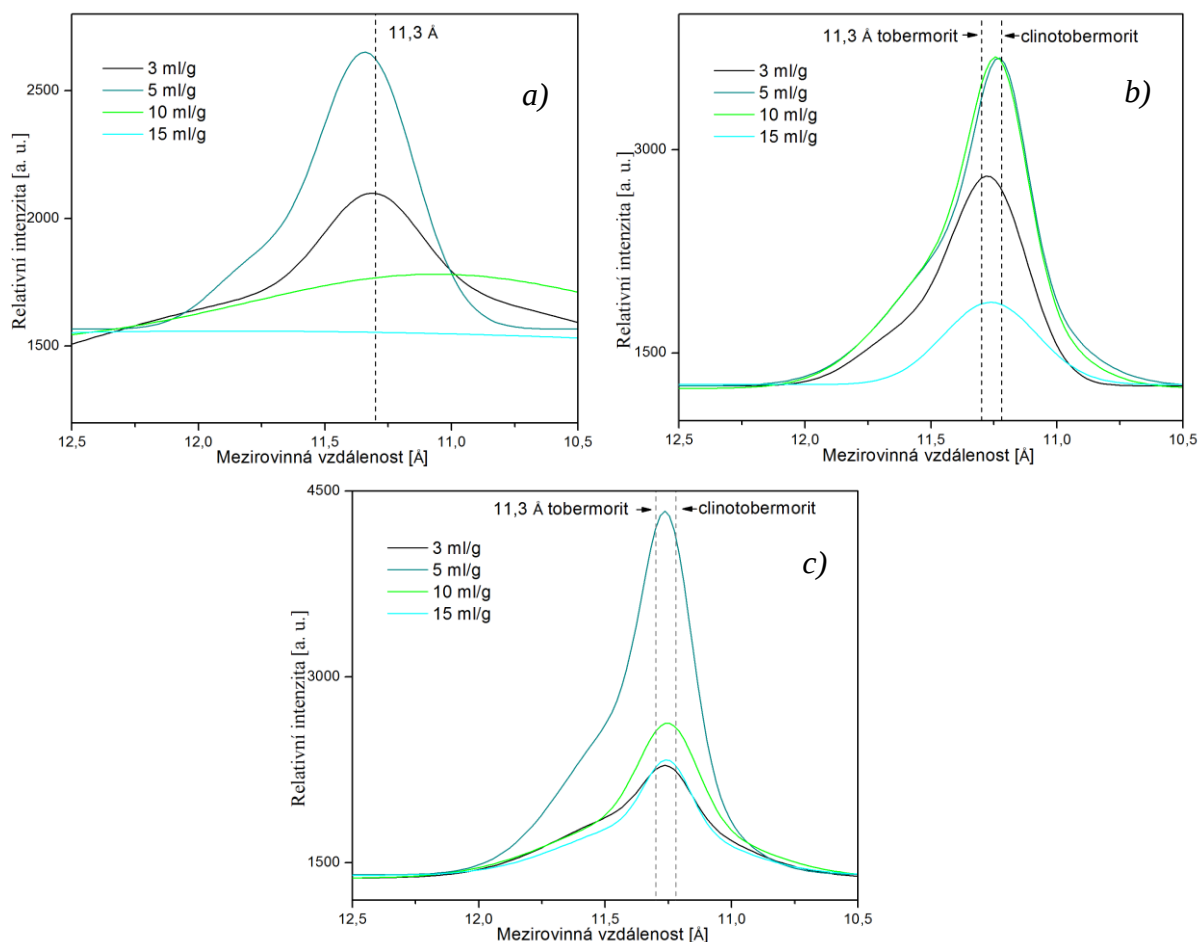
Obrázek 53

Porovnání difraktogramů vzorků připravených z mikrosiliky GD po dobu 5 dnů, vliv v/p (3–15 ml/g), (T-tobermorit, N-clinotobermorit, X-xonotlit)

Porovnání detailu difraktogramů v okolí charakteristického píku pro 11 Å tobermorit i clinotobermorit všech připravených vzorků z mikrosiliky GD je zobrazeno na obrázku 54. Porovnáním velikosti intenzity píku je nejvíce tobermoritu nezávisle na délce reakce vždy ve vzorcích s v/p poměrem 5 ml/g. Oproti již diskutovaným krystalickým křemičitým zdrojům je tedy množství vody podporující krystalizaci především tobermoritu nepatrně vyšší. Tato skutečnost je pravděpodobně zapříčiněna vyšším specifickým měrným povrchem mikrosiliky GD.

Z detailu píku v okolí 11,3 Å je patrné, že dochází k posunu píku směrem k nižším hodnotám meziovinné vzdálenosti odpovídající přítomnosti clinotobermoritu. K největšímu posunu dochází po 3 a 5 dnech reakce u vzorku s v/p poměrem 5, respektive 10 ml/g. Po 1 dni hydrotermální reakce jsou hodnoty meziovinné vzdálenosti u vzorku G1_5 ml/g vyšší než 11,3 Å.

Při použití reaktivních amorfních křemičitých zdrojů dochází k rychlému rozpuštění křemičité suroviny a vzniku semikrystalické C–S–H fáze. Sato a Grutzeck [128] uvádí, že semikrystalická C–S–H fáze vzniká již po 2 dvou hodinách reakce, přičemž další krystalizace této fáze je velmi pomalá a vysoce krystalický tobermorit nevzniká ani po 24 hodinách reakce. Postupnou pomalou krystalizací semikrystalického meziproduktu si lze tedy vysvětlit i vyšší meziovinnou vzdálenost, kdy po 1 dni reakce ještě není struktura tobermoritu plně uspořádaná.



Obrázek 54

Porovnání detailu difraktogramů v okolí charakteristického píku 11 Å tobermoritu vzorků připravených z mikrosiliky GD po dobu a) 1 dne, b) 3 dnů a c) 5 dnů, vliv v/p (3–15 ml/g)

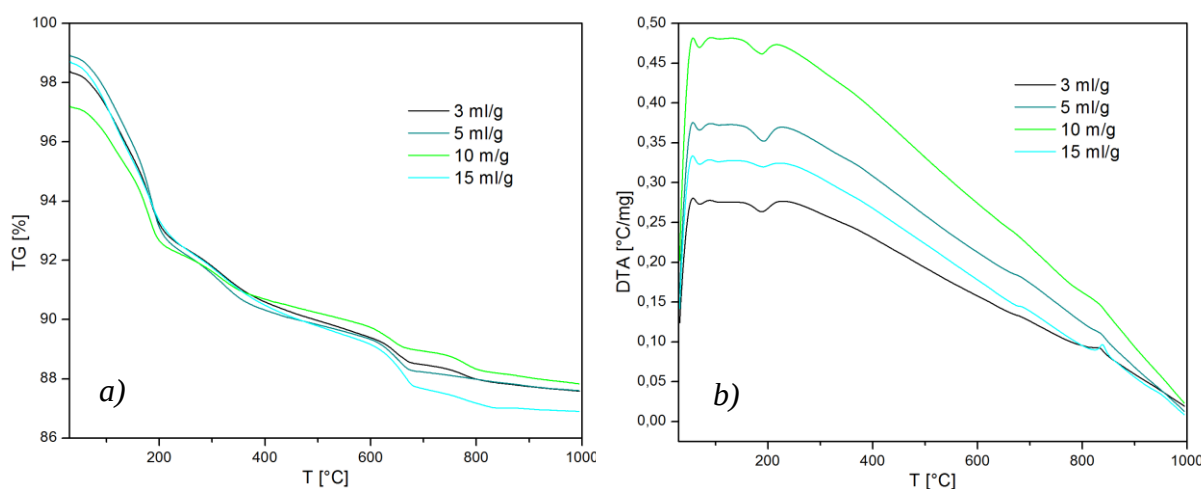
Výsledky TG–DTA analýzy u vzorků po 3 dnech hydrotermální reakce sledující vliv v/p poměru na množství nově vzniklých produktů je zobrazeno na obrázku 55. U všech vzorků bez ohledu na v/p poměr je patrný hmotnostní úbytek v rozmezí 50–200 °C odpovídající dehydroxylaci 11 Å tobermoritu a z části pravděpodobně i clinotobermoritu. Obecně 11 Å tobermorit po 200–250 °C postupně se zvyšující se teplotou dále dehydroxyluje, přičemž je tento jev doprovázen pozvolným úbytkem na TG křivce bez výrazných skoků. U vzorků z mikrosiliky GD je patrný další hmotnostní skok při 200–300 °C. Ten pravděpodobně odpovídá další dehydroxylaci clinotobermoritu. Tento pokles je doprovázen i výrazným endotermním píkem na DTA křivce. Nepřítomnost druhého endotermického píku při teplotách vyšších jak 200 °C a s tím spojený hmotnostní skok u anomálního typu 11 Å tobermoritu popisují i další [14; 173]. Clinotobermorit stejně jako normální 11 Å tobermorit při zahřátí na 300 °C přechází na 9 Å tobermorit [58; 63]. Při teplotách nad 200 °C tedy pravděpodobně dochází k dehydroxylaci clinotobermoritu spojené se zmenšením mezirovinné vzdálenosti.

Velikosti hmotnostního úbytku do 300 °C je u všech vzorků nezávisle na v/p porovnatelná a pohybuje se do 8 hm. %. Nelze tedy potvrdit výsledky XRD analýzy, kdy porovnáním velikosti intenzity charakteristického píku 11 Å tobermoritu a clinotobermoritu bylo nejvíce obou zmíněných minerálů ve vzorcích G3_5 ml/g a G3_10 ml/g. Jednou z příčin může být pravděpodobná přítomnost semikrystalické či amorfni C–S–H fáze, které stejně jako

krystalický tobermorit při 50–250 °C dehydroxylují [164; 174]. Pomocí TG–DTA analýzy nelze rozlišit, zda je ve vzorku přítomný krystalický či amorfni produkt.

Při 570–700 °C dochází k rozkladu kalcitu, který byl přítomný ve všech vzorcích. Jelikož nebyl pomocí XRD analýzy krystalický kalcit po 3 dnech hydrotermální reakce ve vzorcích detekován, nabízí se dvě možnosti vysvětlení jeho přítomnosti. První variantou je, že se ve vzorcích vyskytuje v amorfni formě, jak popisuje [174] nebo že vznikl karbonatací amorfni či semikrystalické C–S–H fáze během skladování před TG–DTA analýzou [87].

K poslednímu hmotnostnímu úbytku dochází v rozmezí 720–800 °C u vzorků G3_10 ml/g a G3_15 ml/g, a to v důsledku dehydroxylace xonotlitu. Jeho přítomnost byla potvrzena i XRD analýzou. Extermický pík na DTA křivce v okolí 850 °C odpovídající přeměně tobermoritu na β -wollastonit je pozorovatelný pouze u vzorů s nejnižším a nejvyšším v/p poměrem, u ostatních vzorků je pík širší a méně výrazný.



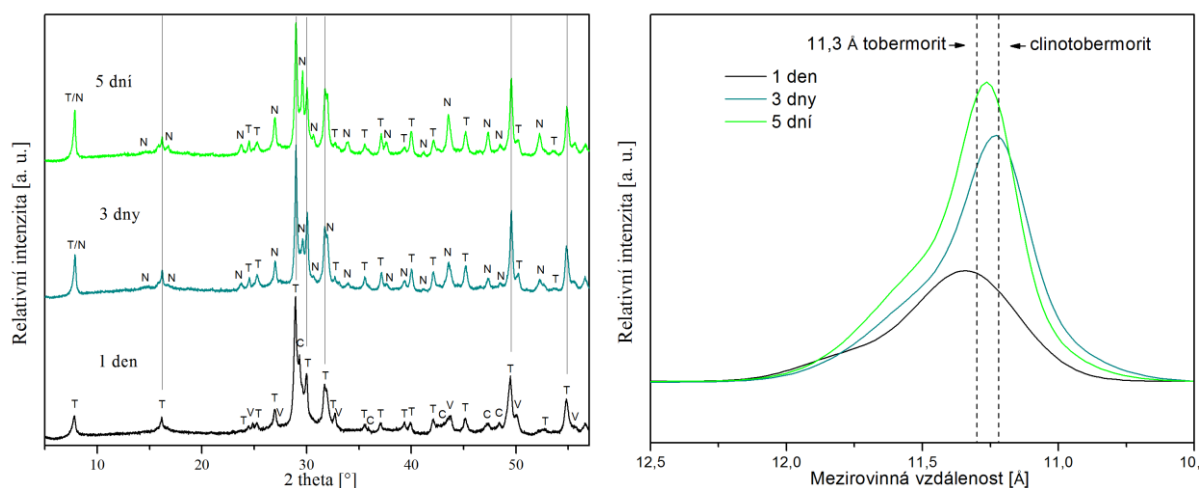
Obrázek 55

Výsledky TG–DTA analýzy vzorů připravených z mikrosiliky GD po dobu 3 dnů, vliv v/p (3–15 ml/g), a) TG křivka, b) DTA křivka

Vliv délky hydrotermální reakce

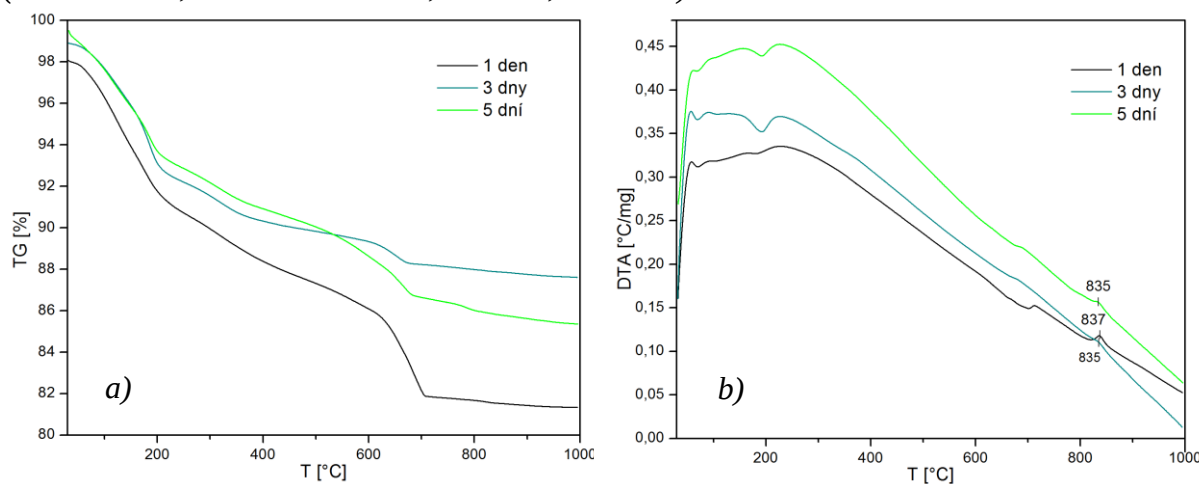
Vliv délky hydrotermální reakce byl sledován na vzorcích připravených s v/p poměrem 5 ml/g, který se jevil jako ideální při použití mikrosiliky GD jako křemičitého zdroje. Porovnání difraktogramů vzorků po 1, 3 a 5 dnech hydrotermální reakce je na obrázku 56.

Jak již bylo popsáno, po 3 dnech hydrotermální reakce krystalizuje vedle 11 Å tobermoritu i clinotobermorit. Množství tobermoritu s časem reakce narůstá jak je patrné z detailu charakteristického píku tobermoritu. Na základě XRD analýzy nelze rozlišit kterého typu tobermoritu je ve vzorcích více. Hmotnostní úbytek v rozmezí 50–300 °C odpovídající dehydroxylaci 11 Å tobermoritu a clinotobermoritu na TG křivce po 3 a 5 dnech reakce (viz obrázek 57) je srovnatelný a pohybuje se okolo 8 hm. %. U vzorku po 1 dni hydrotermální reakce lze pozorovat pouze výraznější úbytek při 50–250 °C následovaný mírným úbytkem až k 800 °C. Průběh termogravimetrické křivky tohoto vzorku odpovídá přítomnosti anomálního 11 Å tobermoritu [14] či semikrystalické C–S–H fáze [164]. Přítomnost ne-krystalických C–S–H fází by vysvětlila srovnatelný hmotnostní úbytek při 50–250 °C, kdy dle XRD analýzy vzniklo po 1 dni podstatně méně krystalického tobermoritu.



Obrázek 56

Porovnání difraktogramů a detailu v okolí charakteristického píku 11 Å tobermoritu vzorků připravených z mikrosiliky GD s v/p = 5 ml/g, vliv délky reakce (1–5 dnů), (T-tobermorit, N-clinotobermorit, C-kalcit, V-vaterit)



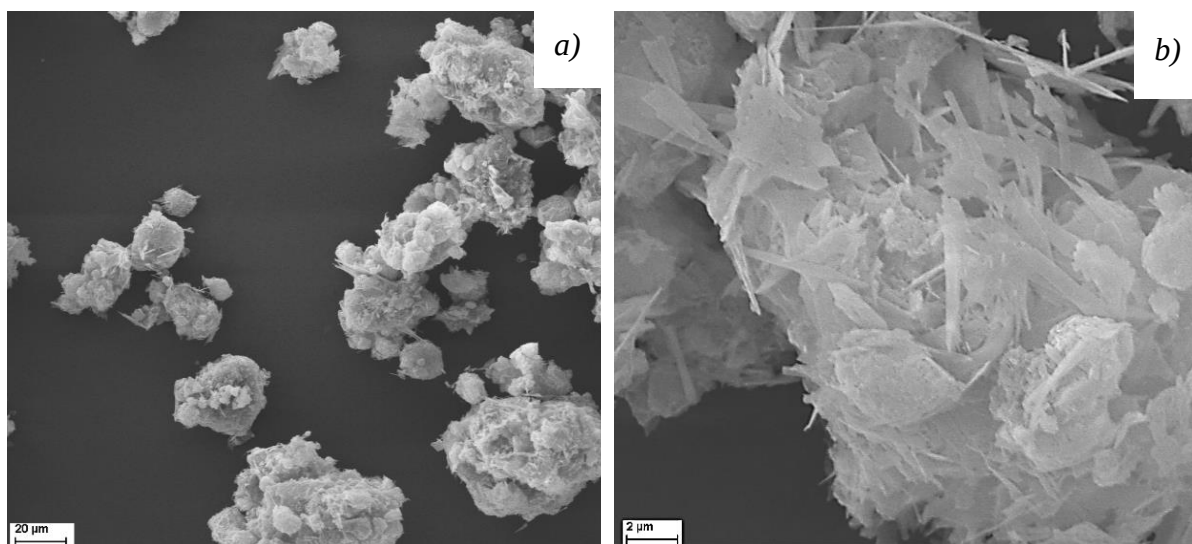
Obrázek 57

Výsledky TG–DTA analýzy vzorů připravených z mikrosiliky GD s v/p = 5 ml/g, vliv délky reakce (1–5 dnů), a) TG křivka, b) DTA křivka

Vedle tobermoritu jsou ve všech vzorcích přítomny produkty karbonatace, kalcit a po 1 dni reakce také vaterit. Současně je ve všech vzorcích přítomný v minoritním zastoupení také scawtit jako produkt reakce přítomného kalcitu s tobermoritem. Ani po 5 dnech reakce nedochází při v/p poměru 5 ml/g ke krystalizaci xonotlitu. Teplota přeměny na β -wollastonit stanovená jako maximum exotermního píku na DTA křivce je na čase reakce nezávislá a pohybuje se okolo 835 °C.

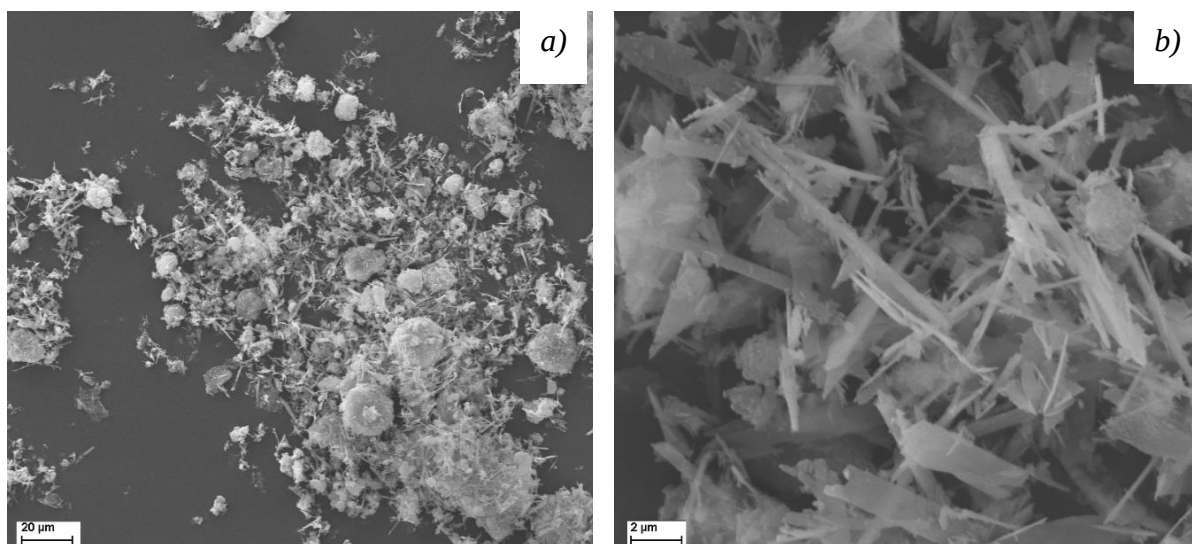
Morfologie vzorků po 1 a 5 dnech reakce byly sledovány pomocí SEM analýzy, výsledky jsou zobrazeny na obrázcích 58 a 59. Po 1 dni reakce jsou na snímcích patrné aglomeráty tvořené destičkami tobermoritu společně s listky o velikosti v řádu několika μm odpovídající pravděpodobně nedokonale krystalicky vyvinuté C–S–H fázi. Prodloužením reakce na 5 dní došlo k výrazné změně morfologie vzorku. Vzorek obsahuje destičky s délkou až 15 μm a šířkou do 2 μm . S narůstající délkou hydrotermální reakce tedy dochází k nárůstu velikosti krystalů tobermoritu popřípadě clinotobermoritu.

Biagioni [175] uvádí, že rozlišit 11 Å tobermorit a clinotobermorit lze díky jejich podobnosti pouze na základě XRD analýzy. Nelze tedy rozlišit, kterému z obou minerálů pozorované destičkovité krystaly odpovídají. Výrazné destičkovité krystaly tobermoritu vznikají pravděpodobně v důsledku dobré rozpustnosti amorfni mikrosiliky GD, kdy díky vysoké koncentraci křemičitých iontů, tobermorit krystalizuje z na křemík bohatý C–S–H gel [127]. Lze předpokládat, že C/S poměr se pohybuje pravděpodobně okolo cílené hodnoty 0,83 již od počátku reakce [128]. Se snižujícím se C/S poměrem se tvar krystalů tobermoritu mění z jehlicovitých na destičkovité až na lístkovité [124; 166].



Obrázek 58

SEM snímek vzorku připraveného z mikrosiliky GD s v/p = 5 ml/g po 1 dni hydrotermální reakce, zvětšení a) 1 000x, b) 10 000 x



Obrázek 59

SEM snímek vzorku připraveného z mikrosiliky GD s v/p = 5 ml/g po 5 dnech hydrotermální reakce, zvětšení a) 1 000x, b) 10 000 x

5.4 Si_xO_yOH_z prekurzor

Druhou křemičitou amorfni surovinou byl SiOOH prekurzor připravený laboratorně bazičkou hydrolyzou TEOSu s $d_{50} = 8,2 \mu\text{m}$ a $S_{\text{BET}} = 6,7 \text{ m}^2/\text{g}$ (viz tabulka 4). Oproti první amorfni křemičité surovině, mikrosilice GD, má SiOOH prekurzor malý specifický měrný povrch srovnatelný spíše se specifickým měrným povrchem krystalické křemičité moučky Dorsilit. Použití tzv. „gelů“, připravených koprecipitační gelovou metodou, pro syntézu minerálů souhrnně popsali v roce 1968 Hamilton a Henderson [142]. Připravený „gel“ má po vysušení a vypálení na teploty pod 1000°C jemnozrnnou strukturu a je rentgenoamorfni. Autoři předepisují vysokou reaktivitu takto připravených gelů při hydrotermálních podmínkách, přičemž při syntézních reakcích nemusí nezbytně vznikat krystalické látky s nejnižší volnou energií.

Vliv v/p poměru

Vliv v/p poměru byl sledován po 1 dni hydrotermální reakce, přičemž v/p poměr se stejně jako při použití krystalických křemičitých vstupních surovin pohyboval v rozmezí 1,5–15 ml/g. Výsledky XRD analýzy jsou prezentovány na obrázku 60.

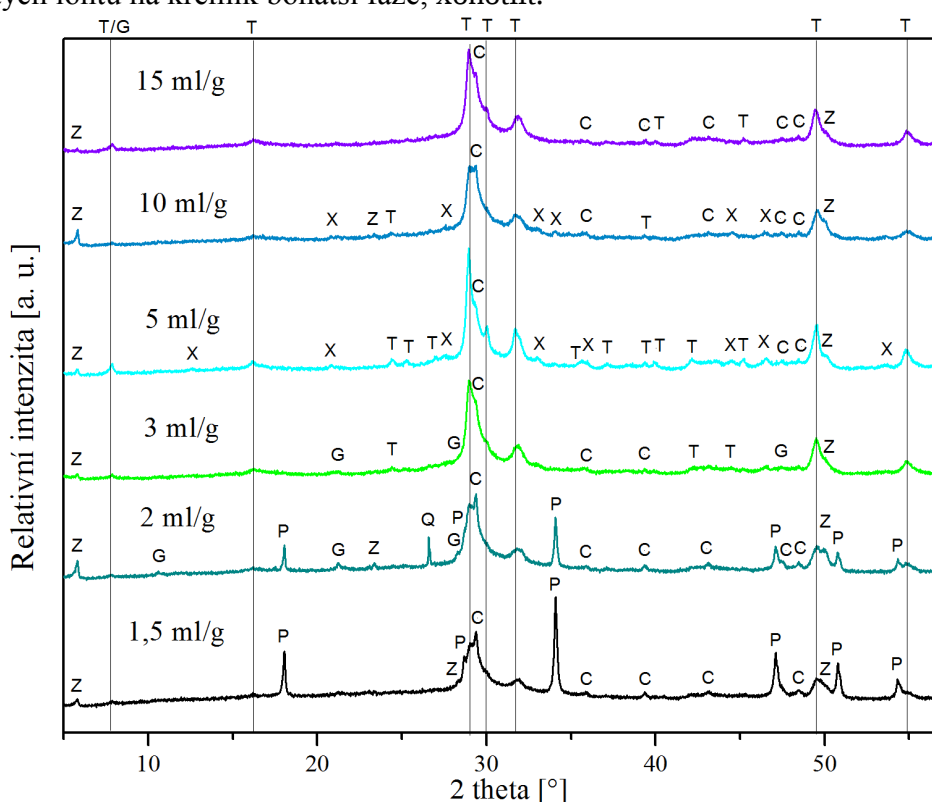
Ve všech vzorcích nezávisle na použitém v/p poměru lze potvrdit přítomnost minoritního množství 11 Å tobermoritu společně s C–S–H (I) fází. Podobně jako u vzorků připravených z mikrosiliky GD mají i difraktogramy vzorků z SiOOH prekurzoru po 1 dni hydrotermální reakce vysoké pozadí indikující přítomnost amorfni fáze. Ve vzorcích s v/p poměrem 1,5 a 2 ml/g je dále výrazné množství nezreagovaného portlanditu. Zvýšením v/p poměru nad 2 ml/g již portlandit ve vzorku není detekován, objevuje se pouze kalcit jako produkt karbonatace přímo portlanditu či C–S–H gelu, jehož vznik lze díky dobré rozpustnosti SiOOH prekurzoru předpokládat pravděpodobně již po pár hodinách hydrotermální reakce [160].

Ve všech vzorcích byla identifikována nová krystalická fáze, tzv. Z-fáze. Ta vzniká jako metastabilní meziprodukt při krystalizaci gyrolitu z amorfniho C–S–H gelu (viz rovnice 2). Tuto fázi lze identifikovat na základě přítomnosti výrazné difrakce při $5,8^\circ 2\theta$ odpovídající rovině (001) a mezirovinné vzdálenosti $15,3 \text{ Å}$ [40]. Vedle Z-fáze je ve vzorcích s v/p poměrem 2 a 3 ml/g přítomen také gyrolit. Gyrolit má hlavní difrakční pík odpovídající rovině (001) při $4^\circ 2\theta$ ($22,0 \text{ Å}$). Jelikož byly všechny vzorky měřeny v rozsahu $5\text{--}90^\circ 2\theta$ nelze tento pík v naměřených difraktogramech identifikovat. Další výrazná difrakční maxima se vyskytují při $8^\circ 2\theta$ ($11,1 \text{ Å}$, (002)) a dvojpík při $28,2^\circ$ a $28,8^\circ 2\theta$ odpovídající mezirovinné vzdálenosti $3,2 \text{ Å}$, resp. $3,1 \text{ Å}$. Přítomnost gyrolitu byla identifikována na základě porovnání s difrakčním vzorem PDF 00-042-1452 (ICDD, 2004) publikovaném v [12]. Vedle těchto dvou vápenatých hydrosilikátů byl ve vzorcích T1_5 ml/g a T1_10 ml/g identifikován xonotlit.

Vzorky po 1 dni hydrotermální reakce obsahují zmíněné krystalické vápenaté hydrosilikáty v minoritním množství. Přítomnost Z-fáze i gyrolitu dohromady s 11 Å tobermoritem v systému s počátečním C/S poměrem v hodnotě 0,83 popisují také Smalakys a kol. [160]. Tito při syntéze vycházeli z vápna a amorfniho $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ s v/p poměrem 10 ml/g. Z-fázi pozorovali po 4–24 hodinách hydrotermální reakce, přičemž při prodloužení reakce na 3 dny identifikovali i gyrolit. Assarsson [42] uvádí, že Z-fázi lze připravit pouze v systémech s nízkým obsahem vápníku, kdy C/S poměr musí být nižší než 1. Při 180°C lze tuto fázi identifikovat již po 24 hodinách, přičemž s narůstající dobou reakce pomalu dochází k rekrystalizaci na stabilní gyrolit. Ten krystalizuje při podobných podmínkách jako tobermorit, obsahuje ve své struktuře však menší množství vápenatých iontů, přičemž ideální C/S poměr je

uváděn jako 0,66 [36]. Assarsson [42] ale uvádí, že gyrolit vzniká v systému s C/S poměrem v rozmezí 0,1–1.

Krystalizace gyrolitu při kratších reakčních dobách reakce je pravděpodobnější při použití amorfního křemičitého zdroje než při použití krystalického křemene, kdy gyrolit vzniká po delší době reakcí tobermoritu s oxidem křemičitým [162; 176]. SiOOH prekurzor je v hydrotermálních podmínkách pravděpodobně dobře rozpustný, tudíž je v systému vyšší koncentrace křemičitých iontů podporující krystalizaci gyrolitu. Koncentraci křemičitých iontů ovlivňuje výrazně množství vody v systému, tudíž krystalizace gyrolitu je pravděpodobnější při nižším v/p poměru, kdy by měla být koncentrace křemičitých iontů vyšší. Tento předpoklad souhlasí s prezentovanými výsledky. Snížením v/p poměru na 1,5 ml/g se podobně jako u jiných křemičitých zdrojů snižuje schopnost krystalizace nových fází. Naopak zvýšením množství vody v systému nad 3 ml/g vzniká díky nižší koncentraci křemičitých iontů na křemík bohatší fáze, xonotlit.



Obrázek 60

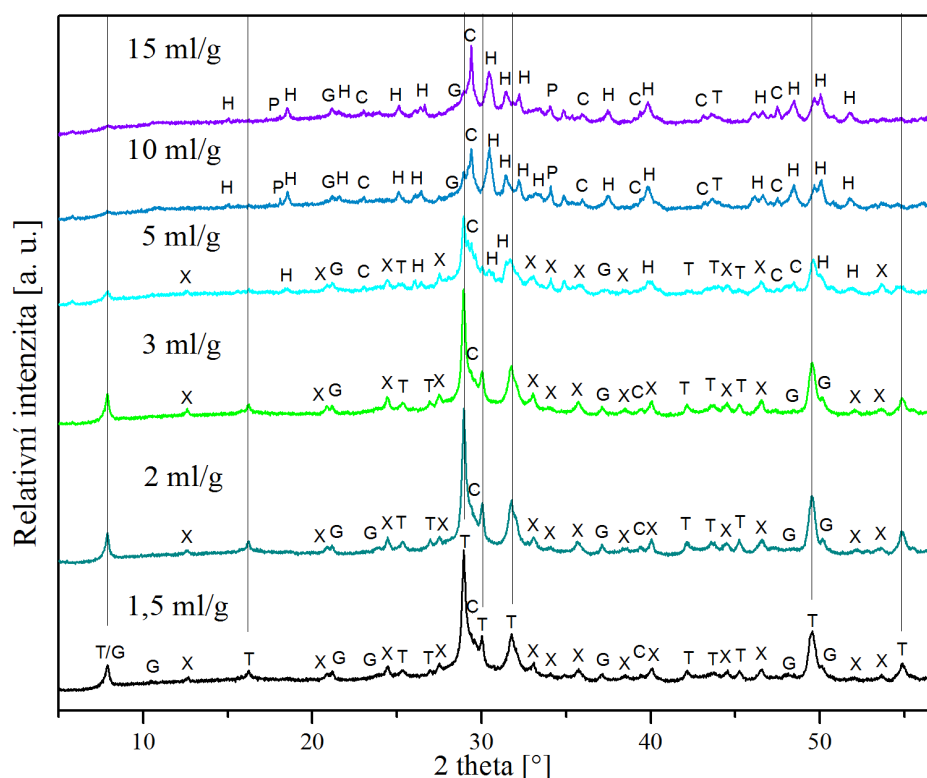
Porovnání difraktogramů vzorků připravených z SiOOH prekurzoru po dobu 1 dne, vliv v/p (1,5–15 ml/g), (T-tobermorit, C-kalcit, Z-Z-fáze, P-portlandit, G-gyrolit, X-xonotlit, Q-křemen přítomný pravděpodobně díky znečištění vzorku při přípravě na XRD analýzu)

Výsledky XRD analýzy vzorků po 3 dnech hydrotermální reakce jsou zobrazeny na obrázku 61. Podobně jako po 1 dni reakce je u všech vzorků bez ohledu na v/p poměr přítomen kalcit, přičemž jeho množství narůstá s narůstajícím v/p poměrem. Stejně tak s rostoucím v/p poměrem výrazně klesá množství krystalického 11 Å tobermoritu. Ve všech vzorcích je přítomen gyrolit, který vznikl rekrystalizací ze Z-fáze, jejíž přítomnost již po 3 dnech nelze potvrdit v žádném vzorku. Úplnou rekrystalizaci Z-fáze na gyrolit popsali po 3 dnech reakce také [39]. Další fází je xonotlit, který krystalizuje při nižších v/p poměrech. Je přítomný ve vzorcích s v/p poměrem v rozmezí 1,5–5 ml/g, přičemž je přítomný stejně jako gyrolit v minoritním množství. Xonotlit jak již bylo řečeno, vzniká rekrystalizací tobermoritu. Harker

[165] uvádí dvě možnosti rekrystalizace tobermoritu. Na vápník bohatý tobermorit vznikající při vyšších C/S poměrech rekrystalizuje pouze na xonotlit, zatímco na vápník chudší forma tobermoritu vznikající při nižších C/S poměrech rekrystalizuje na xonotlit a gyrolit. Z prezentovaných výsledků nelze přesně určit, jaký rekrystalizační děj probíhá, ale vzhledem k vysoké rozpustnosti amorfního SiOOH prekursoru je pravděpodobnější rekrystalizace tobermoritu na xonotlit a gyrolit.

Při vyšším v/p poměru jak 3 ml/g vzniká další nová fáze, hillebrandit. Jedná se vápenatý hydrosilikát s ideálním C/S poměrem rovném 2 [4]. Hillebrandit je na vápník bohatý vápenatý hydrosilikát s hlavní difrakcí při $30,5^\circ 2\theta$ odpovídající rovině (131) a mezirovinové vzdálenosti 2,9 Å. Jeho identifikace byla provedena na základě porovnání se vzorem PDF 01-083-1015 (ICDD, 2004) publikovaném v [27]. Assarson [176] uvádí, že hillebrandit je stabilní společně s xonotlitem v systému amorfni silika – portlandit při C/S poměru v intervalu 1–2.

Příčina krystalizace hillebranditu ve vzorcích s vysokým v/p poměrem je nejasná. Alujević a kol. [177] popisují vznik hillebranditu a xonotlitu v systému vycházejícího z jemnozrnného křemene a vápna s C/S poměrem rovným 1, přičemž byly vstupní suroviny před hydrotermální syntézou slisovány tlakem $300 \text{ kg}\cdot\text{cm}^{-2}$. V důsledku krystalizace hillebranditu a xonotlitu po zhruba 13 hodinách dochází k urychlení difuze skrz vrstvu vzniklých produktů a množství zmíněných fází poté s časem narůstá.



Obrázek 61

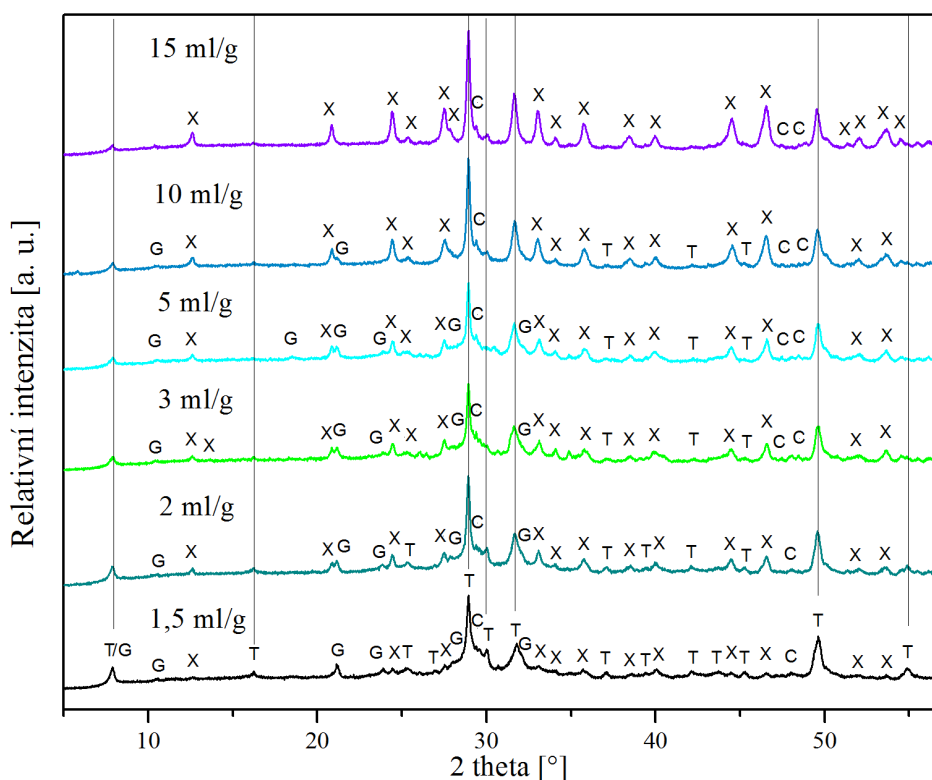
Porovnání difraktogramů vzorků připravených z SiOOH prekursoru po dobu 3 dnů, vliv v/p (1,5–15 ml/g), (T-tobermorit, C-kalcit, P-portlandit, G-gyrolit, X-xonotlit, H-hillebrandit)

SiOOH prekursor je jako amorfni křemičitá surovina dobře rozpustná. Jelikož je však na rozdíl od mikrosiliky GD tvořen soudržnými aglomeráty má výrazně nižší specifický měrný povrch. Jeho rozpustnost je pravděpodobně vyšší v počátcích reakce, kdy je na povrchu vytvořena vrstva reakčních produktů, která znesnadňuje difuzi vody k povrchu SiOOH prekursoru a tím zpomalují reakci. S narůstající délkou reakce se křemičitá surovina postupně

rozpouští, přičemž u vyšších v/p poměrů je koncentrace křemičitých iontů v roztoku nižší. Výsledný vyšší C/S poměr tak pravděpodobně podporuje krystalizaci na vápník bohatší C–S–H fáze, hillebranditu.

Při vysokých v/p poměrech (10 a 15 ml/g) je hlavní krystalickou fází hillebrandit společně s kalcitem. U obou vzorků je patrné také přítomnost portlanditu. Portlandit může být ve vzorcích přítomný jako nezreagovaná vstupní surovina, jelikož však nebyl ve vzorcích přítomen po 1 dni hydrotermální reakce, je pravděpodobné, že díky vyššímu C/S poměru vykrytalizoval z roztoku.

Fázové složení vzorků po 5 dnech hydrotermální reakce je zobrazeno na obrázku 62. Všechny vzorky jsou tvořeny směsí 11 Å tobermoritu, gyrolitu a xonotlitu. Množství gyrolitu klesá s rostoucím v/p poměrem, přičemž u xonotlitu je trend přesně opačný. Vyšší množství vody podporuje tedy krystalizaci xonotlitu přičemž ve vzorku T5_15 ml/g je xonotlit hlavní krystalickou fází. Hillebrandit již není přítomný v žádném vzorku, prodloužením délky reakce došlo pravděpodobně ke snížení C/S poměru v systému podporující krystalizaci xonotlitu.



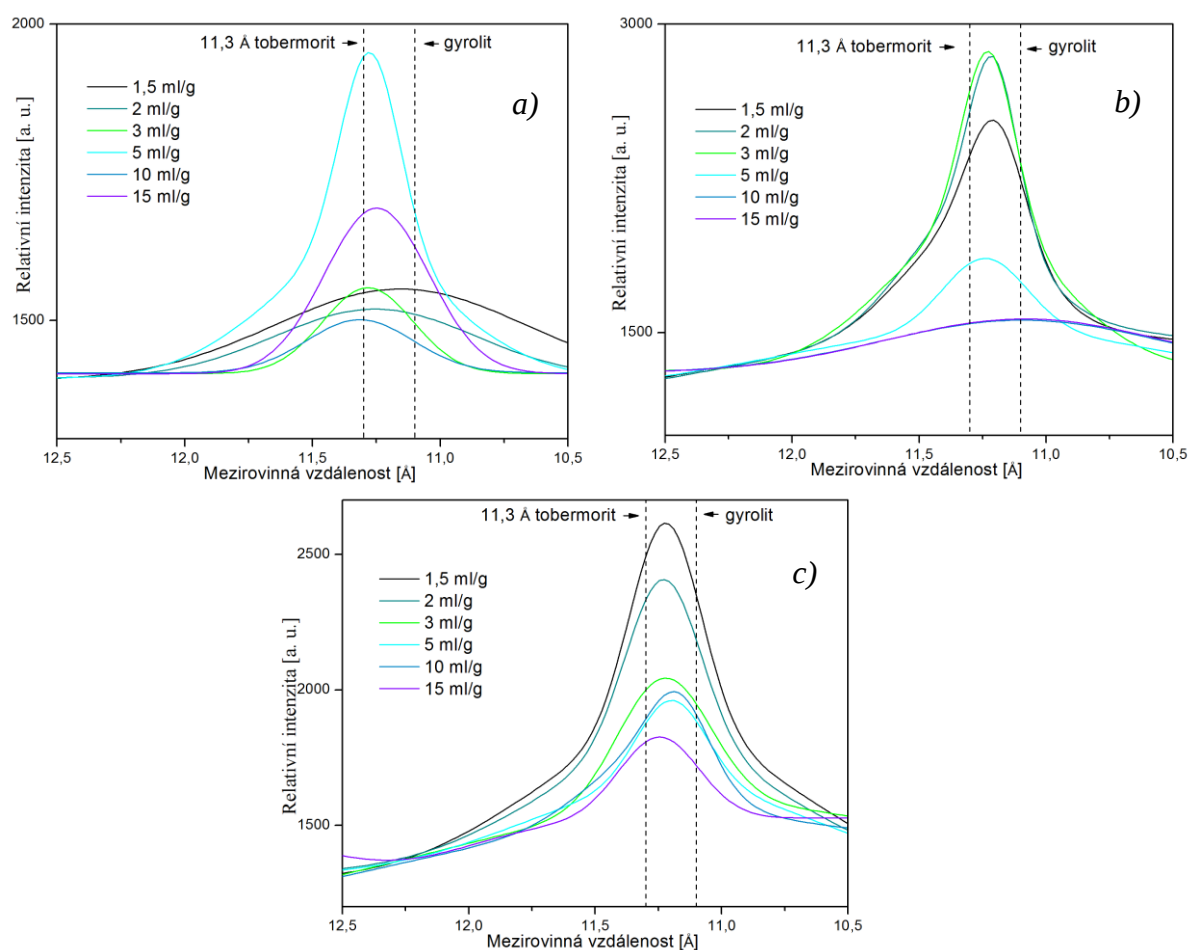
Obrázek 62

Porovnání difraktogramů vzorků připravených z SiOOH prekurzoru po dobu 5 dnů, vliv v/p (1,5–15 ml/g), (T-tobermorit, C-kalcit, G-gyrolit, X-xonotlit)

Ve všech vzorcích nezávisle na délce reakce či na v/p poměru byl detekován scawtit, který se vyskytoval vždy v minoritním zastoupení. Jelikož se velká část difrakčních maxim scawtitu překrývá s již diskutovanými vápenatými hydrosilikáty nelze vyslovit jasný závěr shrnující vliv v/p poměru či délky reakce na tvorbu scawtitu.

Na obrázku 63 je zobrazené porovnání velikosti intenzity charakteristického píku 11 Å tobermoritu u všech vzorků sledujících vliv v/p poměru. Z výsledků je patrné, že vliv použitého v/p poměru se liší v závislosti na délce reakce. Po 1 dni reakce nelze pozorovat jasný trend, nejvíce 11 Å tobermoritu vzniklo ve vzorku T1_5 ml/g. Po 3 dnech reakce je nejvíce 11 Å tobermoritu ve vzorcích T3_2 ml/g a T3_3 ml/g. S narůstajícím v/p poměrem dochází

k vymizení této fáze vlivem krystalizace hillebranditu, který vzniká na úkor jiných na vápník chudších vápenatých hydrosilikátů (xonotlit, tobermorit, gyrolit). Je patrné, že po 3 dnech reakce došlo u vzorků s nižším v/p poměrem k posunu maxima píku k vyšším úhlům 2θ způsobeném krystalizací gyrolitu, jehož difrakční maximum v této oblasti leží při 11,1 Å. Po 5 dnech reakce lze pozorovat jasný trend, kdy s narůstajícím v/p poměrem klesá množství 11 Å tobermoritu, a to na úkor zvyšujícího se množství xonotlitu, popřípadě gyrolitu. Gyrolit krystalizuje při nižších v/p poměrech, kdy je koncentrace křemičitých iontů vyšší a pravděpodobně vzniká na vápník chudší tobermorit, který rekrystalizuje při delších délkách reakce na xonotlit a gyrolit. Při vyšších v/p poměrech lze předpokládat systém s vyšším C/S poměrem podporující vznik xonotlitu, a to jak přímo krystalizací z roztoku, tak jako produkt rekrystalizace 11 Å tobermoritu.

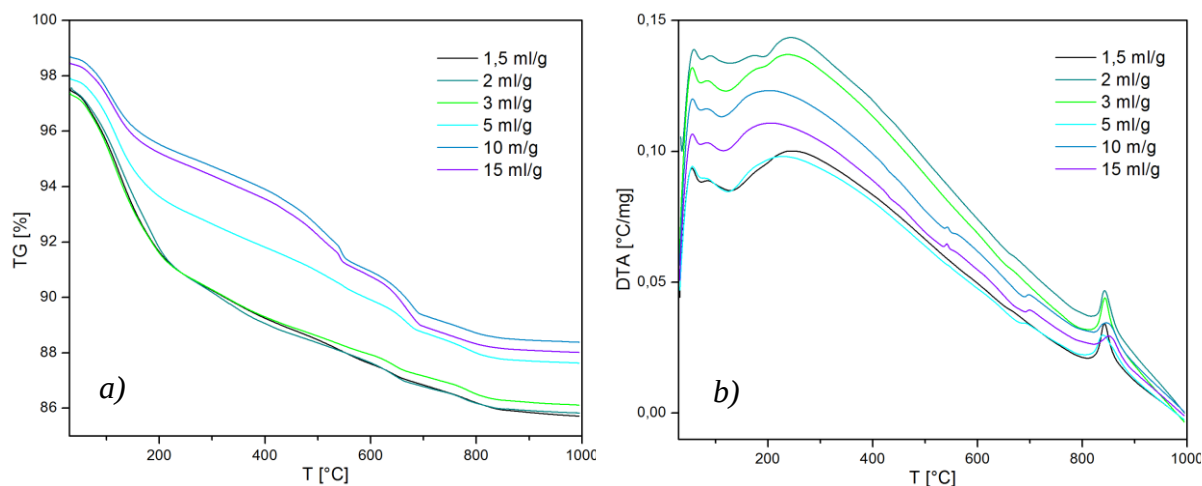


Obrázek 63

Porovnání detailu difraktogramů v okolí charakteristického píku 11 Å tobermoritu vzorků připravených z SiOOH prekursoru po dobu a) 1 dne, b) 3 dnů a c) 5 dnů, vliv v/p (1,5–15 ml/g)

Chování vzorků při zvýšené teplotě po 3 dnech hydrotermální reakce bylo sledováno pomocí TG–DTA analýzy, přičemž výsledky jsou prezentovány na obrázku 64. Na první pohled je patrný rozdíl v tvaru TG křivek vzorků s v/p poměrem do 5 ml/g a křivek s v/p poměrem 10 a 15 ml/g. Průběh TG křivek vzorků s v/p = 1,5–3 ml/g je prakticky identický, kdy při 50–250 °C dochází k výraznému hmotnostnímu poklesu v důsledku dehydroxylace 11 Å tobermoritu či gyrolitu. Přítomnost gyrolitu nelze na TG křivce rozlišit, jelikož je pro gyrolit charakteristický úbytek při 50–200 °C a při 700–800 °C překrývající se s dehydroxylací tobermoritu, resp. xonotlitu [165]. Velikost hmotnostního úbytku

při 50–250 °C je u všech zmíněných vzorků porovnatelná a pohybuje se okolo 6 hm. %. Hmotnostní úbytek je doprovázen pro C–S–H fáze charakteristickým širokým endotermním píkem při 50–250 °C. Se zvyšující se teplotou dochází k nepatrnému hmotnostnímu úbytku v rozmezí 570–650 °C odpovídajícímu rozkladu kalcitu a poté při 720–800 °C k dehydroxylaci xonotlitu. Oba hmotnostní úbytky jsou ve všech třech vzorcích porovnatelné a jejich přítomnost souhlasí s výsledky XRD analýzy, kdy byla ve zmíněných vzorcích detekována přítomnost malého množství kalcitu a xonotlitu.



Obrázek 64

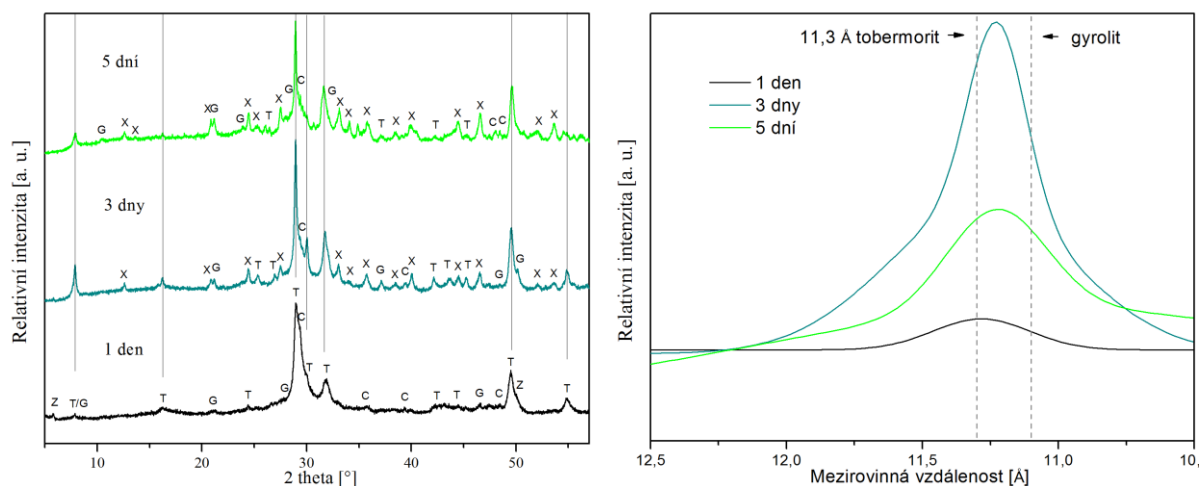
Výsledky TG–DTA analýzy vzorů připravených z SiOOH prekurzoru po dobu 3 dnů, vliv v/p (1,5–15 ml/g), a) TG křivka, b) DTA křivka

U vzorků s vyšším v/p poměrem, především vzorky T3_10 ml/g a T3_15 ml/g je patrný pouze malý hmotnostní úbytek v rozmezí 50–200 °C pohybující se okolo 3 hm. %. Jelikož dle XRD analýzy ve vzorcích není přítomný krystalický 11 Å tobermorit, jedná se pravděpodobně o dehydrataci a dehydroxylaci semikrystalické C–S–H fáze, která postupně pokračuje zhruba do 500 °C. V rozmezí 500–550 °C lze pozorovat další hmotnostní skok. Shaw a kol. [14] studovali chování přírodního hillebranditu při zvýšených teplotách. Hmotnostní úbytek ve zmíněném teplotním intervalu přisoudili ztrátě OH skupin a počátku rekrystalizace hillebranditu na larnit (β -C₂S). Při zvýšení teploty pozorovali ještě jeden hmotnostní skok okolo 650 °C způsobený dehydroxylací hydroxylovaného larnitu. Přítomnost druhého hmotnostního skoku při 650 °C nelze u pozorovaných vzorků přesvědčivě potvrdit, jelikož se pravděpodobně překrývá s hmotnostním úbytkem způsobeným rozkladem kalcitu při 550–670 °C. Porovnáním naměřených TG křivek s těmi publikovanými [14] však lze potvrdit přítomnost hillebranditu ve vzorcích s v/p poměrem 10 a 15 ml/g. U vzorku T3_5 ml/g u kterého byl hillebrandit XRD analýzou detekován však na základě TG–DTA analýzy nelze tuto skutečnost s jistotou potvrdit.

Přeměna 11 Å tobermoritu popřípadě semikrystalické C–S–H fáze na β -wollastonit probíhá při teplotách v rozmezí 840–850 °C. Z průběhu DTA křivky je patrné, že u vzorků T3_10 ml/g a T3_15 ml/g dochází k posunu maxima exotermického píku k vyšším teplotám. Teplota přeměny na β -wollastonit je ovlivněna C/S poměrem, přičemž čím je C/S poměr C–S–H fáze vyšší, tím je i teplota přeměny vyšší [164]. Tento posun k vyšším teplotám u vzorků s vysokým v/p poměrem tedy odpovídá již zmiňovanému zvýšení C/S poměru způsobenému pravděpodobně nižší koncentrací křemičitanových iontů.

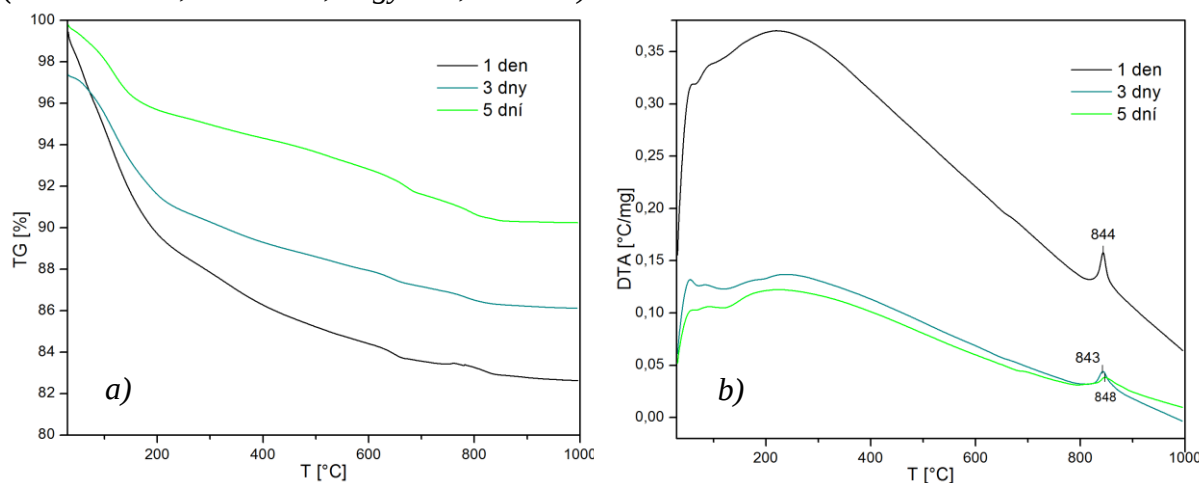
Vliv délky hydrotermální reakce

Při použití laboratorně připraveného SiOOH prekursoru vzniká vedle 11 Å tobermoritu řada jiných fází, přičemž čím je vyšší v/p poměr tím je pravděpodobnější tvorba jiného krystalického vápenatého hydrosilikátu než právě 11 Å tobermoritu. Při nízkých v/p poměrech v rozmezí 1,5–2 ml/g je pravděpodobnost vzniku 11 Å tobermoritu vyšší v porovnání s vysokými v/p poměry, ale reakce je zpočátku pomalá a nové fáze vznikají prakticky až po 3 dnech reakce. Z tohoto důvodu bylo pro posouzení vlivu délky hydrotermální reakce při použití SiOOH prekursoru na přípravu 11 Å tobermoritu vybrány vzorky s v/p = 3 ml/g.



Obrázek 65

Porovnání difraktogramů a detailu v okolí charakteristického píku 11 Å tobermoritu vzorků připravených z SiOOH prekursoru s v/p = 3 ml/g, vliv délky reakce (1–5 dnů), (T-tobermorit, X-xonotlit, G-gyrolit, C-kalcit)

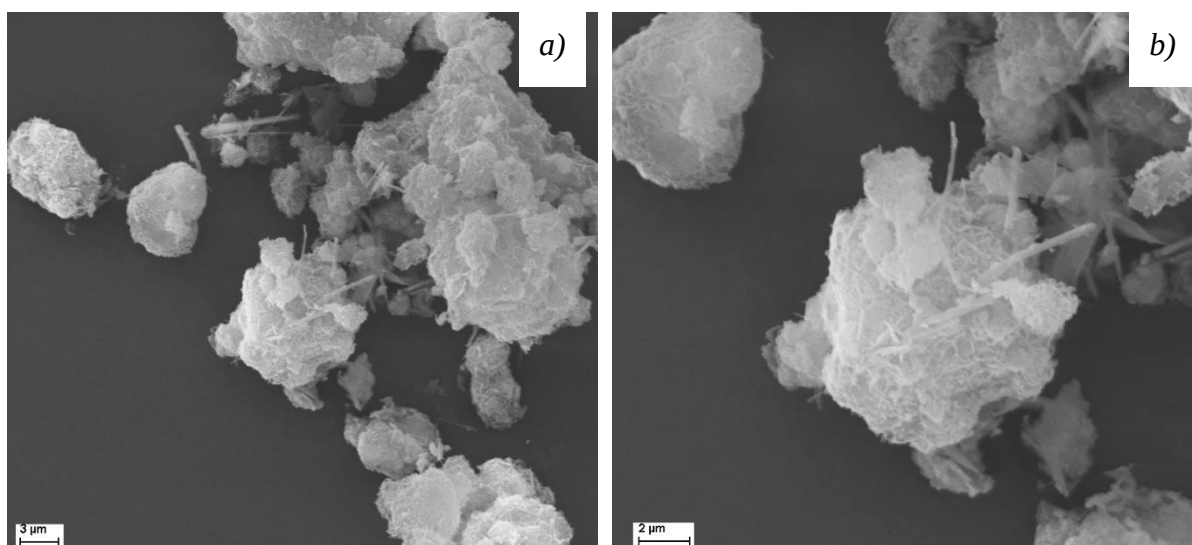


Obrázek 66

Výsledky TG–DTA analýzy vzorů připravených z SiOOH prekursoru s v/p = 3 ml/g, vliv délky reakce (1–5 dnů), a) TG křivka, b) DTA křivka

Na obrázku 65 je zobrazeno porovnání naměřených difraktogramů a detail na okolí charakteristického píku 11 Å tobermoritu vzorků připravených s v/p poměrem 3 ml/g po 1, 3 a 5 dnech hydrotermální reakce. Po 1 dni reakce je detekován 11 Å tobermorit a gyrolit, oba jako minoritní složky. Vznik gyrolitu a Z-fáze byl pravděpodobně zapříčiněn snížením C/S poměru systému zvýšenou koncentrací křemičitých iontů v počátcích reakce. S prodloužením délky reakce na 3 dny vznikl vedle 11 Å tobermoritu i xonotlit. Z posunu

charakteristického píku 11 Å tobermoritu k nižším mezirovinným vzdálenostem (z 11,29 Å na 11,23 Å) je patrné, že bylo po 3 dnech reakce přítomno větší množství strukturně uspořádaného gyrolitu, který vznikl rekrytalizací ze Z-fáze. Xonotlit ve vzorku pravděpodobně vznikl rekrytalizací z tobermoritu, přičemž tento fakt nelze potvrdit, jelikož nevíme, jaký byl průběh reakce mezi 1 a 3 dny. Prodloužením doby reakce na 5 dní došlo ke snížení množství 11 Å tobermoritu, což lze pozorovat nejenom ze snížení intenzity píku v okolí 11,2 Å ale také z nižšího hmotnostního úbytku na TG křivce v rozmezí teplot 50–250 °C (viz obrázek 66a). Současně došlo k nárůstu množství xonotlitu, hmotnostní pokles při 720–800 °C ze zvýšil z 0,5 hm.% na 0,9 hm.% a pravděpodobně i k nárůstu menšího množství gyrolitu, přičemž tento fakt nelze z průběhu TG křivky potvrdit. Přeměna 11 Å tobermoritu popřípadě semikrystalické C–S–H fáze na β-wollastonit je porovnatelná a na délce reakce nezávislá.

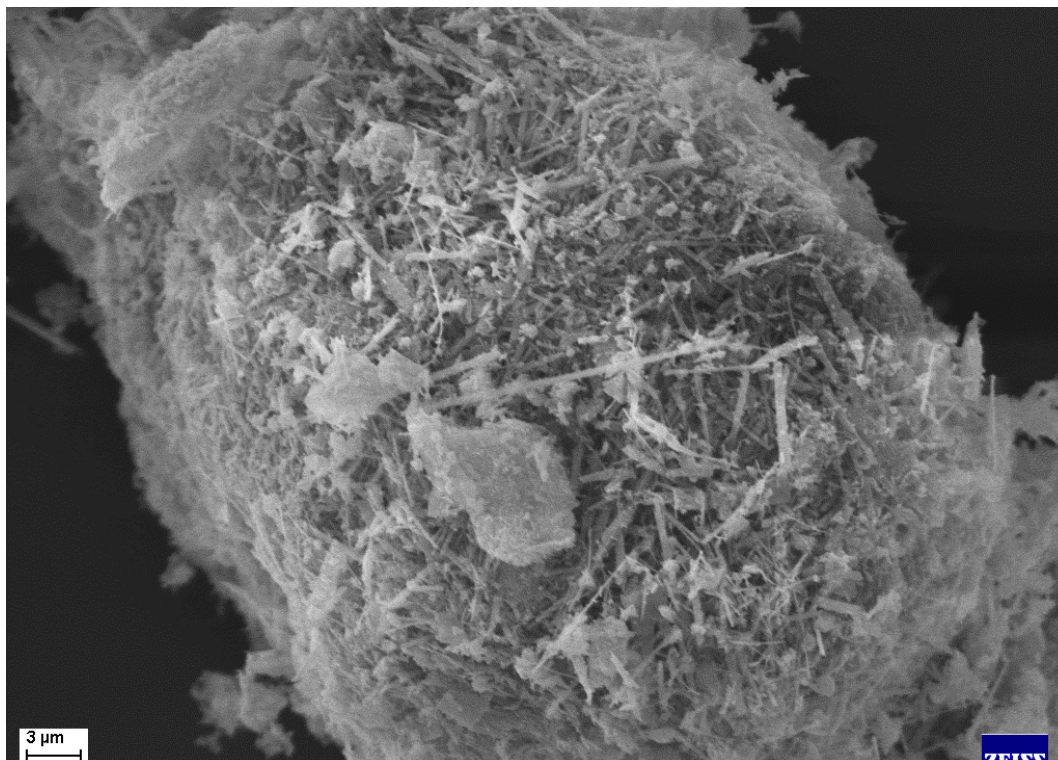


Obrázek 67

SEM snímek vzorku připraveného z SiOOH prekurzoru s v/p = 3 ml/g po 1 dni hydrotermální reakce, zvětšení a) 5 000 x, b) 10 000 x

Vliv délky hydrotermální reakce na morfologii vzorků by sledován po 1 a 5 dnech hydrotermální reakce (obrázky 67 a 68). Po 1 dni reakce lze pozorovat aglomeráty křemičitého prekurzoru pokryté vrstvou reakčních produktů. Reakční produkty nemají přesně definovanou krystalickou strukturu, lze pozorovat drobné lístky odpovídající nedokonale krystalicky vyvinuté C–S–H (I) fázi či C–S–H gelu [8] a dle [160] i Z-fázi. Lze pozorovat i menší množství destičkovitých krystalů odpovídajících svou morfologií 11 Å tobermoritu či strukturně podobnému gyrolitu. Přítomnost semikrystalické či amorfní C–S–H fáze odpovídá i výsledkům z TG–DTA analýzy. Hmotnostní úbytek při 50–250 °C odpovídající dehydroxylaci tobermoritu či právě semikrystalické C–S–H fázi je nejvyšší právě po 1 dni reakce, i když nejvíce je 11 Å tobermoritu dle XRD ve vzorku po 3 dnech.

Po 5 dnech reakce je patrná změna morfologie, kdy je vzorek složen z jehlicovitých a destičkovitých krystalů dlouhých v řádu μm. Jedná se pravděpodobně o směs 11 Å tobermoritu a xonotlitu, který krystalizuje právě ve formě jehliček či vláken [8; 124]. Při použití krystalických křemičitých vstupních surovin nebo při delších dobách reakce a vyšších teplotách mohou mít jehlicovité krystaly xonotlitu délku v řádech desítek μm [19]. Dle SEM snímku jsou přítomné krystaly spíše menší a na zcela rozlišitelné, použití amorfního SiOOH prekurzoru tedy podporuje vznik spíše drobných neideálně vyvinutých krystalů.



Obrázek 68

SEM snímek vzorku připraveného z SiOOH prekursoru s v/p = 3 ml/g po 5 dnech hydrotermální reakce, zvětšení 5 000 x

5.5 $\text{Ca}_v\text{Si}_x\text{O}_y\text{OH}_z$ prekursor

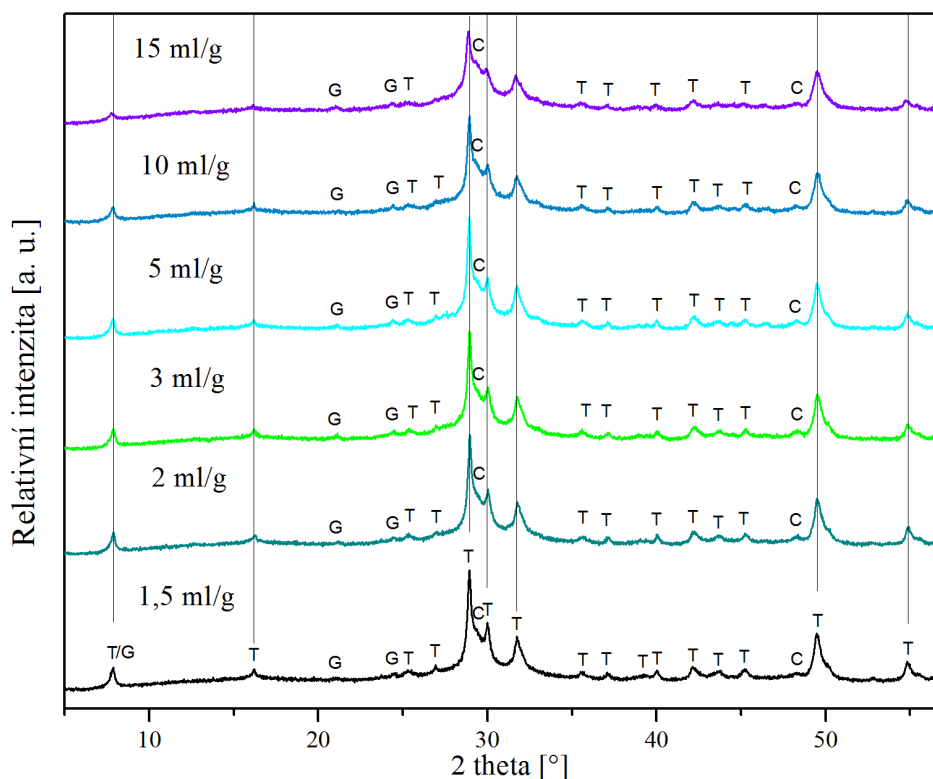
Poslední studovanou výchozí látkou byl laboratorně připravený $\text{Ca}_v\text{Si}_x\text{O}_y\text{OH}_z$ prekursor. Tento prekursor není pouze křemičitou surovinou, jedná se o vápenato-křemičitý prekursor připravený sol-gel metodou. Při přípravě prekursoru byl C/S poměr rovný 0,83, což by při hydrotermální syntéze mělo podporovat krystalizaci právě 11 Å tobermoritu. Z pohledu distribuce velikosti částic a specifického měrného povrchu se jedná o prekursor obsahující největší částice s $d_{50} = 216,1 \mu\text{m}$, ale současně mající druhý největší specifický měrný povrch, $S_{\text{BET}} = 51,4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, viz tabulka 4). Díky vysokému specifickému měrnému povrchu a vysokému obsahu amorfnní fáze prekursoru (obsah amorfnní fáze > 80 %) lze očekávat dobrou rozpustnost a s tím spojenou vysokou reaktivitu v hydrotermálních podmínkách.

Vliv v/p poměru

Stejně jako u předchozích křemičitých surovin byl sledován vliv v/p poměru na výsledné fázové složení vzorků připravených z CaSiOOH prekursoru po 1 dni hydrotermální reakce. Porovnání naměřených difraktogramů je zobrazeno na obrázku 69.

Po 1 dni hydrotermální reakce jsou ve všech vzorcích přítomny tři krystalické fáze, a to 11 Å tobermorit, gyrolit a kalcit. Množství jednotlivých krystalických fází je porovnatelné a na v/p poměru v podstatě nezávislé. CaSiOOH prekursor kromě amorfnní fáze obsahoval $\beta\text{-C}_2\text{S}$ a $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ (viz Experimentální část) v množství 16,3 %, resp. 1,5 %. Přítomnost těchto fází po 1 dni hydrotermální reakce nelze na základě XRD analýzy potvrdit. Reaktivitu obou fází při 200 °C v hydrotermálních podmínkách popsali Števula a Petrovič [178]. Při smíchání těchto fází s amorfnním SiO_2 vzniká po 8 hodinách reakce při C/S poměru 1 xonotlit, zatímco při C/S poměru 0,5 vzniká Z-fáze. Stejně tak Shaw a kol. [179] použili pro syntézu gyrolitu

amorfni gel s poměrem $C/S = 0,6$, přičemž tento gel obsahoval stejně jako $CaSiOOH$ prekursor nečistoty ve formě C_2S . Po 40 minutách hydrotermální reakce při $200\text{ }^{\circ}C$ reaguje C_2S s vodou a vytváří se $C-S-H$ gel. $\beta-C_2S$ a $\gamma-C_2S$ přítomné v $CaSiOOH$ prekursoru tedy pravděpodobně již v počátcích reakce reagovaly s vodou na $C-S-H$ gel ze kterého dále vykrytalizovali $11\text{ }\text{\AA}$ tobermorit nebo gyrolit.

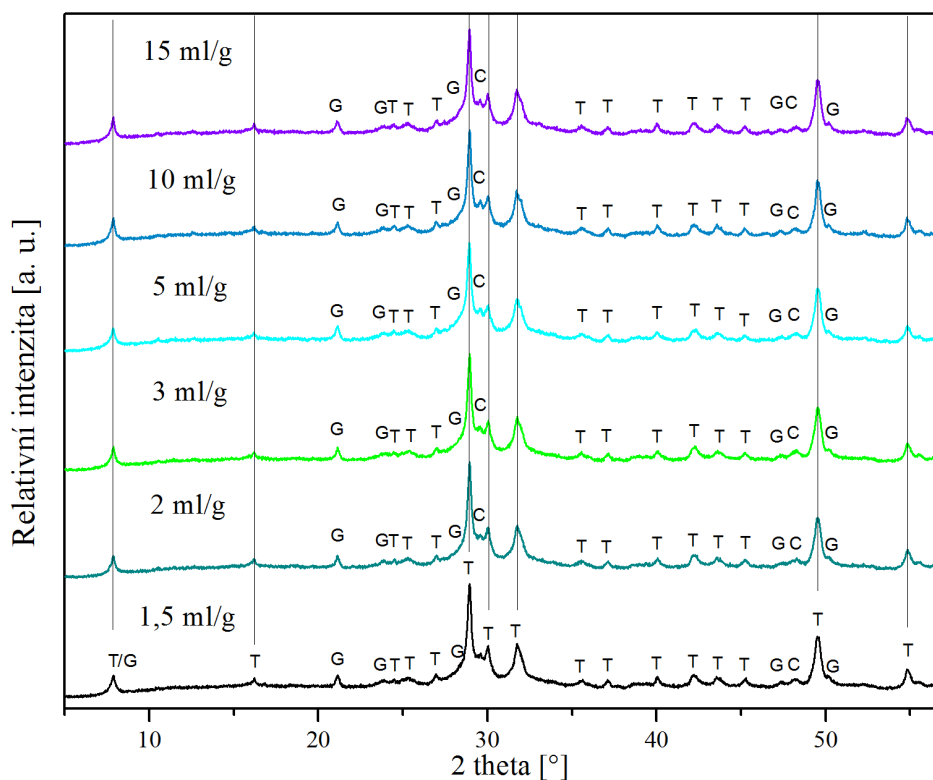


Obrázek 69

Porovnání difraktogramů vzorků připravených z $CaSiOOH$ prekursoru po dobu 1 dne, vliv v/p (1,5–15 ml/g), (T-tobermorit, C-kalcit, G-gyrolit)

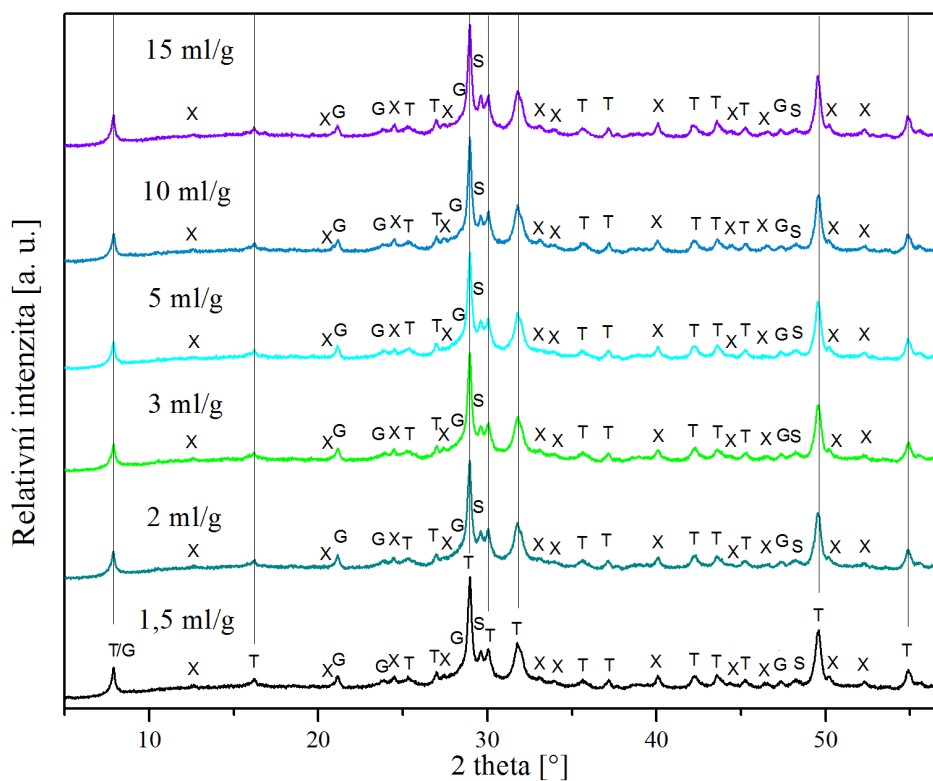
Krystalizace gyrolitu společně s $11\text{ }\text{\AA}$ tobermoritem je pravděpodobně způsobená nižším C/S poměrem amorfni fáze, který mohl poklesnout díky přítomnosti C_2S fázi v prekursoru, tedy fázi s C/S poměrem 2. Z podobného vápenato-křemičitého alkoxidového gelu vycházeli při syntéze tobermoritu a xonotlitu Shaw a kol. [21]. Gel měl stejně jako $CaSiOOH$ prekursor počáteční C/S poměr 0,83 a obsahoval nečistoty ve formě C_2S . Ke gelu přidali nasycený roztok hydroxidu vápenatého v množství 5 ml/g, čímž zvýšili C/S poměr v reakčním systému, přičemž hlavními krystalickými fázemi po reakci poté byly tobermorit a xonotlit.

Porovnání fázového složení vzorků po 3 dnech hydrotermální reakce je zobrazeno na obrázku 70. Stejně jako po 1 dni reakce jsou přítomné tři krystalické fáze, $11\text{ }\text{\AA}$ tobermorit, gyrolit a kalcit. I po třech dnech reakce je fázové složení vzorků porovnatelné a nezávislé na v/p poměru. Podobný trend lze sledovat i u vzorků po 5 dnech hydrotermální reakce (viz obrázek 71), kdy kromě zmíněných tří fází je ve vzorcích přítomen xonotlit. Xonotlit je ve všech vzorcích minoritní fází a vzhledem k době reakce se pravděpodobně jedná o produkt rekrystalizace $11\text{ }\text{\AA}$ tobermoritu.



Obrázek 70

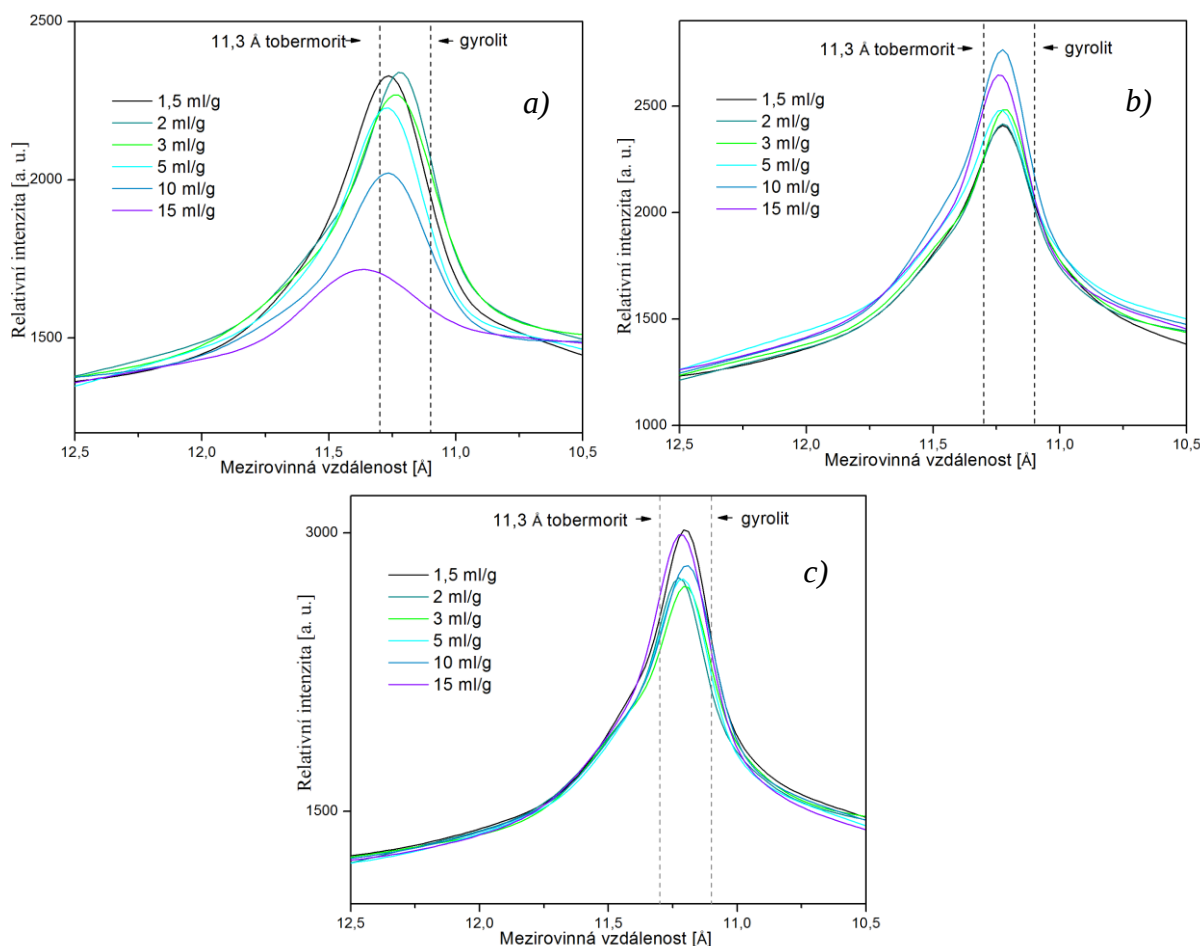
Porovnání difraktogramů vzorků připravených z CaSiOOH prekurzoru po dobu 3 dnů, vliv v/p (1,5–15 ml/g), (T-tobermorit, C-kalcit, G-gyrolit)



Obrázek 71

Porovnání difraktogramů vzorků připravených z CaSiOOH prekurzoru po dobu 5 dnů, vliv v/p (1,5–15 ml/g), (T-tobermorit, C-kalcit, G-gyrolit, X-xonotlit, S-scawtit)

Při použití CaSiOOH prekurzoru jako vstupní suroviny nelze na rozdíl od ostatních studovaných křemičitých surovin sledovat vliv v/p poměru. Fázové složení vzorků je při všech použitých v/p poměrech stejné a je závislé pouze na délce reakce. Přítomnost vápenatých iontů v CaSiOOH prekurzoru pravděpodobně zvyšuje jeho rozpustnost. Díky lepší rozpustnosti je koncentrace především křemičitých iontů vyšší a množství vody v systému nehraje již tak významnou roli při vytváření semikrystalických či krystalických vápenatých hydrosilikátů.



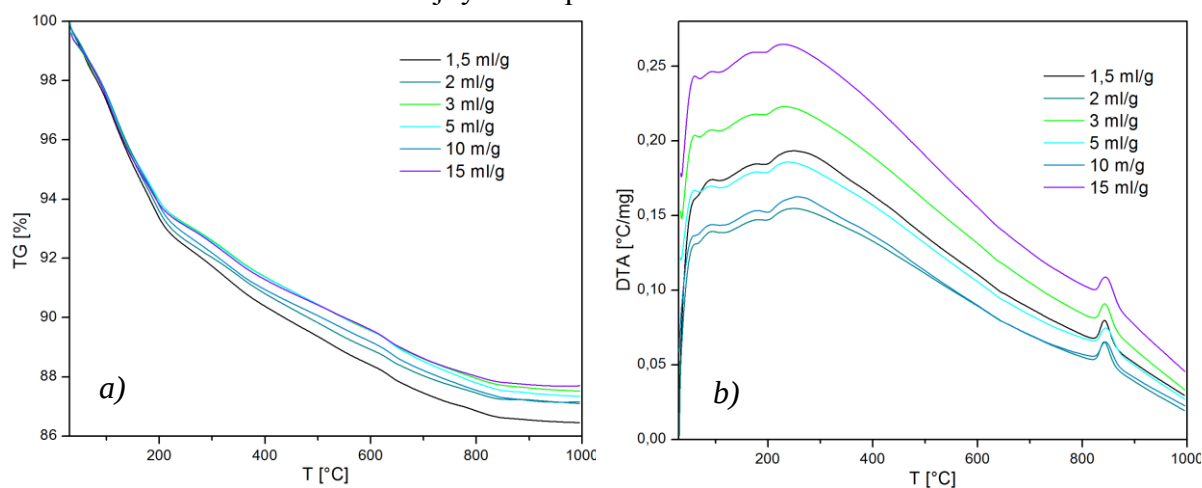
Obrázek 72

Porovnání detailu difraktogramů v okolí charakteristického píku 11 Å tobermoritu vzorků připravených z CaSiOOH prekurzoru po dobu a) 1 dne, b) 3 dnů a c) 5 dnů, vliv v/p (1,5–15 ml/g)

Na obrázku 72 je zobrazené porovnání velikosti intenzity charakteristického píku 11 Å tobermoritu u všech vzorků sledujících vliv v/p poměru. Vliv má v/p poměr na množství 11 Å tobermoritu popřípadě gyrolitu pouze po 1 dni hydrotermální reakce. S narůstajícím v/p poměrem dochází ke snižování množství těchto fází. Po 3 a 5 dnech reakce již tento trend pozorovat nelze, množství obou fází je srovnatelné. Na základě XRD analýzy nelze určit poměrné zastoupení obou fází, a to díky překryvu difrakčních maxim v oblasti kolem $7,8^\circ 2\theta$. Lze vyslovit závěr, že nižší v/p poměry podporují rychlost krystalizace 11 Å tobermoritu, a to především při kratších délkách reakce. Tento závěr nelze konzultovat s literaturou, jelikož z vápenato-křemičitého prekurzoru připraveného sol-gel metodou při syntéze vápenatých hydrosilikátů vycházeli pouze již zmínění Shaw a kol. [21; 179]. Ti použili v/p poměr 5 ml/g a měření prováděli pomocí in-situ energiově disperzní rentgenové difrakční analýzy po dobu maximálně 5 hodin.

Malý vliv použitého v/p poměru na fázové složení vzorků po 3 dnech hydrotermální reakce lze pozorovat i pomocí TG–DTA analýzy (viz obrázek 73). U všech vzorků dochází k významnému poklesu hmotnosti na TG křivce v rozmezí 50–250 °C odpovídající dehydroxylaci 11 Å tobermoritu a současně pravděpodobně i gyrolitu. Úbytek je u všech vzorků porovnatelný a pohybuje se okolo 6–7 hm.%. Po 250 °C dochází k postupnému hmotnostnímu úbytku až do 800 °C pohybujícím se okolo 6 hm. %. U přírodního 11 Å tobermoritu se úbytek v tomto rozmezí pohybuje okolo 3,5 hm. % [14], u syntetického gyrolitu se úbytek v tomto teplotním rozmezí pohybuje okolo 4–6 hm. % [165]. Dále je patrný úbytek při 600–670 °C odpovídající rozkladu kalcitu, který byl ve vzorcích detekován i XRD analýzou. Hmotnostní úbytek při 700–800 °C charakteristický pro gyrolit nelze rozlišit, pravděpodobně v důsledku nízkého množství této fáze.

Na DTA křivkách všech vzorků po 3 dnech hydrotermální reakce je patrný charakteristický široký endotermní pík při 50–250 °C odpovídající dehydroxylaci C–S–H fází a exotermní pík při 840–845 °C, kdy dochází ke vzniku β -wollastonitu. Teplota přeměny 11 Å tobermoritu na β -wollastonit je na v/p poměru nezávislá. Lze tedy předpokládat, že ve všech vzorcích vzniká 11 Å tobermorit s téměř stejným C/S poměrem.



Obrázek 73

Výsledky TG–DTA analýzy vzorků připravených z CaSiOOH prekurzoru po dobu 3 dnů, vliv v/p (1,5–15 ml/g), a) TG křivka, b) DTA křivka

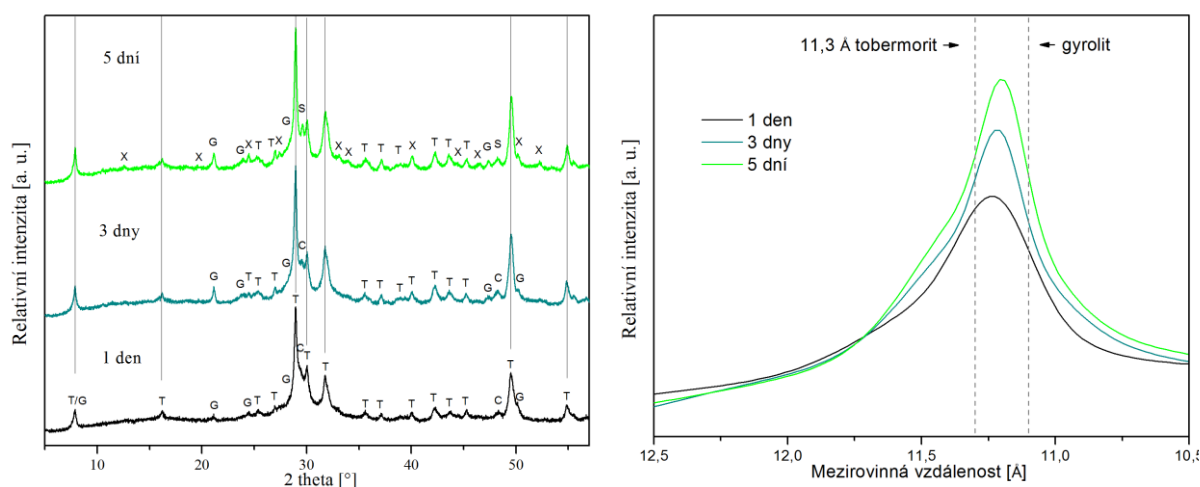
Vliv délky hydrotermální reakce

Jak již bylo předesláno v předchozí kapitole, vliv v/p poměru na výsledné fázové složení vzorků není tak výrazný jako u předchozích křemičitých zdrojů. Dá se říci, že vzorky s v/p v rozsahu 1,5–5 ml/g mají při všech reakčních časech stejné fázové složení. Pro popis vlivu délky reakce byly vybrány vzorky s v/p poměrem 3 ml/g, jako střední hodnota vhodného rozmezí v/p poměrů. Porovnání difraktogramů vzorků s v/p = 3 ml/g po 1,3 a 5 dnech reakce je prezentováno na obrázku 74.

Při použití CaSiOOH prekurzoru krystalizuje jako první z roztoku 11 Å tobermorit společně s gyrolitem. Třetí krystalickou fází přítomnou po 1 dni hydrotermální reakce je kalcit, který může vznikat již při samotné hydrotermální reakci reakcí vzdušného CO₂ s vápenatými ionty nebo pravděpodobněji vzniká až při sušení vzorků v laboratorní sušárně. S narůstající délkou reakce se množství obou vápenatých hydrosilikátů, 11 Å tobermoritu a gyrolitu, zvyšuje, což lze pozorovat ze zvyšování intenzity píku při 7,8° 2 θ . S časem dochází k posunutí maxima tohoto píku k nižším mezivrstevným vzdálenostem pravděpodobně v důsledku krystalizace

většího množství gyrolitu, popřípadě po 5 dnech xonotlitu. Xonotlit lze ve vzorcích detekovat až po 5 dnech reakce a vzniká pravděpodobně rekrystalizací 11 Å tobermoritu. Z průběhu TG křivek (viz obrázek 75a) je patrné, že k největšímu hmotnostnímu úbytku v rozmezí 50–250 °C dochází u vzorku po 1 dni reakce, což se rozchází z výsledky XRD analýzy.

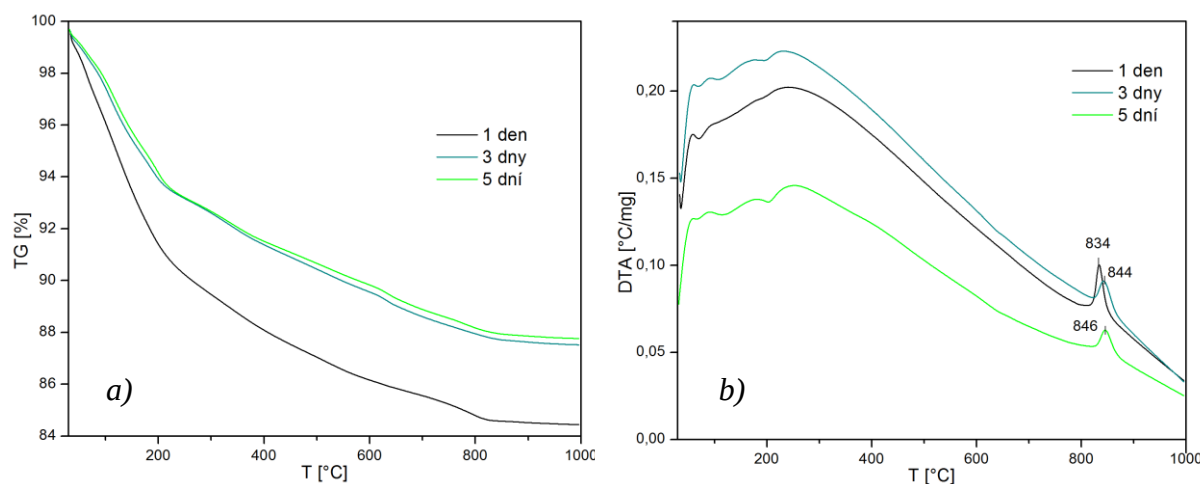
Jak již bylo řečeno v předchozích kapitolách při zvýšení teploty na 50–250 °C dochází k dehydroxylaci i amorfních či semikrystalických C–S–H struktur, přičemž hmotnostní úbytek je u těchto fází kvůli jejich strukturní neuspořádanosti v řádech desítek hm. % [164; 174]. Je tedy pravděpodobné, že po 1 dni reakce je ve vzorku kromě krystalických vápenatých hydrosilikátů přítomna i strukturně neuspořádaná C–S–H fáze, přičemž s rostoucím časem dochází k uspořádání struktury a vzniku krystalického 11 Å tobermoritu či gyrolitu. Teplota přeměny na β-wollastonit s časem hydrotermální reakce mírně stoupá, což by mohlo naznačit zvyšování C/S poměru [164].



Obrázek 74

Porovnání difraktogramů a detailu v okolí charakteristického píku 11 Å tobermoritu vzorků připravených z CaSiOOH prekursoru s v/p = 3 ml/g, vliv délky reakce (1–5 dnů), (T-tobermorit, X-xonotlit, G-gyrolit, C-kalcit, S-scaawtit)

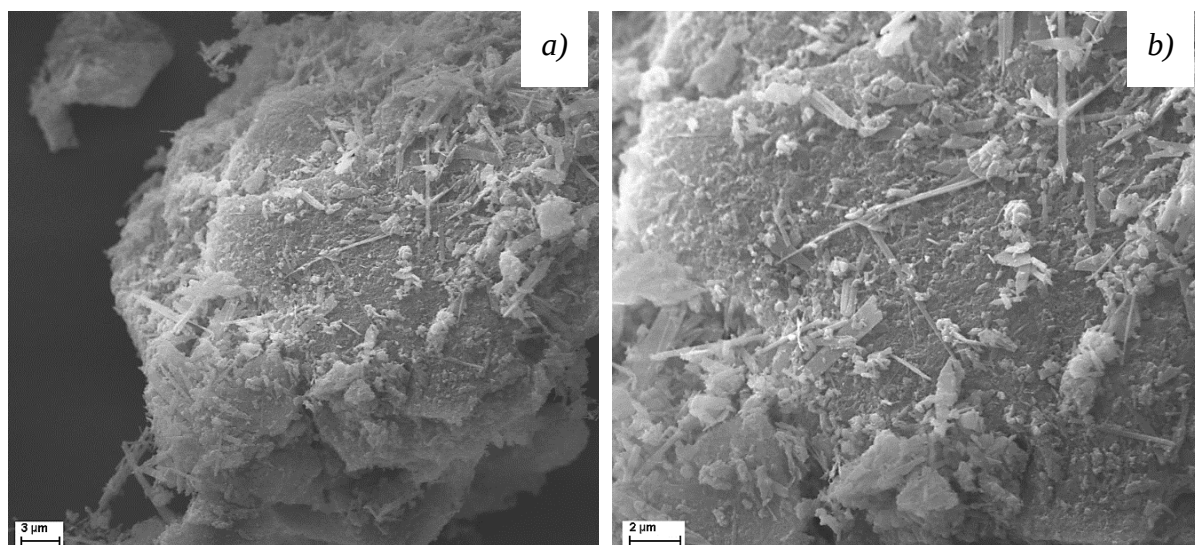
Vedle zmíněných krystalických fází bylo ve všech vzorcích detekováno minoritní množství scaawtitu, přičemž s narůstajícím časem reakce jeho množství roste. S prodloužením doby reakce na 5 dnů pravděpodobně dochází k reakci tobermoritu s přítomným kalcitem za vzniku právě scaawtitu. U krystalických křemičitých zdrojů byl pozorován spíše opačný trend, kdy množství scaawtitu s časem reakce spíše klesalo. Při syntéze vycházející z amorfního křemičitého zdroje mají vznikající vápenaté hydrosilikáty, především 11 Å tobermorit, při kratší délce reakce hůře vyvinutou krystalickou strukturu [127; 128]. Prodloužením doby reakce dochází k uspořádání struktury a vzniku lépe krystalicky vyvinutého 11 Å tobermoritu, s kterým poté pravděpodobně snadněji reaguje kalcit za vzniku právě scaawtitu. K potvrzení této teorie by bylo zapotřebí dalšího výzkumu studujícího přímo čtyř-složkový systém CaO–SiO₂–CO₂–H₂O. U dalších dvou amorfních křemičitých zdrojů (mikrosilika GD a SiOOH prekurzor) trend nárůstu množství scaawtitu po 5 dnech reakce pozorovat nelze, pravděpodobně v důsledku přítomnosti clinotobermoritu u vzorků z mikrosiliky GD a výrazně většího množství xonotlitu u vzorků z SiOOH prekurzoru.



Obrázek 75

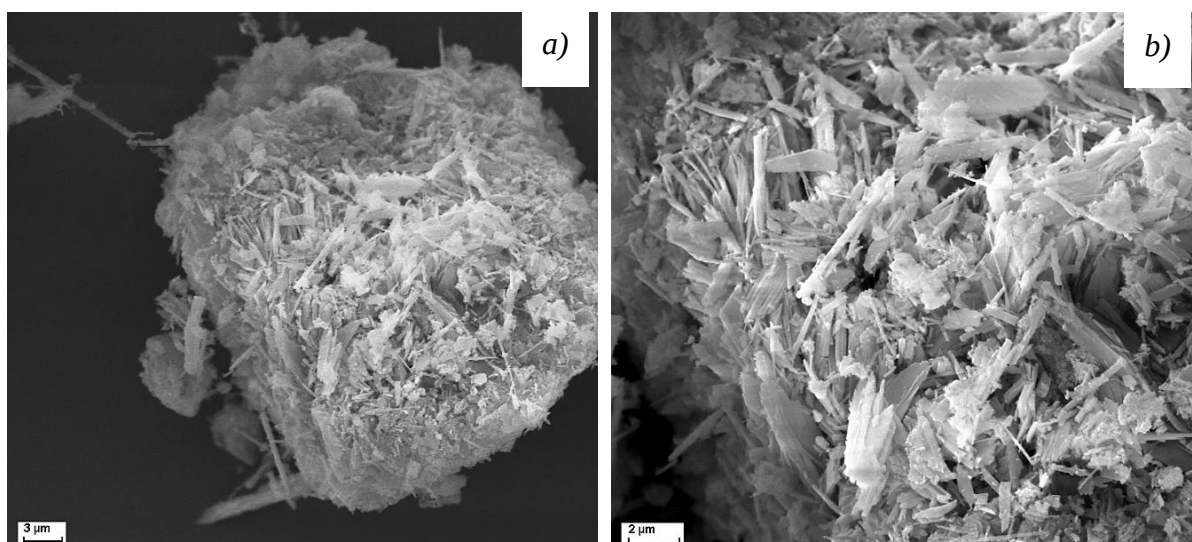
Výsledky TG–DTA analýzy vzorů připravených z CaSiOOH prekurzoru s v/p = 3 ml/g, vliv délky reakce (1–5 dnů), a) TG křivka, b) DTA křivka

Morfologie vzorků po 1 a 5 dnech hydrotermální reakce byla studována pomocí SEM analýzy (viz obrázky 76 a 77). Po 1 dni hydrotermální reakce je patrné vznik malých destičkovitých útvarů širokých do 1 μm a dlouhých do 5 μm na povrchu CaSiOOH prekurzoru. Většina vzorku je však tvořena lístkovitými útvary manometrických rozměrů odpovídajícím nedokonale uspořádané C–S–H fázi. Prodloužením doby reakce na 5 dní dochází k uspořádání struktury a vzniku dobře rozlišitelných destičkovitých krystalů odpovídajících 11 Å tobermoritu. Širší destičky téměř hexagonálního tvaru potvrzují přítomnost gyrolitu detekovaného XRD analýzou [178; 180]. Porovnáním obou snímků je tedy patrné, že s narůstající délkou reakce dochází k uspořádání struktury přítomných vápenatých hydrosilikátů a ke zvýšení krystalinity vzorku.



Obrázek 76

SEM snímek vzorku připraveného z CaSiOOH prekurzoru s v/p = 3 ml/g po 1 dni hydrotermální reakce, zvětšení a) 5 000 $\times$, b) 10 000 $\times$



Obrázek 77

SEM snímek vzorku připraveného z CaSiOOH prekurzoru s v/p = 3 ml/g po 5 dnů hydrotermální reakce, zvětšení a) 5 000 x, b) 10 000 x

5.6 Vliv použitého křemičitého zdroje

Jak vyplývá z předchozích kapitol nejvýraznější vliv na výsledné fázové složení připravených vzorků, má zvolený křemičitý zdroj. Souhrn hlavních fází vznikajících po 1, 3 a 5 dnech reakce při použití všech studovaných křemičitých zdrojů je prezentován v tabulce 9. Jedná se o souhrnnou tabulku zanedbávající vliv použitého v/p poměru, který byl dostatečně okomentován v předchozích kapitolách. Fáze jsou v tabulce seřazeny dle poměrného zastoupení stanoveného na základě XRD analýzy od majoritní po minoritní fáze. Dále jsou v tabulce uvedeny vybrané nejideálnější v/p poměry pro danou křemičitou surovinu, při kterých je pravděpodobnost vzniku fázově čistého 11 Å tobermoritu nejvyšší. Karbonatační produkty, kalcit a scawtit, jsou v tabulce 9 uvedeny pouze v případech, kdy tvořili jednu z hlavních krystalických fází připravených produktů. Minoritní zastoupení těchto fází nelze vyloučit téměř v žádném analyzovaném vzorku, pouze s výjimkou vzorků připravených z Dorsilitu po 3 a 5 dnech reakce.

V rámci této práce bylo studováno pět různých křemičitých zdrojů. Dva krystalické zdroje lišící se distribucí velikostí částic a specifickým měrným povrchem, dva amorfnní zdroje, komerční a laboratorně připravený a poslední pátý zdroj také laboratorně připravený vápenato-křemičitý prekurzor.

Hlavním parametrem ovlivňujícím rychlost reakce v CaO–SiO₂–H₂O systému je především v počátcích reakce rychlost rozpouštění křemičitého zdroje, přičemž rychlost jeho rozpouštění ovlivňují primárně krystalinita, distribuce velikosti částic a specifický měrný povrch [120; 122]. Jak je patrné z prezentovaných výsledků nejvýraznější vliv na průběh reakce má krystalinita křemičitého zdroje, přičemž krystalické zdroje reagují za stejných podmínek odlišně od amorfnních. Při reakci za laboratorních teplot je reaktivnější amorfnní zdroj, a to díky jeho lepší rozpustnosti oproti krystalickému křemičitému zdroji. Baltakys a kol. [181] uvádí, že při reakci křemene s vápnem při 20 °C po 28 dnech zůstává značná část portlanditu nezreagovaná, zatímco při použití amorfnního SiO₂ místo křemene je veškerý portlandit spotřebován již po 7 dnech reakce.

Tabulka 9

Souhrnná tabulka popisující hlavní krystalické fáze přítomné ve všech vzorcích připravených po dobu 1, 3 a 5 dnů hydrotermální reakce a nejvhodnější v/p poměr pro danou křemičitou surovinu, (pořadí fází je od majoritní po minoritní fáze dle XRD analýzy)

Křemičitá surovina	Délka reakce			vhodný v/p poměr
	1 den	3 dny	5 dní	
SUK	křemen kalcit/scawtit 11 Å tobermorit portlandit	křemen 11 Å tobermorit xonotlit	11 Å tobermorit křemen xonotlit	2 ml/g
Dorsilit	11 Å tobermorit křemen kalcit	11 Å tobermorit křemen xonotlit	11 Å tobermorit xonotlit (křemen)	3 ml/g
Mikrosilika GD	kalcit vaterit 11 Å tobermorit SiO ₂	11 Å tobermorit clinotobermorit xonotlit kalcit	11 Å tobermorit clinotobermorit xonotlit	5 ml/g
SiOOH prekurzor	kalcit Z-fáze portlandit gyrolit C–S–H (I)	11 Å tobermorit gyrolit xonotlit kalcit hillebrandit*	11 Å tobermorit xonotlit gyrolit kalcit	3 ml/g
CaSiOOH prekurzor	11 Å tobermorit gyrolit kalcit	11 Å tobermorit gyrolit kalcit	11 Å tobermorit gyrolit xonotlit scawtit	1,5–5 ml/g

*u vzorků s v/p poměrem 5–15 ml/g

Vyšší rozpustnost amorfních křemičitých zdrojů lze předpokládat i v hydrotermálních podmínkách. Při použití krystalických zdrojů (SUK a Dorsilit) jsou ve vzorcích i po 5 dnech stále přítomné nezreagované vstupní suroviny – křemen a kalcit. U amorfních křemičitých zdrojů (mikrosilika GD, SiOOH a CaSiOOH prekurzor) lze zvýšené pozadí difraktogramu v rozmezí 15–30° 2 θ odpovídající přítomnosti amorfního SiO₂ pozorovat pouze po 1 dni reakce. Přítomnost kalcitu je patrná i po 5 dnech reakce, nelze však říci zda kalcit vzniká karbonatací nezreagovaného portlanditu či semikrystalické C–S–H fáze. I přesto, že by se dalo očekávat, že díky lepší rozpustnosti amorfních zdrojů bude tvorba krystalického 11 Å tobermoritu, popřípadě jiných vápenatých hydrosilikátů, urychlena, je tomu přesně naopak. Po 1 dni hydrotermální reakce je reaktivita všech křemičitých zdrojů srovnatelná, u amorfních zdrojů ale namísto krystalických vápenatých hydrosilikátů vzniká amorfni či semikrystalická C–S–H fáze. Tato skutečnost je dobře patrná při porovnání výsledků XRD analýzy s TG–DTA analýzou. Amorfni či semikrystalické fáze nelze pomocí XRD analýzy stanovit, lze ale pozorovat hmotnostní úbytek na TG křivce při 50–250 °C odpovídající dehydroxylaci krystalického tobermoritu, ale i amorfni či semikrystalické C–S–H fáze. V tabulce 10 jsou zobrazeny zaokrouhlené hodnoty hmotnostního úbytku na TG křivkách vzorků při 50–250 °C po 1 dni hydrotermální reakce při použití různých křemičitých zdrojů. K porovnání byly vybrány vzorky s nejvhodnějším v/p poměrem vzhledem k množství nově vzniklých fází. Je

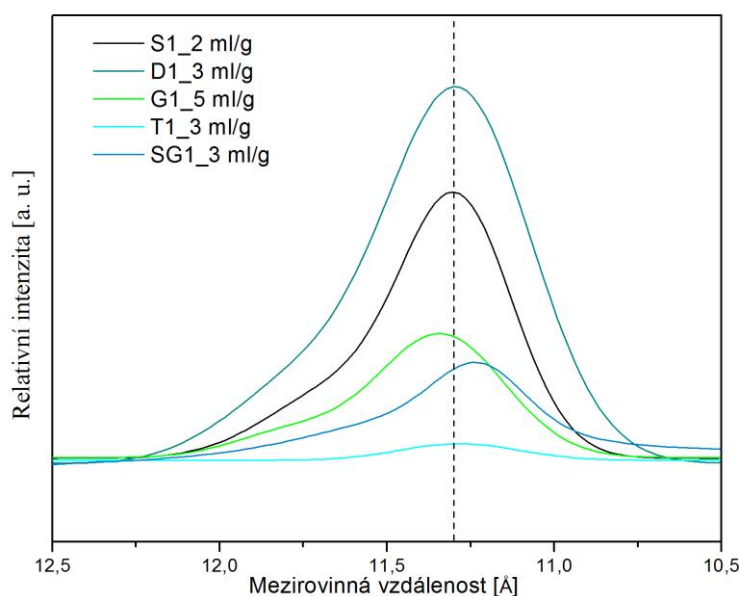
patrné, že hmotnostní pokles je při použití krystalických a amorfních křemičitých zdrojů srovnatelný. Při porovnání intenzity píku charakteristického pro 11 Å tobermoritu při 7,8° 2 θ jsou však patrné výrazné rozdíly, kdy nejvíce 11 Å tobermoritu je ve vzorcích připravených z krystalických křemičitých zdrojů (viz obrázek 78). Přítomnost nedokonale uspořádané C–S–H fáze po 1 dni reakce ve vzorcích z amorfních křemičitých zdrojů byla pozorována i na dříve prezentovaných SEM snímcích (obrázky 58, 67 a 76).

Tabulka 10

Hmotnostní úbytek na TG křivce po 1 dni hydrotermální reakce při 50–250 °C (TG křivky jsou prezentované v předchozích kapitolách)

vzorek	S1_2 ml/g	D1_3 ml/g	G1_5 ml/g	T1_3 ml/g	SG1_3 ml/g
Δm [hm. %]	6,7	9,1	7,2	9,4	8,5

Stejný trend pomalé krystalizace 11 Å tobermoritu při použití amorfních zdrojů SiO₂ pozorovali i další [127; 128; 129; 182]. Dle autorů je důvodem zpomalení rychlosti tvorby krystalického tobermoritu při použití reaktivních amorfních zdrojů vytvoření ne-krystalické C–S–H fáze s nízkých C/S poměrem, což je důsledek vysoké koncentrace křemičitých iontů v roztoku. C–S–H fáze s C/S poměrem vyšším jak 1 je tvořena kratšími křemičitanovými řetězci, které je snazší uspořádat do tobermoritické struktury, zatímco C–S–H fáze s C/S poměrem menším než 1 je složena z dlouhých v některých případech i zesíťovaných křemičitanových řetězců pro které je uspořádání do tobermoritické struktury energeticky náročnější. El-Hemaly a kol. [127] předepisují při použití vysoce reaktivních křemičitých zdrojů vznik C–S–H fáze s defektní gyrolitickou strukturou, ze které při delších dobách reakce krystalizuje směs tobermoritu a gyrolitu. Přítomnost gyrolitu ve vzorcích z laboratorně připravených amorfních SiOOH a CaSiOOH prekurzorů tento předpoklad potvrzuje. Oba zmíněné amorfni zdroje jsou i přes nižší specifický měrný povrch v porovnání s amorfni mikrosilikou GD při kratší délce reaktivnější (viz tabulka 10) pravděpodobně v důsledku lepší rozpustnosti způsobené vyšší čistotou prekurzorů.



Obrázek 78

Porovnání detailu difraktogramů v okolí charakteristického píku 11 Å tobermoritu vybraných vzorků po 1 dni hydrotermální reakce, vliv použitého křemičitého zdroje

Porovnáním popsaných výsledků lze ohledně reaktivity obou krystalických zdrojů vyslovit jasný závěr. Použití krystalického křemičitého zdroje s menšími částicemi a větším specifickým měrným povrchem, Dorsilitu, urychluje krystalizaci 11 Å tobermoritu. Při $v/p = 3$ ml/g je 11 Å tobermorit hlavní krystalickou fází již po 1 dni reakce, přičemž nedochází k výraznější rekrystalizaci na xonotlit ani po 5 dnech reakce. Naproti tomu při použití SUKu a pro něho ideálního v/p poměru je i po 5 dnech ve vzorku přítomný nezreagovaný křemen. I v těchto vzorcích je 11 Å tobermorit již po 1 dni hlavní krystalickou fází, vzniká však ve směsi s xonotlitem. Příčinou je pravděpodobně horší rozpustnost SUKu, díky níž je C/S poměr v systému vyšší, což podporuje krystalizaci xonotlitu [129]. Popsaná vyšší reaktivita jemnozrnějšího krystalického křemičitého zdroje s větším specifickým měrným povrchem je v obecné shodě s literaturou [120; 122; 128; 162].

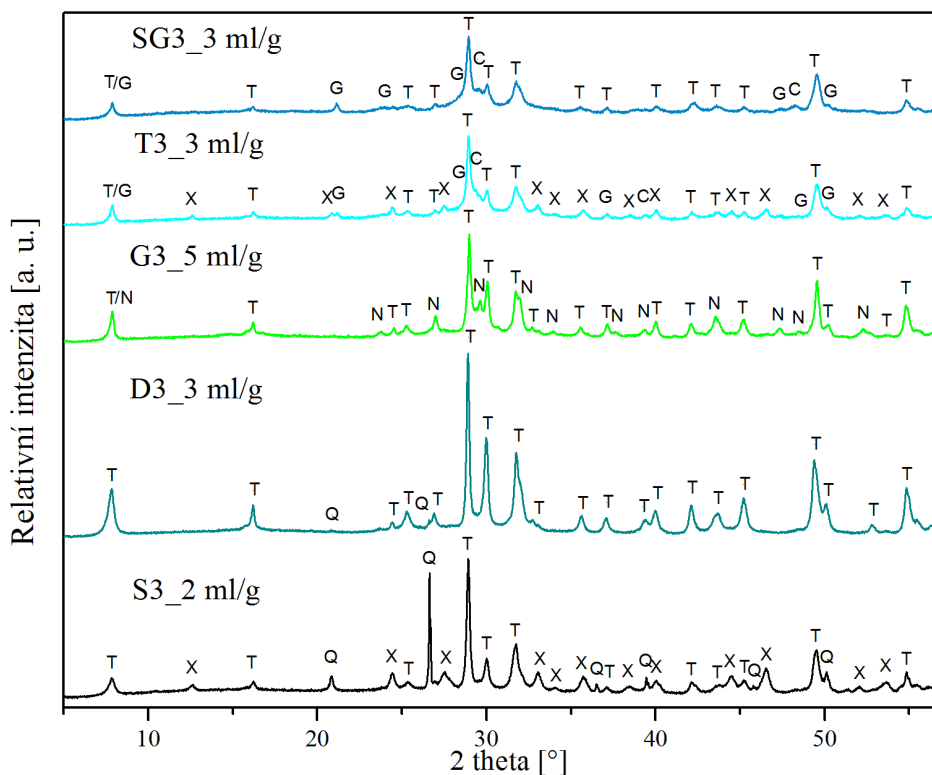
Stejně jako u krystalických křemičitých zdrojů je i u amorfních čistě křemičitých zdrojů reaktivita ovlivněna distribucí velikosti částic a specifickým měrným povrchem. I přes vysokou čistotu a jasně definovanou morfologii částic má laboratorně připravený SiOOH prekurzor znatelně menší specifický měrný povrch a obsahuje větší částice, což výrazně snižuje jeho reaktivitu směrem k vytvoření krystalického produktu. Při prodloužení délky reakce u vzorků s ideálním v/p poměrem vzhledem k tvorbě tobermoritu lze pozorovat zcela odlišný průběh reakce. Při použití mikrosiliky GD vzniká vedle majoritní krystalické fáze 11 Å tobermoritu i jeho polymorf, clinotobermorit. Obě fáze jsou stabilní i po 5 dnech hydrotermální reakce. Při využití SiOOH prekurzoru vzniká po 3 dnech reakce směs 11 Å tobermoritu, gyrolitu a xonotlitu, přičemž množství obou posledně zmíněných fází s časem reakce narůstá. Tento nárůst vzniká pravděpodobně v důsledku rekrystalizace tobermoritu s nízkým C/S poměrem [165]. Sato a Grutcezk [128] popisují vznik fázově čistého tobermoritu při použití koloidní mikrosiliky po 24 hodinách, zatímco při použití kyseliny křemičité vzniká po 24 hodinách vedle tobermoritu i xonotlit. Mikrosilika GD jako amorfni křemičitý zdroj s větším specifickým měrným povrchem je pro syntézu tobermoritu vhodnější, stejně jako u krystalických křemičitých zdrojů jím byl Dorsilit, zdroj s vyšším specifickým měrným povrchem obsahující menší částice.

Poslední studovaný CaSiOOH prekurzor obsahuje největší částice ze všech studovaných výchozích surovin, má však druhý největší specifický měrný povrch. Patrně i díky přítomnosti vápenatých iontů ve struktuře je tento prekurzor dobře rozpustný, díky čemuž vzniká již po 1 dni reakce 11 Å tobermorit ve směsi s vysoce křemičitým vápenatým hydrosilikátem, gyrolitem. Připravený 11 Å tobermorit po 5 dnech reakce začíná pomalu rekrystalizovat na xonotlit, není tedy tak stabilní jako vzorky z Dorsilitu či mikrosiliky GD. Pro syntézu fázově čistého 11 Å tobermoritu by bylo při přípravě CaSiOOH prekurzoru pravděpodobně potřeba vycházet s vyšším C/S poměru, není však vyloučen vznik směsi 11 Å tobermoritu a xonotlitu namísto gyrolitu.

V posledním sloupci tabulky 10 je uveden v/p poměr, který se ukázal být pro každou křemičitou surovinu nejvhodnější vzhledem k vytvoření co největšího množství krystalických vápenatých hydrosilikátů, ideálně 11 Å tobermoritu. Lze pozorovat jasný trend, kdy s narůstajícím specifickým měrným povrchem křemičitého prekurzoru roste i hodnota vhodného v/p poměru, přičemž se tato hodnota pohybuje od 2 do 5 ml/g.

Od každé studované křemičité suroviny byl vybrán vzorek s nejvhodnějším v/p poměrem u kterého bylo studováno chování vzorku za zvýšené teploty, morfologie vzorků a koordinace křemičitanových tetraedrů ve struktuře vzorku. U všech křemičitých surovin byly vybrány vzorky po 3 dnech, kdy je pravděpodobnost jeho rekrystalizace na xonotlit či gyrolit menší.

Porovnání fázového složení stanoveného na základě XRD analýzy u vybraných vzorků je zobrazeno na obrázku 79. Z porovnání difraktogramů je zřejmé, že pro přípravu fázově čistého krystalického 11 Å tobermoritu po 3 dnech hydrotermální reakce je nejvhodnější křemičitým zdrojem křemičitá moučka Dorsilit.



Obrázek 79

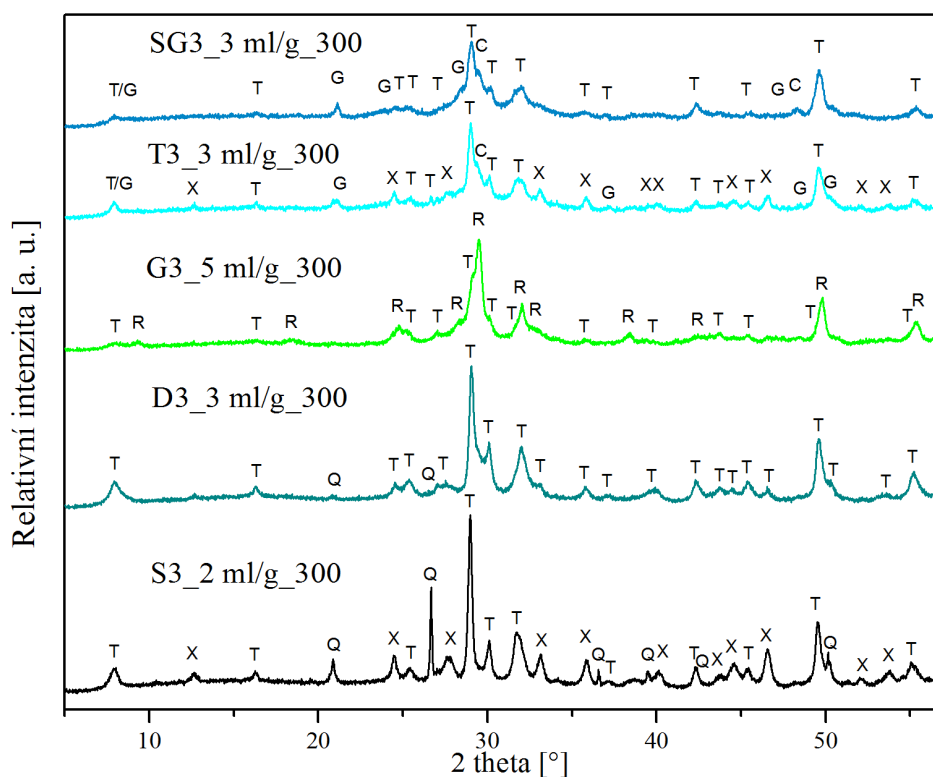
Porovnání difraktogramů vybraných vzorků s ideálním v/p poměrem vzhledem k dané křemičité surovině po 3 dnech reakce, (T-tobermorit, X-xonotlit, N-clinotobermorit Q-křemen, G-gyrolit, C-kalcit, X-xonotlit)

Chování vzorků při zvýšené teplotě

U vybraných vzorků bylo sledováno chování při zvýšené teplotě, kdy bylo cílem určit o jakou formu 11 Å tobermoritu se jedná, zda o anomální či o normální. Vybrané vzorky (viz obrázek 78) byly po dobu 24 hodin zahřívány na 300 °C v laboratorní sušárně, což je teplota kdy dle [71; 127] dochází u normální formy 11 Å tobermoritu vlivem dehydratace ke zmenšení mezivrstevné vzdálenosti a vzniku 9 Å tobermoritu. Po uplynutí této doby byly vzorky ponechány vychladnout v exsikátoru se silikagelem a následně bylo stanoveno jejich fázové složení pomocí XRD. Výsledné difraktogramy jsou zobrazeny na obrázku 80.

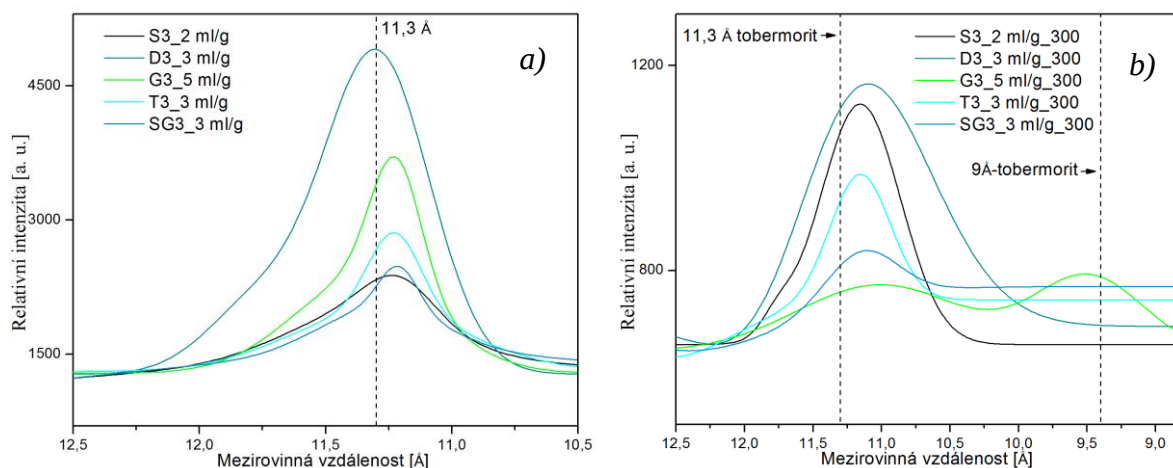
11 Å tobermorit se ve všech vzorcích vyskytuje v anomální formě. Po zahřátí na 300 °C nedošlo ke vzniku 9 Å tobermoritu, což lze pozorovat především z detailu difraktogramů při 7–10° 2θ (viz obrázek 81 b). Po zahřátí na 300 °C došlo pouze k mírnému zmenšení mezirovinné vzdálenosti v řádech desetin Å a ke snížení intenzity difrakčních maxim 11 Å tobermoritu. Obě pozorované změny lze pozorovat jako důsledek postupné změny uspořádané krystalické struktury 11 Å tobermoritu v méně uspořádanou strukturu způsobenou dehydratací a dehydroxylací.

Vznik anomální formy 11 Å tobermoritu při C/S poměru 0,8 a při 180 °C po 3 dnech hydrotermální reakce popisuje také El-Hemaly a kol. [127], přičemž při zvýšení C/S poměru



Porovnání difraktogramů vybraných vzorků po zahřátí na 300 °C, (T-tobermorit, X-xonotlit, Q-křemen, R-riversideit, G-gyrolit, C-kalcit, X-xonotlit)

Rozdílné chování po zahřátí lze sledovat u vzorku připraveného z mikrosiliky GD. Je patrné, že po zahřátí na 300 °C vzorek obsahuje jak 11 Å tobermorit, tak i 9 Å tobermorit (riversideit). Identifikace této fáze byla provedena na základě porovnání se vzorem PDF 01-086-6458 (ICDD, 2004) publikovaném v [63]. Jelikož byl ve vzorku před zahřátím detekován clinotobermorit (viz obrázek 78), jehož struktura je stejně jako normální forma 11 Å tobermorit bohatá na vápník, dochází při jeho zahřátí na teploty vyšší jak 300 °C k reorganizaci 3D struktury a vzniku 9 Å tobermoritu [62]. Přítomnost 9 Å tobermoritu ve vzorku z mikrosiliky GD tedy potvrzuje přítomnost clinotobermoritu ve vzorku před zahřátím, přičemž 11 Å tobermorit vyskytující se ve směsi s clinotobermoritem se pravděpodobně jako u ostatních vzorků vyskytuje v anomální formě.



Obrázek 81

Porovnání detailu difraktogramů v okolí charakteristického píku 11 Å tobermoritu vybraných vzorků a) po hydrotermální reakce, b) po zahřátí na 300 °C

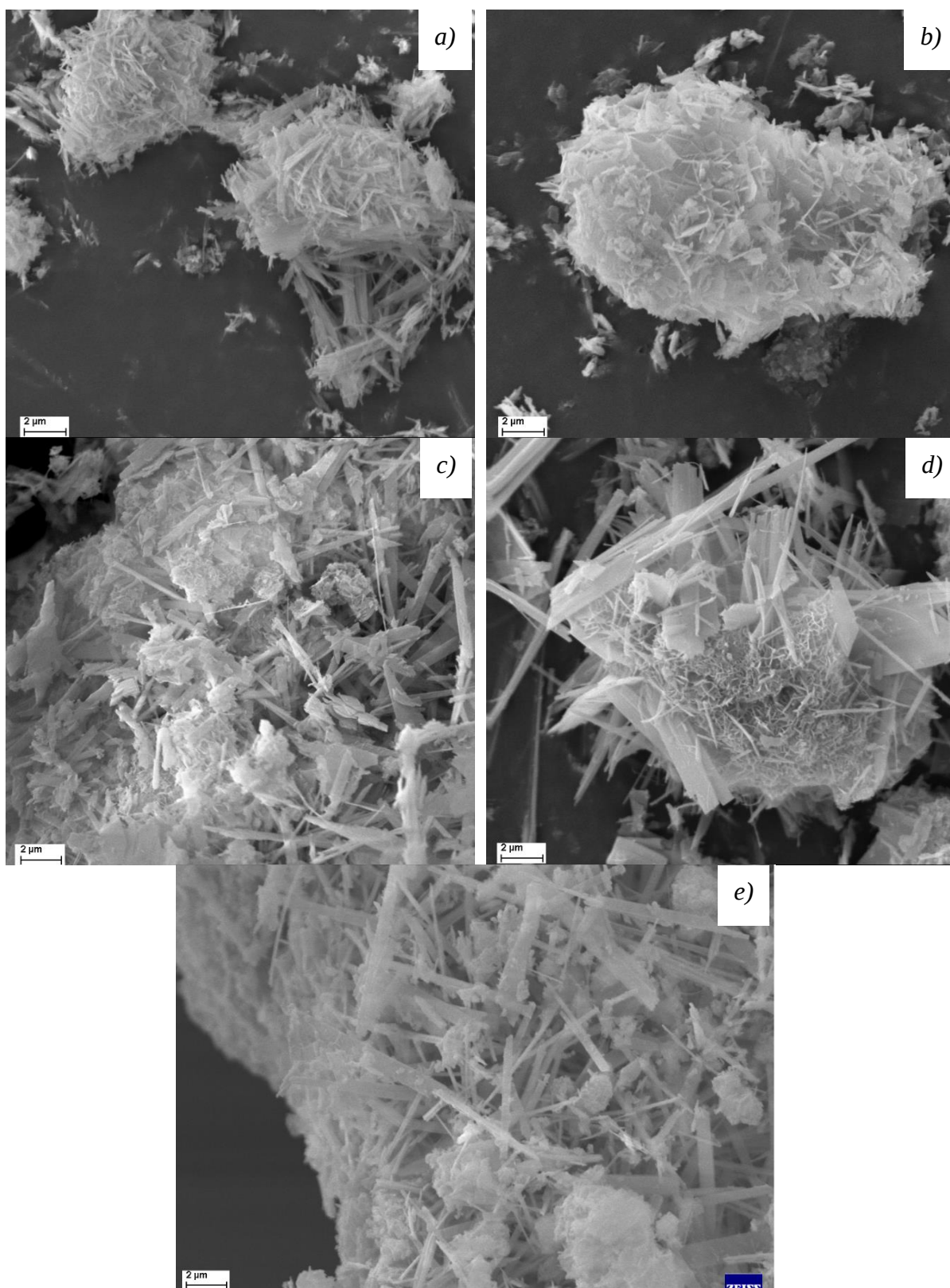
Morfologie vybraných vzorků

K posouzení vlivu použitého křemičitého zdroje na morfologii připravených vzorků byly vybrány vzorky po 3 dnech reakce s ideálním v/p poměrem, přičemž jejich SEM snímky jsou prezentovány na obrázku 82. Jak již bylo zmíněno v předchozí kapitole, hlavní krystalickou fází je ve všech vzorcích 11 Å tobermorit. Ze SEM snímků je patrné, že morfologie 11 Å tobermoritu se výrazně liší v závislosti na použitém křemičitém zdroji.

U obou krystalických zdrojů je morfologie 11 Å tobermoritu porovnatelná, přítomné aglomeráty jsou tvořeny destičkovitými až lístkovitými krystaly o velikosti nepřesahující 4 μm. Větší a více vyvinuté krystaly vznikly ve vzorku S1_2 ml/g. Vyšší krystalinitu vzorku s využitím hrubozrnějšího křemene s menším specifickým měrným povrchem popisují i další [128; 162; 163]. V systému s použitím křemene vzniká C–S–H fáze pravděpodobně na povrchu křemene, přičemž s narůstajícím specifickým měrným povrchem narůstá i počet nukleačních center [128]. Díky tomu poté vzniká větší množství menších krystalů 11 Å tobermoritu.

U vzorku připraveného z mikrosiliky GD jsou patrné destičkovité krystaly 11 Å tobermoritu a pravděpodobně i clinotobermoritu v délce do 5 μm a šířce nepřesahující 0,5 μm. Mezi jednotlivými vyvinutými krystaly lze pozorovat i nedokonale krystalicky vyvinutou C–S–H fázi ve formě nanometrických krystalů lístkovitého tvaru. Přítomnost této fáze je patrná i ve vzorku připraveného z SiOOH prekurzoru. Při použití amorfních křemičitých zdrojů tedy vzniká i po 3 dnech stabilní nedokonale krystalicky uspořádaná C–S–H fáze, ze které velmi pomalu vznikají krystalické vápenaté hydrosilikáty. Ve vzorku připraveného z SiOOH prekurzoru jsou dále přítomné destičkovité krystaly v maximální šířce 4 μm. Jak již bylo zmíněno dříve, přechod od jehlicovitého k výrazně destičkovitému tvaru krystalů 11 Å tobermoritu je spojen s klesající hodnotou C/S poměru v reakčním systému.

Vzorek připravený z CaSiOOH prekurzoru obsahuje na první pohled větší množství dobře rozlišitelných destičkovitých krystalů nepřesahující 10 μm s šířkou do 1 μm. Na první pohled je zřejmé, že krystalinita vzorku je v porovnání s vzorky připravenými z dalších amorfních křemičitých zdrojů výrazně vyšší. Přítomnost vápníku přímo ve struktuře prekurzoru pravděpodobně usnadňuje proces krystalizace 11 Å tobermoritu a gyrolitu. I po 3 dnech reakce je však patrná přítomnost nedokonale krystalicky uspořádané C–S–H fáze související s použitím amorfního křemičitého zdroje.



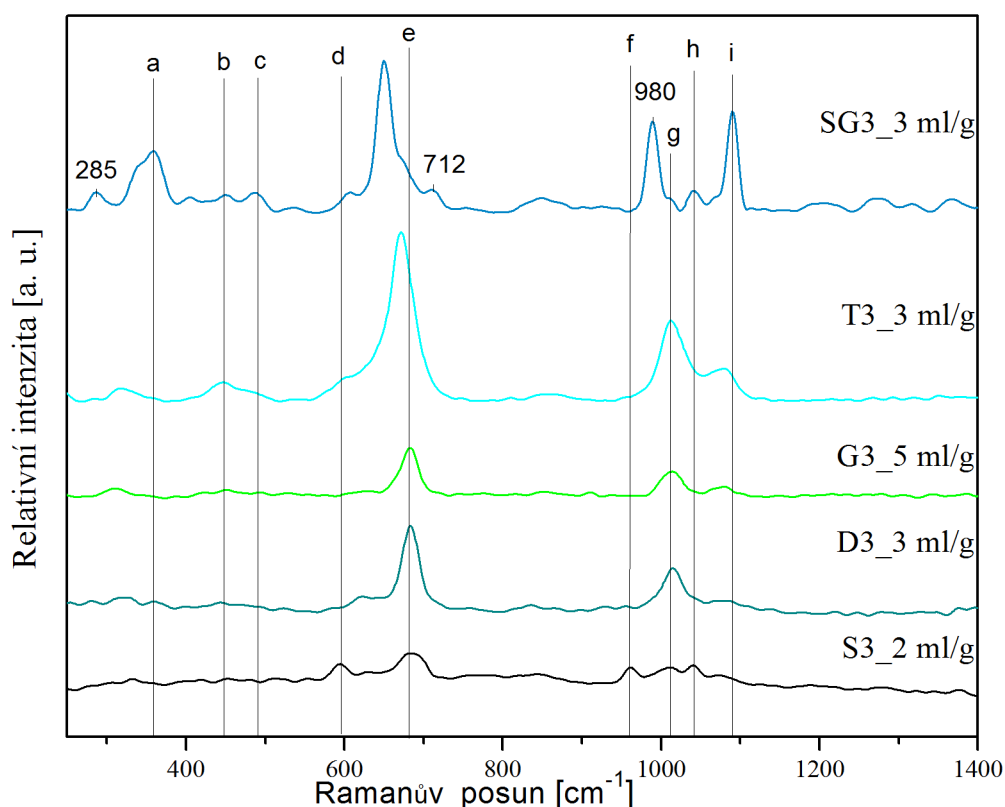
Obrázek 82

SEM snímek vybraných vzorků připravených po 3 dnech hydrotermální reakce, zvětšení 10 000 x, a) S3_2 ml/g, b) D3_3 ml/g, c) G3_5 ml/g, d) T3_3 ml/g a e) SG3_3 ml/g

Uspořádání křemičitanových tetraedrů ve struktuře připraveného tobermoritu

Je zjevné, že fázové složení připraveného produktu závisí primárně na použitém křemičitém zdroji. Pomocí Ramanovi spektroskopie jsme schopni poměrně přesně charakterizovat strukturu připravených C–S–H fází, a to jak krystalických, tak i semikrystalických, jejichž přítomnost ve vzorcích po 3 dnech je při použití především amorfních křemičitých zdrojů pravděpodobná. Jak již bylo zmíněno v experimentální části této práce, stejně jako u MAS-NMR lze pomocí Ramanovi spektroskopie rozeznat typ křemičitanových tetraedrů přítomných ve vzorku a vyvodit tak závěry ohledně míry polymerace křemičitého řetězce. Míra polymerace křemičitého tetraedru je vyjadřována symbolem Q^n , kdy n odpovídá počtu vázaných atomů kyslíku v křemičitanovém tetraedru. V tom případě označení Q^0 odpovídá izolovanému monomeru, Q^1 dimeru nebo konci řetězce, Q^2 tetraedru vázanému uprostřed řetězce, Q^3 tetraedru spojujícímu řetězce vytvářející vrstvy a Q^4 tetraedru v 3D síti. Kirkpatrick a kol. [184] uvádí, že rozlišitelnost jednodlitých vibračních pásů v Ramanově spektru u tobermoritu a C–S–H fází závisí na krystalinitě vzorku, kdy čím je vzorek více krystalický, tím lze jednotlivé pásy lépe rozlišit. Také uvádí vysokou citlivost k přítomnosti valenční vibrace C–O skupiny karbonatačních produktů mnohdy přítomných ve velmi malých množstvích nedetekovatelných XRD či TG–DTA analýzami.

Porovnání vibračních spekter naměřených pomocí Ramanovi spektroskopie u vybraných vzorků sledujících vliv použitého křemičitého zdroje na strukturu připravených vzorků jsou zobrazeny na obrázku 83. V rozmezí frekvencí $250\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ lze pozorovat řadu více či méně výrazných pásů, přičemž popis těch nejdůležitějších je uveden v tabulce 11.



Obrázek 83

Porovnání vibračních spekter vzorků po 3 dnech hydrotermální reakce, vliv křemičitého zdroje (vysvětlivky k označení jsou uvedeny v tabulce 11)

Tabulka 11

Přiřazení vibračních pásů detekovaných v Ramanových spektrech

Pás	Ramanův posun [cm ⁻¹]	Odpovídající vibrace	Zdroj
-	285	mřížkové vibrace Ca–O (kalcit)	[185]
-	<350	mřížkové vibrace Ca–O (C–S–H)	[186]
a	359	mřížková vibrace Ca–O (portlandit)	[88; 184]
b	440–450	rovinná nůžková vibrace O–Si–O, ν_2 (SiO ₄)	[88; 184; 186; 187]
c	490	symetrická nůžková vibrace SiO ₄ , ν_4 (SiO ₄)	[88; 186]
d	590–620	symetrická nůžková vibrace v Q ³ tetraedru	[184; 186]
e	650–680	symetrická nůžková vibrace v Q ² tetraedru	[88; 184; 186; 187]
-	712	rovinná nůžková vibrace CO ₃ v kalcitu, ν_4 (CO ₃)	[88]
f	960	antisymetrická valenční vibrace v Q ¹ tetraedru	[186]
-	980	rovinná deformační vibrace Si–OH	[186]
g	1010–1015	valenční vibrace v Q ² tetraedru, ν_3 (SiO ₄)	[88; 184; 186; 187]
h	1040	symetrická valenční vibrace v Q ³ tetraedru	[186]
i	1080–1090	symetrická valenční vibrace C–O skupiny v kalcitu, ν_1 (CO ₃)	[88; 185; 186]
-	1040–1200	vibrace hydroxylovaných tetraedrů, Si–OH	[154; 186]

Pásky v oblasti frekvencí 250–400 cm⁻¹ odpovídají mřížkovým vibracím Ca–O vrstvy, přičemž v okolí 320 cm⁻¹ se jedná o vrstvu přítomnou v 11 Å tobermoritu [184]. U vzorku SG3_3ml/g lze pozorovat další dva výrazné pásky indikující přítomnost portlanditu a kalcitu. Při vyšších frekvencích je v rozmezí 590–620 cm⁻¹ patrný široký pás odpovídající symetrické nůžkové vibraci Si–O–Si Q³ tetraedrů odpovídající vrstevnaté struktuře 11 Å tobermoritu. Tento pás je méně zřetelný u vzorku G3_5 ml/g, což by naznačovalo buď méně uspořádanou strukturu přítomného tobermoritu či pravděpodobněji se jedná o důsledek krystalizace clinotobermoritu, u kterého je intenzita pásu při této frekvenci výrazně slabší [188].

Nejvýraznější pás ve všech vibračních spektrách je pás při 650–680 cm⁻¹ odpovídající symetrické nůžkové vibraci Si–O–Si Q² tetraedrů tvořící křemičitanový řetězec. Přítomnost tohoto pásu popisuje i řada autorů zabývajících se studiem nejen krystalických, ale i amorfních C–S–H fází (viz tabulka 11). Při pohledu na porovnání spektr na obrázku 83 je patrný výrazný posun diskutovaného pásu směrem k nižším frekvencím u vzorků připravených ze syntetizovaných prekurzorů. Black a kol. [88] uvádí spojitost tohoto posunu s C/S poměrem vzorku. Čím je C/S poměr vyšší tím se pás posouvá k vyšším frekvencím kvůli přítomnosti Q¹ tetraedrů, tedy křemičitých dimerů vznikajících při poměru C/S > 1. Díky vysoké rozpustnosti laboratorně připravených prekurzorů je C/S poměr v systému nižší než při syntéze vycházející z krystalických vstupních surovin či z mikrosiliky GD, což má za následek již dříve popsany vznik gyrolitu. Kromě posunu k vyšším frekvencím lze pozorovat i výrazné snížení intenzity pásu u vzorků připravených z krystalických zdrojů. Jelikož je intenzita tohoto signálu v Ramanově spektru ovlivňována primárně nůžkovou vibrací Si–O_{místkový} vazby, indikuje snížení intenzity menší míru polymerace křemičitanového řetězce v důsledku vyššího C/S poměru systému [88].

Zásadní pro posouzení struktury studovaných vzorků je oblast 800–1200 cm⁻¹, tedy oblast valenčních vibrací Si–O–Si. Jelikož se jednotlivé pásky v této oblasti často výrazně překrývají,

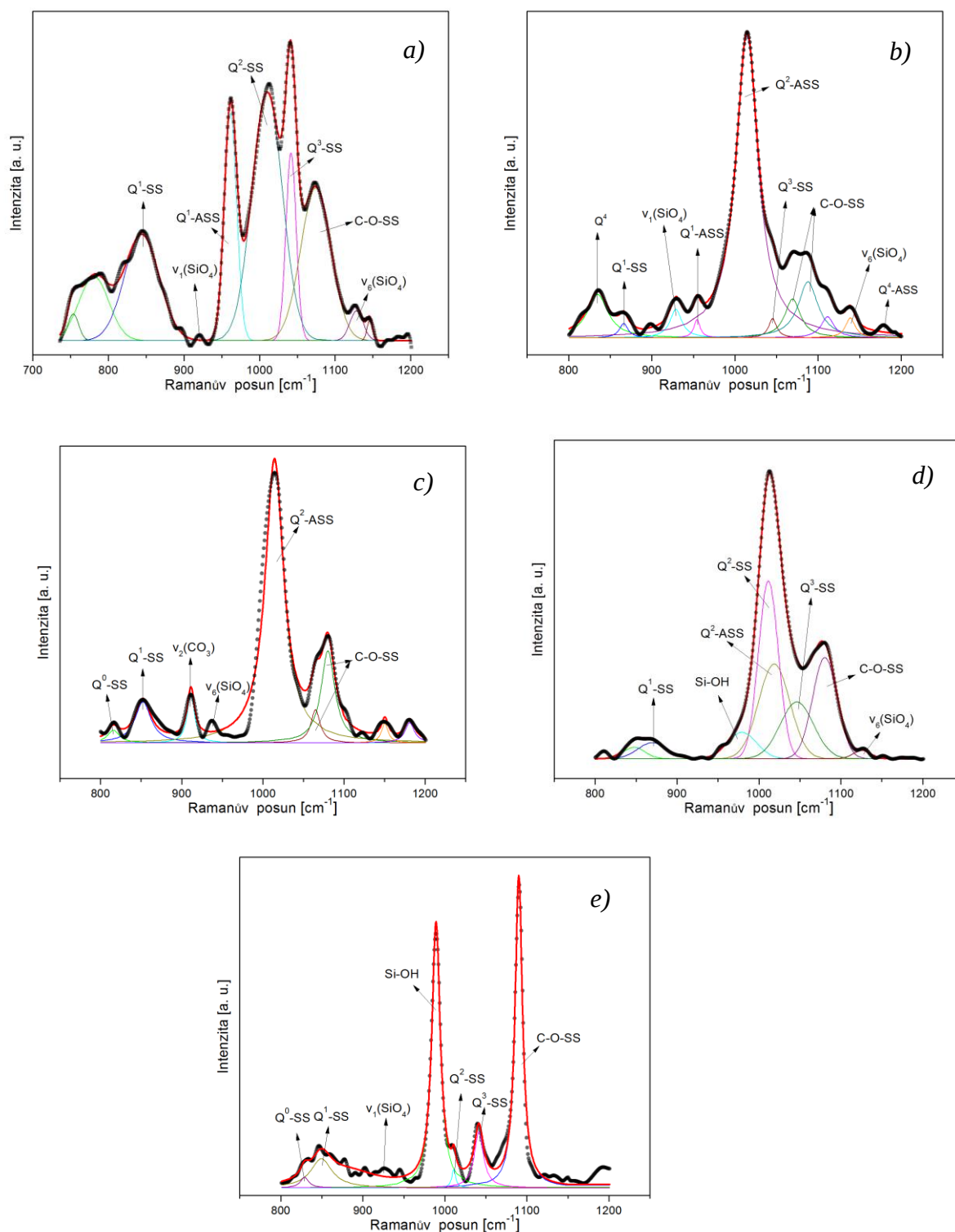
byla pro jasnější popis naměřená spektra dekonvulována na jednotlivé signály pomocí programu OriginPro, přičemž pro fitování pásů byly naměřené křivky vyhlazeny pomocí FTT filtru a tvar pásů byl fitován pomocí Lorentzovy funkce. Výsledná spektra jsou zobrazena na obrázku 84, přičemž pozice jednolitých vibračních pásů a jejich popis je souhrnně prezentován v tabulce 12. Intenzita signálu je na obrázku 84 kvůli přehlednosti u každého vzorku jiná, lze ji ale porovnat na základě porovnání celých vibračních spekter na obrázku 83.

Frekvence valenčních vibrací Si–O–Si vazeb narůstá s narůstající mírou polymerace křemičitanového řetězce; Q^4 křemičitanové struktury mají v Ramanově spektru odezvu v okolí 1160 cm^{-1} , Q^3 tetraedry $1040\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$, Q^2 řetězce při $990\text{--}1020\text{ cm}^{-1}$, Q^1 dimery při $870\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ a Q^0 monomery v okolí 820 cm^{-1} [154; 186]. Kromě zmíněných je v diskutovaném frekvenčním rozmezí pozorovatelný výrazný pás při $1070\text{--}1085\text{ cm}^{-1}$ indikující přítomnost kalcitu ve vzorku. Jak je patrné z porovnání spekter na obrázku 83 nejvíce intenzivní je pás u vzorku SG3_3 ml/g, kde byl kalcit detekován i pomocí XRD analýzy. Nejméně intenzivní je tento pás u vzorků připravených z krystalických křemičitých zdrojů, což odpovídá výsledkům XRD i TG–DTA analýzy. Karbonatace vzorku je výraznější u vzorků z amorfních zdrojů, kde lze předpokládat po 3 dnech reakce přítomnost semikrystalické C–S–H fáze, která tedy podléhá karbonataci snáze než krystalický tobermorit.

Tabulka 12

Hodnoty frekvence a přiřazení dekonvulovaných pásů detekovaných ve vibračních spektrech

Označení pásu	Ramanův posun [cm^{-1}]					Odpovídající vibrace
	S3_2 ml/g	D3_3 ml/g	G3_5 ml/g	T3_3 ml/g	SG3_3 ml/g	
Q^0 -SS	-	-	818	-	820	symetrická valenční vibrace Q^0 tetraedru
Q^4	-	830	-	-	-	translační pohyb v Si–O vazbě v Q^4 tetraedru
Q^1 -SS	850	870	855	850–870	850	symetrická valenční vibrace Q^1 tetraedru
ν_1 (SiO_4)	928	930	935	-	930	symetrická valenční vibrace silanolových skupin Si–O(H)
Q^1 -ASS	960	955	-	-	-	antisymetrická valenční vibrace Q^1 tetraedru
Si-OH	-	-	-	980	985	rovinná vibrace Si–O(H) nebo antisymetrická valenční vibrace Si–O(Ca); Q^1
Q^2 -SS	1010	-	-	1011	1011	symetrická valenční vibrace v Q^2 tetraedru
Q^2 -ASS	-	1015	1015	1017	-	antisymetrická valenční vibrace v Q^2 tetraedru
Q^3 -SS	1041	1045	-	1046	1041	symetrická valenční vibrace v Q^3 tetraedru
C–O-SS	1075	1070–1085	1065–1080	1080	1085	symetrická valenční vibrace C–O skupiny v kalcitu
ν_6 (SiO_4)	1129	1135	-	1127	-	vazebná vibrace Si–O–Si řetězce
Q^4 -ASS	-	1160	-	-	-	deformační vibrace Q^4 tetraedru



Obrázek 84

Detail vibračních spekter s dekonvolvanými pásy u vybraných vzorků a) S3_2 ml/g, b) D3_3 ml/g, c) G3_5 ml/g, d) T3_3 ml/g a e) SG3_3 ml/g (černé body reprezentují naměřená data, červená křivka je výsledkem provedeného fitu)

Z dekonvolovaných spekter je patrné, že všechny vzorky jsou složeny převážně z Q² křemičitanových řetězců odpovídajících signálu při 1010–1020 cm⁻¹. Nejnižší je intenzita u vzorku S3_2 ml/g, kde je naopak patrný dobře rozlišitelný pás při 850 cm⁻¹ odpovídající

přítomnosti Q^1 dimerů, vzniklých pravděpodobně v důsledku vyššího C/S poměru ve vzorku způsobeného nízkou rozpustností křemene s nízkým specifickým měrným povrchem. U ostatních vzorků je intenzita odpovídající valenční vibraci Q^1 dimerů výrazně nižší, ve vzorcích je pravděpodobná spíše více uspořádaná struktura skládající se právě z křemičitanových řetězců (Q^2) a dvojitých řetězců či vrstev (Q^3) charakteristických pro strukturu 11 Å tobermoritu. Nepřítomnost O^3 tetraedrů ve vzorku připraveného z mikrosiliky GD byla komentována již v předchozím odstavci. Výrazný úzký pás při 1041 cm^{-1} u vzorku ze SUKu je výsledkem valenční vibrace mezi křemičitanovými Q^3 tetraedry ve struktuře přítomného xonotlitu [189].

Nejvyšší míra polymerace je detekovaná ve vzorku D3_3 ml/g, kde jsou patrné pásy odpovídající valenční vibraci Q^4 tetraedrů (830 a 1160 cm^{-1}). Ortaboy a kol. [186] uvádí, že intenzita Q^4 -SS pásu se zvyšuje s rostoucím C/S poměrem vzorku. Tento fakt by mohl vysvětlit nepřítomnost Q^4 valenčních vibrací u vzorků z amorfních křemičitých zdrojů. Ve vzorcích G3_5 ml/g a SG3_3 ml/g je přítomen pás v okolí 820 cm^{-1} odpovídající valenční vibraci $[\text{SiO}_4]^{4-}$ monomerů (Q^0) rozpuštěných v reakčním roztoku, které nebyly začleněny do struktury C–S–H fáze a lze je tedy považovat na nezreagované vstupní produkty [186].

Výrazný vibrační pás při 980 cm^{-1} u vzorku SG3_3 ml/g odpovídá antisymetrické valenční vibraci Si–O–(H) či Si–O–(Ca) v Q^1 tetraedru [154]. Přítomnost Q^1 křemičitých dimerů neodpovídá představě dobře rozpustného křemičitého zdroje, při jehož použití je C/S poměr v systému od začátku reakce nízký a z něhož vedle tobermoritu krystalizuje gyrolit. Při 1011 cm^{-1} lze pozorovat pouze málo intenzivní pás odpovídající valenční vibraci Q^2 tetraedrů, přičemž naopak při 650 cm^{-1} byla intenzita pásu odpovídající nůžkové vibraci Q^2 tetraedrů velmi výrazná. Jelikož se ve vzorku vyskytují i tetraedry v Q^3 uspořádání indikující vznik zesíťované struktury odpovídající nízkému C/S poměru a přítomnosti gyrolitu, je přítomnost výrazného pásu Q^2 dimerů matoucí. Kirkpatrick a kol. [184] při měření krystalického jennitu přiřadili pás při 970 cm^{-1} valenční vibraci Q^2 tetraedrů. S tímto závěr však nesouhlasí Garbev a kol. [154] a Richardson a kol. [153], kteří vznik tohoto pásu připisují právě valenční vibraci v Q^1 tetraedrech. Pro vyslovení jasného závěru ohledně přítomnosti vibračního pásu při 980 cm^{-1} je potřeba další výzkum zabývající se popisem struktur produktů připravených při hydrotermálních syntézách právě pomocí Ramanovi spektroskopie.

Z výsledků Ramanovi spektroskopie je tedy zřejmé, že při použití krystalických křemičitých zdrojů vznikají vápenaté hydrosilikáty tvořené převážně křemičitanovými řetězci a dimery, které se v menší či větší míře spojují a vytváří křemičitanové sítě. Zesítnění struktury způsobené krystalizací 11 Å tobermoritu blízce souvisí se specifickým měrným povrchem a distribucí velikosti částic u použitého křemene. Při použití amorfních křemičitých zdrojů je pravděpodobnější větší míra polymerace křemičitých tetraedrů způsobená lepší rozpustností křemičitých surovin, přičemž přítomnost delších, více polymerizovaných křemičitých řetězců je pravděpodobnou příčinou pomalejší krystalizace 11 Å tobermoritu.

5.7 Dvoukroková syntéza – mechanochemická předúprava

Posledním studovaným faktorem ovlivňujících hydrotermální přípravu 11 Å tobermoritu je mechanochemická předúprava vstupních surovin. Jak již bylo uvedeno v experimentální části této práce, použité vstupní suroviny byly v prvním kroku syntézy před samotnou hydrotermální reakcí společně pomlety v kulovém planetárním mlýně. Po 4 hodinách mletí byly předupravené výchozí suroviny vysušeny a použity jak vstupní suroviny pro hydrotermální reakci. V dalších podkapitolách bude postupně popsána dvoukroková syntéza, kdy nejprve budou

charakterizovány mechanochemicky předupravené vstupní suroviny a následně budou popsány produkty připravené v hydrotermálních podmínkách.

5.7.1 První krok – mechanochemická předúprava vstupních surovin

Jako vstupní suroviny pro mechanochemickou aktivaci byly použity stejné suroviny jako při klasické jednokrokové hydrotermální reakci. Předupravené suroviny byly po mletí a následném vysušení analyzovány. Výsledky stanovení distribuce velikosti částic a specifického měrného povrchu jsou prezentovány v tabulce 13. U všech vstupních surovin došlo k očekávanému zmenšení velikosti částic vlivem mletí, přičemž u všech mechanochemicky předupravených vstupních surovin se hodnota d_{50} výrazně neliší a pohybuje se v rozmezí 2–5 μm . Současně se zmenšením velikosti částic narostl u většiny předupravených vstupních surovin i specifický měrný povrch.

Jiný trend lze pozorovat pouze u vstupních surovin připravených z mikrosiliky GD a CaSiOOH prekurzoru. Jelikož má srážená mikrosilika GD vysoký specifický měrný povrch, došlo pravděpodobně při mletí k aglomeraci částic mikrosiliky, popřípadě je snížení hodnoty specifického měrného povrchu způsobené vznikem nových fází. Oproti tomu CaSiOOH prekurzor obsahoval před mletím velké částice ($d_{50} = 216,1 \mu\text{m}$), ale měl vysoký specifický měrný povrch ($S_{\text{BET}} = 51,4 \text{ m}^2/\text{g}$). Mletím došlo k rozrušení struktury prekurzoru, přičemž surovina M_CaSiOOH je tvořena menšími částicemi, současně ale došlo ke zmenšení specifického měrného povrchu. Zcela odlišnou strukturu mechanochemicky předupraveného CaSiOOH prekurzoru lze pozorovat na obrázku 85 e). M_CaSiOOH je tvořen částicemi do 5 μm spojenými do větších aglomerátů. Povrch částic je pravděpodobně pokryt vrstvou nově vzniklého amorfního či semikrystalického produktu (viz obrázek 85 f).

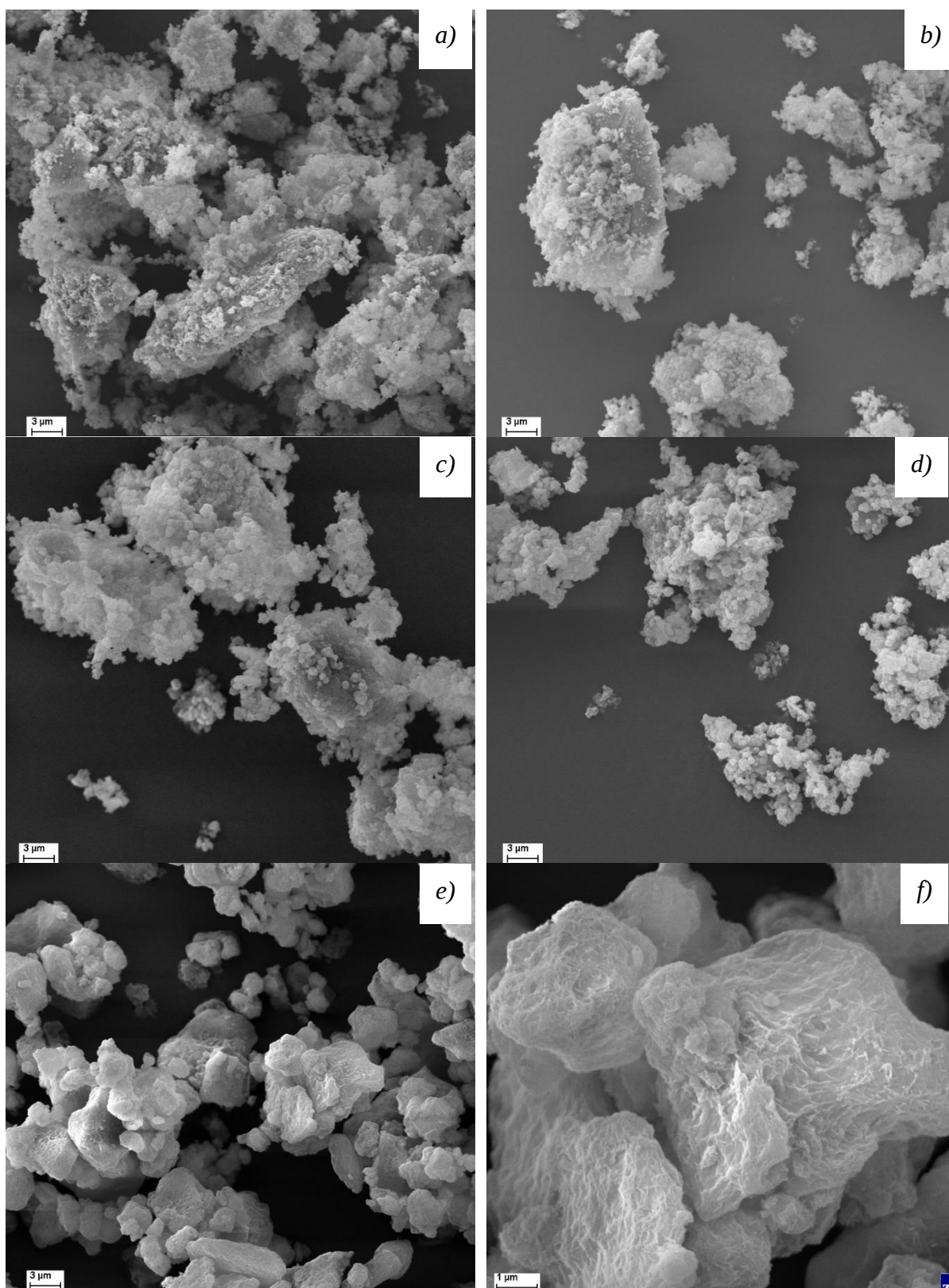
Tabulka 13

Velikost částic a specifický měrný povrch mechanochemicky předupravených surovin

Surovina	M_SUK	M_Dorsilit	M_GD	M_SiOOH	M_CaSiOOH
$S_{\text{BET}} [\text{m}^2/\text{g}]$	14,1	75,9	14,2	25,2	40,0
$d_{50} [\mu\text{m}]$	2,7	2,6	2,9	2,3	4,6
$d_{90} [\mu\text{m}]$	9,0	9,8	9,1	7,0	9,6

Při pohledu na SEM snímky mechanochemicky předupravených vstupních surovin připravených z krystalických křemičitých zdrojů (obrázek 85 a, b) lze pozorovat částice křemene o velikosti nepřesahující 10 μm pokryté drobnými částicemi namletého křemene, popřípadě přítomného portlanditu či kalcitu. U vzorku M_GD jsou patrné aglomeráty tvořené nanometrickými částicemi nepravidelných rozměrů. Stejnou morfologii lze pozorovat i u mechanochemicky předupraveného vzorku připraveného z dalšího amorfního křemičitého zdroje, tedy u M_SiOOH. Na rozdíl od SiOOH prekurzoru, kde byly přítomné aglomeráty tvořeny kulovitými částicemi nanometrických rozměrů, jsou po mechanochemické aktivaci aglomeráty tvořeny částečně spojenými částicemi nepravidelného tvaru (viz Příloha 2). Stejnou morfologii jako u vzorků M_GD a M_SiOOH pozorovali i Saito a kol. [148], kteří prováděli mechanochemickou aktivaci CaO a silikagelu ($C/S = 0,8$) s $v/p = 4$ po dobu 3 hodin.

Při mechanochemické aktivaci krystalických křemičitých zdrojů nelze na základě SEM analýzy pozorovat přítomnost jakékoli nově vzniklé amorfní či semikrystalické fáze, při mletí došlo pouze ke zmenšení velikosti částic a zvětšení specifického měrného povrchu. Naproti tomu u mechanochemicky aktivovaných amorfních křemičitých zdrojů je patrná přítomnost vrstvy nových produktů vznikající na povrchu křemičitých zdrojů.



Obrázek 85

SEM snímek mechanochemicky předupravených surovin, zvětšení 5 000 x: a) M_SUK, b) M_Dorsilit, c) M_GD, d) M_SiOOH, e) M_CaSiOOH a f) M_CaSiOOH zvětšení 20 000 x

Míra zreagování vstupních surovin (SiO_2 a CaO) při mechanochemické aktivaci byla dále sledována pomocí XRD a TG-DTA analýz. Porovnání naměřených difraktogramů je z důvodu větší přehlednosti rozděleno na 2 grafy, přičemž první (obrázek 86 a) zobrazuje naměřené

difraktogramy mechanochemicky předupravených vstupních surovin připravených z krystalických křemičitých zdrojů. Na obrázku 86 b) je zobrazeno porovnání naměřených difraktogramů mechanochemicky předupravených vstupních surovin vycházejících z amorfních křemičitých zdrojů.

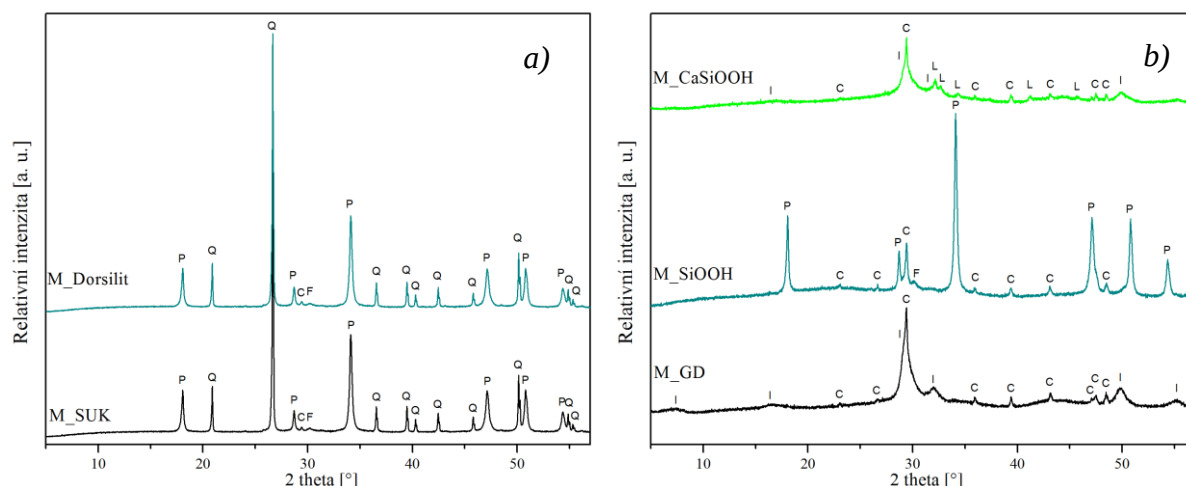
Po mechanochemické předúpravě jsou hlavními fázemi ve vzorcích M_SUK a M_Dorsilit křemen a portlandit, který vznikl hydratací CaO. Vedle těchto dvou hlavních krystalických fází je ve vzorku přítomen kalcit, který vznikl pravděpodobně při procesu sušení reakcí přítomného portlanditu se vzdušným CO₂. Vedle zmíněných nezreagovaných vstupních surovin je v obou vzorcích identifikován široký pík v okolí 30° 2θ, který naznačuje přítomnost amorfni nestechiometrické C–S–H fáze, která vznikla jako produkt reakce mezi křemenem a portlanditem. Přítomnost širokého píku v rozmezí 30–32° 2θ indikující přítomnost amorfni C–S–H fáze popisují také Sasaki a kol. [190], kteří při mechanochemické syntéze vycházeli z CaO a amorfniho SiO₂ s C/S poměrem rovným 2. Je tedy pravděpodobné, že při mechanochemické aktivaci dochází ke zvýšení rozpustnosti přítomného křemene a vzniku amorfni C–S–H fáze, jejíž C/S poměr je díky nízké rozpustnosti křemene pravděpodobně vyšší než je cílená hodnota 0,83.

Při použití amorfních křemičitých zdrojů jako výchozích surovin pro mechanochemickou aktivaci (M_GD a M_CaSiOOH) je hlavní krystalickou fází dle XRD analýzy kalcit. Jedná se stejně jako u předchozích vzorků pravděpodobně o karbonatovaný portlandit či nelze vyloučit možnou karbonataci přítomné amorfni či semikrystalické C–S–H fáze, jejíž přítomnost byla pozorována na SEM snímcích. Vedle kalcitu je ve vzorku přítomna nedokonale krystalická C–S–H (I) fáze. Jedná se o produkt reakce mezi portlanditem a dobře rozpustným amorfni křemičitým zdrojem, jehož vznik je podpořen mletím surovin. Přítomnost C–S–H (I), tedy fáze strukturně podobné tobermoritu, pozorovala při mechanochemické reakci CaO s amorfni SiO₂ v přítomnosti vody řada autorů [148; 149; 150; 164]. Přítomnost širokého píku v okolí 7° 2θ ve vzorku M_GD naznačuje přítomnost 3D uspořádání struktury přítomné C–S–H (I) fáze [164]. Použití mikrosiliky GD s vysokým specifickým měrným povrchem jako křemičitou surovinu pro mechanochemickou aktivaci má urychlující efekt na tvorbu C–S–H (I) fáze.

Na rozdíl od ostatních vzorků připravených z amorfních křemičitých zdrojů obsahuje vzorek M_SiOOH výrazné množství nejen portlanditu, ale i produktu karbonatace portlanditu, kalcitu. Vedle těchto dvou fází je ve vzorku také přítomna podobně jako ve vzorcích M_SUK a M_Dorsilit nestechiometrická amorfni či semikrystalická C–S–H fáze. Přítomnost portlanditu po 4 hodinách mechanochemické reakce mezi CaO a amorfni SiO₂ je v nesouladu s výsledky publikovanými v literatuře. Nepřítomnost portlanditu již po 10 minutách mechanochemické reakce mezi portlanditem a SiO₂·0,5H₂O popisují Kosova a kol. [191]. Saito a kol. [148] pozorovali výrazné snížení množství portlanditu při použití silikagelu již po 1,5 hodině mechanochemické reakce, přičemž po 3 hodinách již přítomnost portlanditu nebyla detekována. Portlandit po 3 hodinách mechanochemické reakce byl přítomen pouze ve vzorcích s C/S poměrem vyšším jak 1,5. Tento fakt potvrzují i Rodriguez a kol. [164], kteří však vzorky mleli po dobu 24 hodin.

Důvod menší reaktivity amorfniho SiOOH prekurzoru při mechanochemické aktivaci je nejasný. Je pravděpodobné, že na reaktivitu vstupních surovin při mechanochemické aktivaci má vliv specifický měrný povrch, který je u SiOOH prekurzoru v porovnání s ostatními amorfni křemičitými zdroji výrazně nižší. Nižší specifický měrný povrch tedy pravděpodobně snižuje reaktivitu amorfniho křemičitého zdroje při mechanochemické reakci.

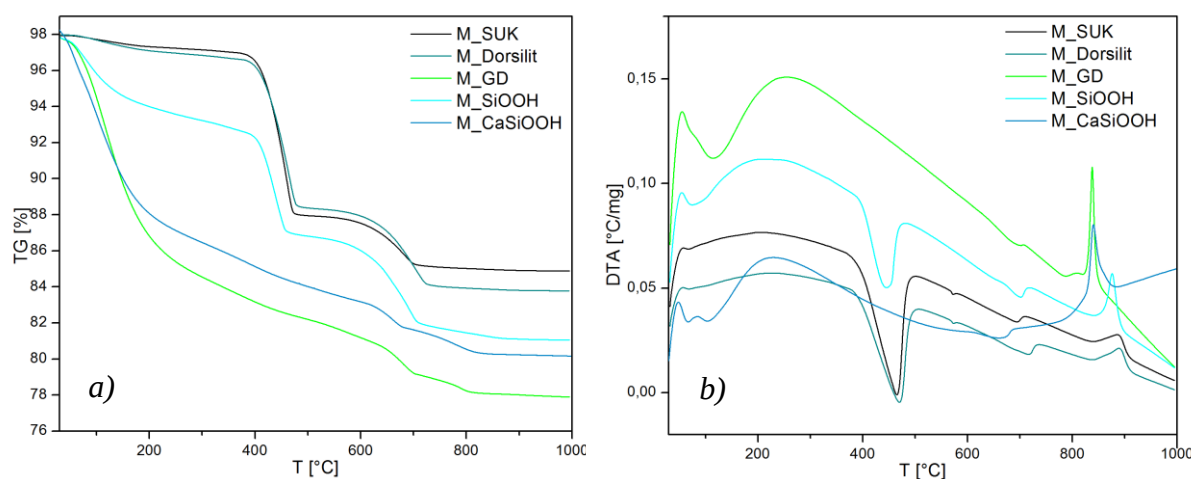
Pro potvrzení tohoto faktu je třeba další výzkum zabývající se studiem vývoje fázového složení vzorku po mechanochemické reakci při různých délkách mechanochemické aktivace.



Obrázek 86

Porovnání difraktogramů mechanochemicky předupravených vstupních surovin a) krystalické, b) amorfni, (Q-křemen, C-kalcit, P-portlandit, F-C-S-H fáze, I-C-S-H(I))

Jelikož při mechanochemické aktivaci vznikají amorfni či semikrystalické produkty je z hlediska zhodnocení reaktivity vstupních surovin XRD analýza nedostačující. Z tohoto důvodu byly mechanochemicky předupravené vstupní suroviny analyzovány pomocí TG-DTA analýzy, přičemž výsledky jsou zobrazeny na obrázku 87. Z porovnání velikosti hmotnostního úbytku v rozmezí 50–250 °C odpovídající dehydroxylaci C-S-H fází je patrné, že nejreaktivnější vstupní surovinou pro mechanochemickou aktivaci je mikrosilika GD. Podobný hmotnostní úbytek na TG křivce lze pozorovat i u vzorku M_CaSiOOH. U obou vzorků lze na TG křivce pozorovat již jen úbytek při 600–700 °C charakteristický pro rozklad kalcitu. Portlandit tedy ve vzorcích není přítomen, což potvrzuje výsledky z XRD analýzy.



Obrázek 87

Výsledky TG-DTA analýzy u mechanochemicky předupravených vstupních surovin, a) TG křivka, b) DTA křivka

U vzorku M_SiOOH lze pozorovat hmotnostní úbytek při 50–250 °C, indikující přítomnost C-S-H fáze v menším množství než u již zmíněných surovin z amorfniých křemičitých zdrojů. Jelikož větší množství C-S-H fáze nebylo detekováno pomocí XRD analýzy, jedná

se pravděpodobně o amorfni či semikrystalický produkt. Větší část vzorku je však tvořena portlanditem a kalcitem k jehož rozkladu dochází postupně od 530 °C až do 730 °C. Nízká teplota počátku rozkladu kalcitu je pravděpodobně zapříčiněna jeho amorfni či semikrystalickou podstatou [174]. U obou vzorků připravených z krystalických křemičitých surovin je míra reaktivity vzhledem k vytvoření C–S–H fáze nízká, hmotnostní úbytek při 50–250 °C je nepatrný.

Množství jednotlivých fází obsažené ve všech vzorcích stanovené z TG křivek je prezentováno v tabulce 14. Všechny popsane hmotnostní úbytky jsou doprovázené endotermními efekty na DTA křivce. Při teplotách vyšších jak 800 °C lze pozorovat exotermní pík odpovídající přeměně C–S–H fáze na β -wollastonit. Jak již bylo uvedeno dříve teplota přeměny je ovlivněna především C/S poměrem přítomné C–S–H fáze [164]. Je tedy pravděpodobné, že za zvýšení teploty přeměny u vzorků připravených z krystalických křemičitých zdrojů může vysoký C/S poměr přítomné C–S–H fáze způsobený nízkou reaktivitou těchto zdrojů při mechanochemické aktivaci.

Tabulka 14

Množství jednotlivých fází určené z naměřených TG křivek u mechanochemicky předupravených vstupních surovin, T_{wol} odečtená z DTA křivek

Suroviny	Množství fáze ve vzorku [hm. %]			C/S poměr	T_{wol} [°C]
	50–250 °C	350–480 °C	530–730 °C		
	C–S–H	Portlandit	Kalcit		
M_SUK	0,7	37,0	6,3	0,76	886
M_Dorsilit	1,0	33,9	9,5	0,72	889
M_GD	12,2	-	4,5*	0,77	838
M_SiOOH	4,0	24,5	10,9	0,70	876
M_CaSiOOH	10,1	-	3,4*	0,79	840

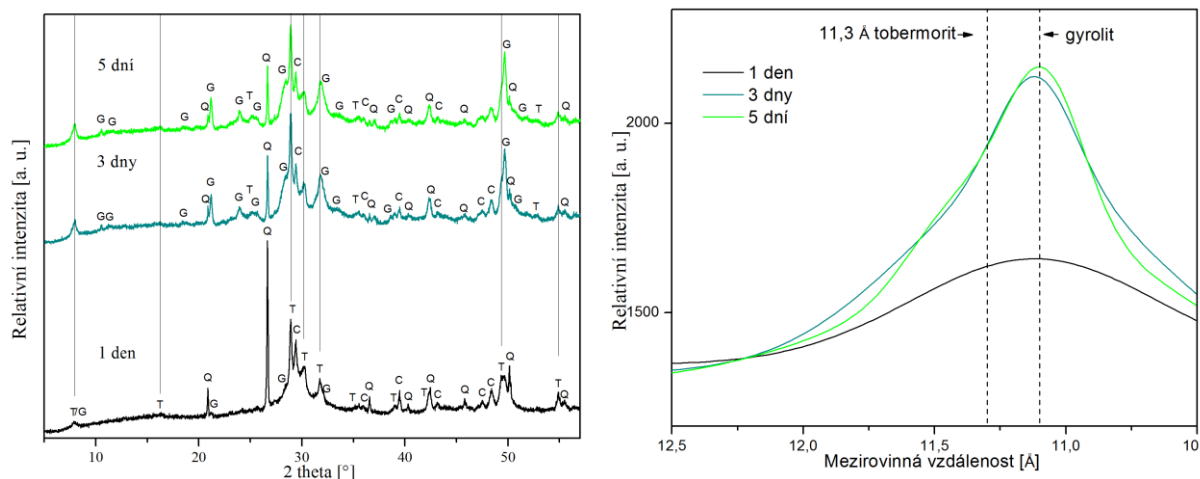
*hmotnostní úbytek odpovídající rozkladu kalcitu při 600–700 °C

Jelikož se nepodařilo dostatečně předejít karbonataci mechanochemicky aktivovaných vstupních surovin, byl přepočítán aktivní C/S poměr před druhým hydrotermálním krokem syntézy. Aktivní C/S poměr předupravených vstupních surovin byl vypočten na základě výsledků z termogravimetrické analýzy, dle článku [174].

Ze znalosti výchozího C/S poměru (0,83) bylo odečteno množství kalcitu stanovené na základě hmotnostního úbytku na TG křivce v rozmezí 530–730 °C, u vzorků M_GD a M_CaSiOOH v rozmezí 600–700 °C. Výsledné hodnoty aktivního C/S poměru jsou prezentovány v tabulce 14. Je patrné, že díky karbonataci části přítomného portlanditu či C–S–H fáze došlo ke snížení aktivního C/S poměru oproti původnímu. Nejnížší C/S poměr je ve vzorku M_SiOOH a má hodnotu 0,7. Lze předpokládat, že snížení aktivního C/S poměru bude pravděpodobně ovlivňovat fázové složení po hydrotermálním kroku syntézy.

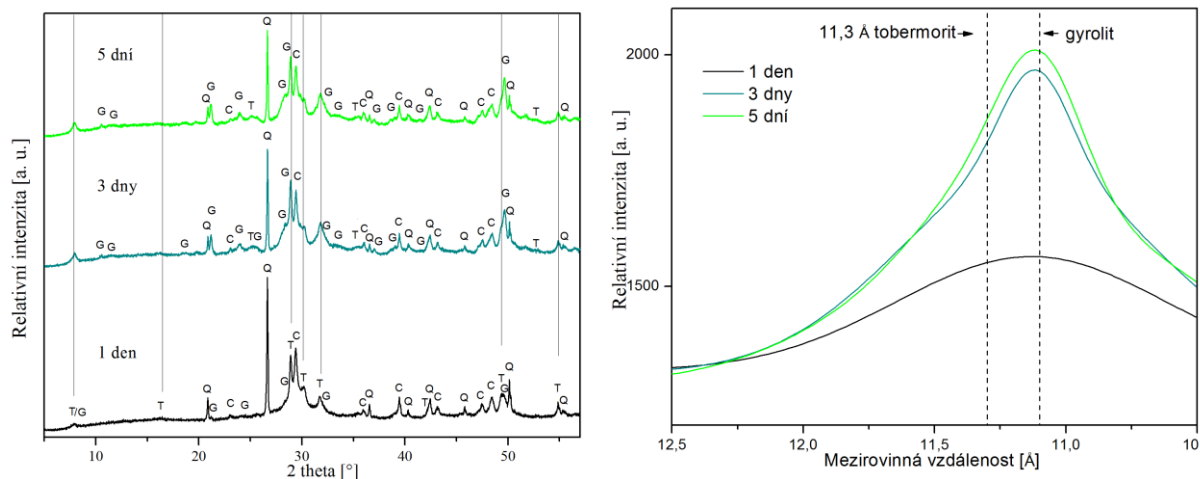
5.7.2 Druhý krok – hydrotermální syntéza

Pro druhý hydrotermální krok dvoukrokové syntézy byly použity vysušené mechanochemicky předupravené vstupní suroviny popsané v předchozí kapitole. K suché navážce bylo přidáno množství vody odpovídající ideálnímu v/p poměru pro daný křemičitý zdroj. Pro vzorky připravené ze SUKu to tedy bylo 2 ml/g, z Dorsilitu 3 ml/g, z mikrosiliky GD 5 ml/g, z SiOOH prekurzoru 3 ml/g a z CaSiOOH prekurzoru 3 ml/g. Vzorky byly následně autoklávovány při 180 °C po dobu 1, 3 a 5 dnů. Délky reakce byly zvoleny stejně jako u klasické jednokrokové hydrotermální syntézy, a to z důvodu porovnání výsledků dosažených při obou rozdílných postupech.



Obrázek 88

Porovnání difraktogramů a detail v okolí charakteristického píku 11 Å tobermoritu vzorků připravených z M_SUK s v/p = 2 ml/g, vliv délky reakce (1–5 dnů), (Q-křemen, C-kalcit, T-tobermorit, G-gyrolit)



Obrázek 89

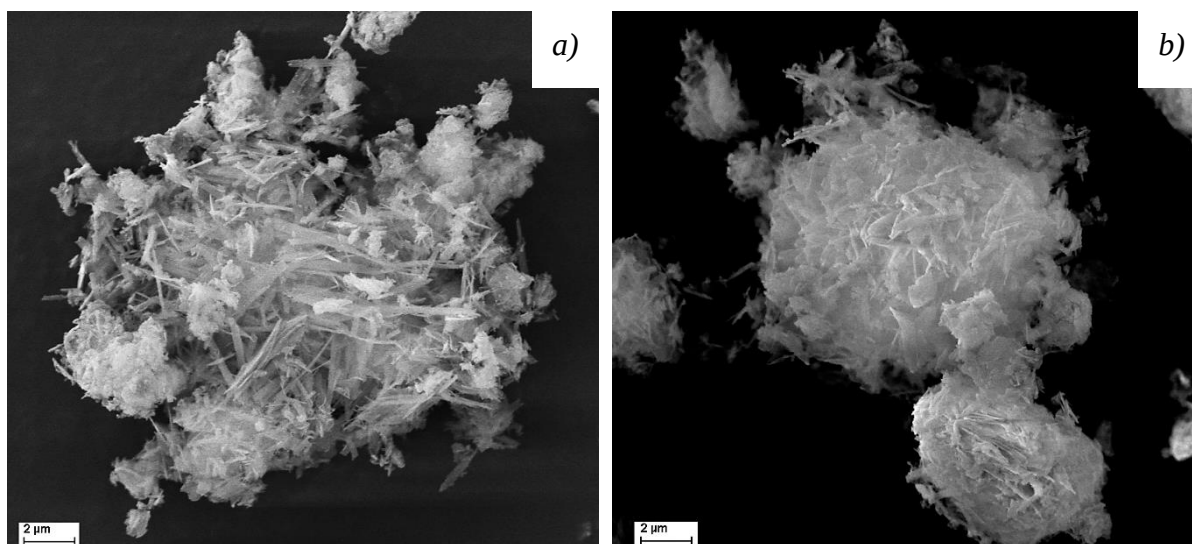
Porovnání difraktogramů a detailu v okolí charakteristického píku 11 Å tobermoritu vzorků připravených z M_Dorsilit s v/p = 3 ml/g, vliv délky reakce (1–5 dnů), (Q-křemen, C-kalcit, T-tobermorit, G-gyrolit)

Fázové složení vzorků po hydrotermálním kroku bylo sledováno pomocí XRD analýzy. Porovnání difraktogramů a detail v okolí charakteristického píku 11 Å tobermoritu vzorků připravených z M_SUK je zobrazeno na obrázku 88. Po 1 dni hydrotermální reakce ve vzorku

není přítomný portlandit, který zreagoval s přítomným křemenem na 11 Å tobermorit a gyrolit. Kromě zmíněných vápenatých hydrosilikátů jsou ve vzorku detekovány nezreagovaný křemen a kalcit, jehož množství se oproti mechanochemicky předupravenému vzorku M_SUK znatelně zvýšilo. Jedná se pravděpodobně o produkt karbonatace jak nezreagovaného portlanditu, tak i semikrystalické C–S–H fáze, jejíž přítomnost je ve vzorku po 1 dni více než pravděpodobná.

Prodloužením doby hydrotermální reakce na 3 dny se množství krystalických vápenatých hydrosilikátů výrazně zvyšuje, současně klesá i množství křemene. Dalším prodloužením reakce již k žádným změnám nedochází, vzorky po 3 a 5 dnech mají porovnatelné fázové složení. Na základě naměřených difraktogramů nelze díky překryvu charakteristických difrakcí 11 Å tobermoritu a gyrolitu při vysokých hodnotách mezivrstevné vzdálenosti, jednoznačně rozlišit intenzitu piků odpovídajících jmenovaným fázím. Z posunu difrakčního maxima v okolí $7,8^\circ 2\theta$ k nižším mezivrstevným vzdálenostem lze soudit, že hlavní fází je spíše gyrolit. Velice podobné jsou výsledky u vzorků připravených z M_Dorsilit (viz obrázek 89). I u těchto vzorků vzniká směs 11 Å tobermoritu a gyrolitu, přičemž gyrolit je zastoupen ve větší míře. Jelikož došlo při mechanochemické předúpravě ke zmenšení velikosti částic, mají oba krystalické křemičité zdroje porovnatelné vlastnosti, a tudíž lze očekávat i podobnou reaktivitu. Rozdílný je však jejich specifický měrný povrch, který má vzorek M_Dorsilit více jak 5x větší. Specifický měrný povrch vstupních surovin po mechanochemické aktivaci tedy nemá prokazatelný vliv na fázové složení vzorků po hydrotermální reakci, má ale výrazný vliv na morfologii připravených vápenatých hydrosilikátů.

SEM snímky vzorků po 3 dnech hydrotermální reakce jsou zobrazeny na obrázku 90. Na obou snímcích lze pozorovat destičkovité krystaly odpovídající morfologii 11 Å tobermoritu v systému s nižším C/S poměrem a morfologii gyrolitu. Destičkovité krystaly jsou lépe vyvinuté u vzorku MS3_2 ml/g, u vzorku připraveného z M_Dorsilit lze pozorovat spíše menší hůře rozlišitelné krystaly. Díky vyššímu specifickému měrnému povrchu vzorku M_Dorsilit vzniká větší množství nukleačních center na povrchu křemene, tudíž vzniká větší počet menších krystalů. Stejný trend byl pozorován i u vzorků připravených klasickou hydrotermální syntézou.

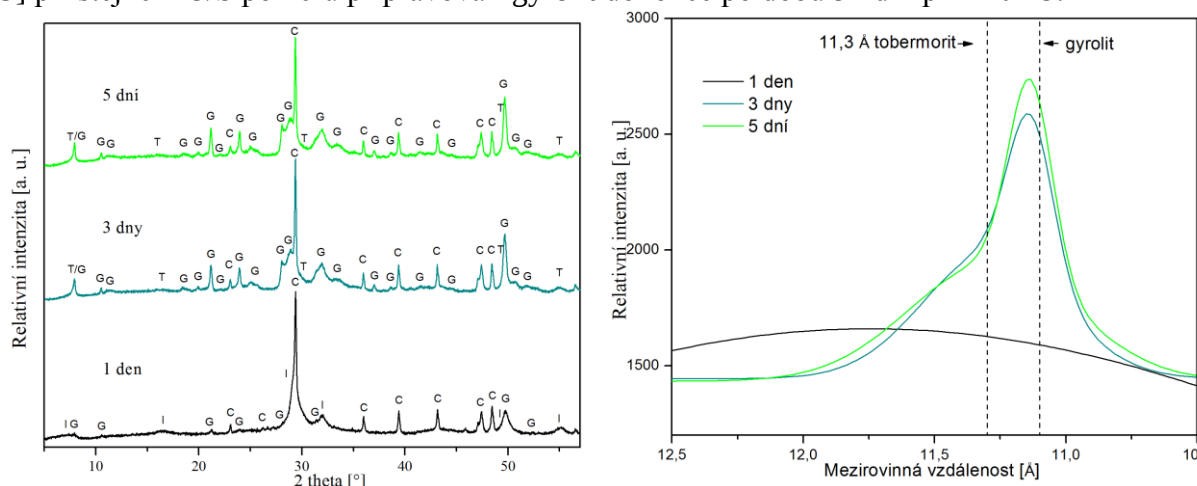


Obrázek 90

SEM snímek vzorků připravených z mechanochemicky předupravených vstupních surovin z krystalických křemičitých zdrojů po 3 dnech hydrotermální reakce, zvětšení 10 000 x, a) MS3_2 ml/g, b) MD3_3 ml/g

Zajímavá je přítomnost gyrolitu ve vzorcích připravených z krystalických křemičitých zdrojů. Hodnota C/S poměru v předupravených vstupních surovinách, M_SUK a M_Dorsilit, byla vlivem karbonatace snížena z 0,83 na 0,76, resp. 0,72. Vznik gyrolitu však nebyl na základě výsledků z literatury očekáván. Siauciunas a kol. [39] studovali vliv krystalinity křemičitého zdroje na přípravu gyrolitu. Při použití křemene nedochází ani při C/S poměru 0,66 ke vzniku gyrolitu, vzniká pouze 11 Å tobermorit či při delších délkách reakce xonotlit. Důvodem je dle autorů nízká rozpustnost křemene, díky které je C/S poměr v systému vyšší, což podporuje vznik 11 Å tobermoritu, který na gyrolit přechází velmi pomalu, přičemž je pravděpodobnější spíše rekrystalizace na xonotlit. Tento jev popsali i Różycka a Kotwica [192]. Pro přípravu gyrolitu z krystalického křemičitého zdroje je potřeba přidat látku podporující rozpustnost křemene za hydrotermálních podmínek (např. KOH). Mechanochemickou předúpravou krystalického křemičitého zdroje tedy došlo ke zvýšení jeho rozpustnosti při hydrotermálních podmínkách, které podpořilo krystalizaci gyrolitu. Dle van Liera a kol. [193] je povrch částic křemene při mletí rozrušen a dochází k narušení strukturního uspořádání, což výrazně zvyšuje rozpustnost křemene ve vodě a v alkalických roztocích. Lze tedy předpokládat zvýšení rozpustnosti mletím upraveného křemene i při hydrotermálních podmínkách. Díky lepší rozpustnosti tedy při hydrotermální reakci dochází ke snížení C/S poměru podporující krystalizaci gyrolitu.

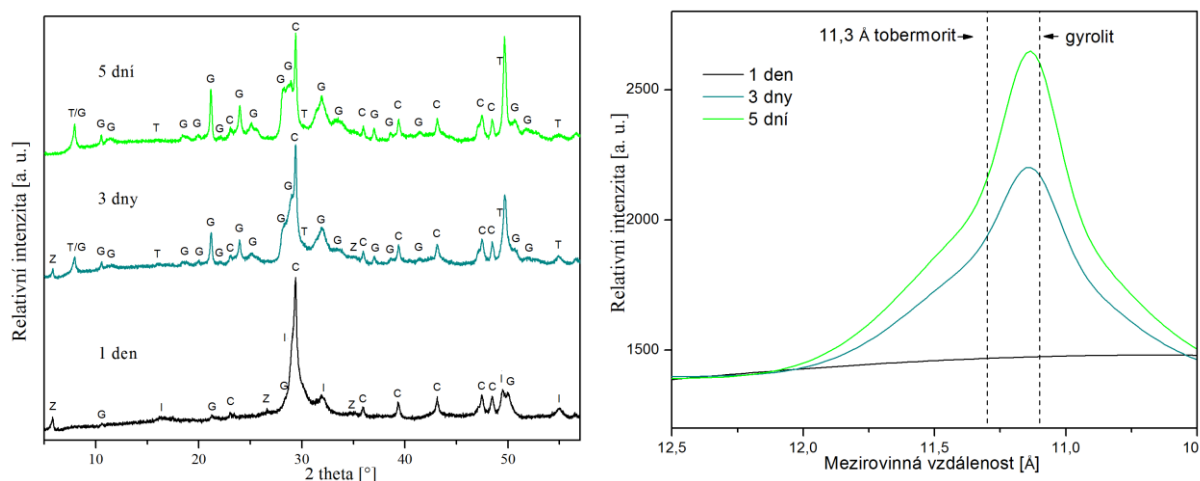
Porovnání naměřených difraktogramů vzorků připravených z M_GD je na obrázku 91. Po 1 dni hydrotermální reakce nedošlo k výrazné změně fázového složení oproti vzorku M_GD. Hlavní krystalickou fází je kalcit, v minoritním zastoupení jsou C–S–H (I) fáze a gyrolit. S narůstající délkou reakce krystalizuje z C–S–H (I) fáze gyrolit, pravděpodobně v důsledku snížení C/S poměru v M_GD vlivem karbonatace. Ve vzorcích po 3 a 5 dnech je v minoritním zastoupení i 11 Å tobermorit, jehož přítomnost se však nedá určit se stoprocentní přesností, jelikož jeho množství leží na hranici detekce XRD analýzy. Stejně jako u předchozích vzorků je fázové složení po 3 a 5 dnech hydrotermální reakce srovnatelné. Gyrolit připravili dvoustupňovou syntézou i Stumm a kol. [194]. Při syntéze vycházeli z amorfního SiO₂ a CaO s C/S poměrem 0,66, přičemž délka hydrotermálního kroku byla 4 dny při 210 °C. Black a kol. [9] při stejném C/S poměru připravovali gyrolit dokonce po dobu 32 dní při 220 °C.



Obrázek 91

Porovnání difraktogramů a detailu v okolí charakteristického píku 11 Å tobermoritu vzorků připravených z M_GD s v/p = 5 ml/g, vliv délky reakce (1–5 dnů), (C-kalcit, T-tobermorit, G-gyrolit, I-C–S–H(I))

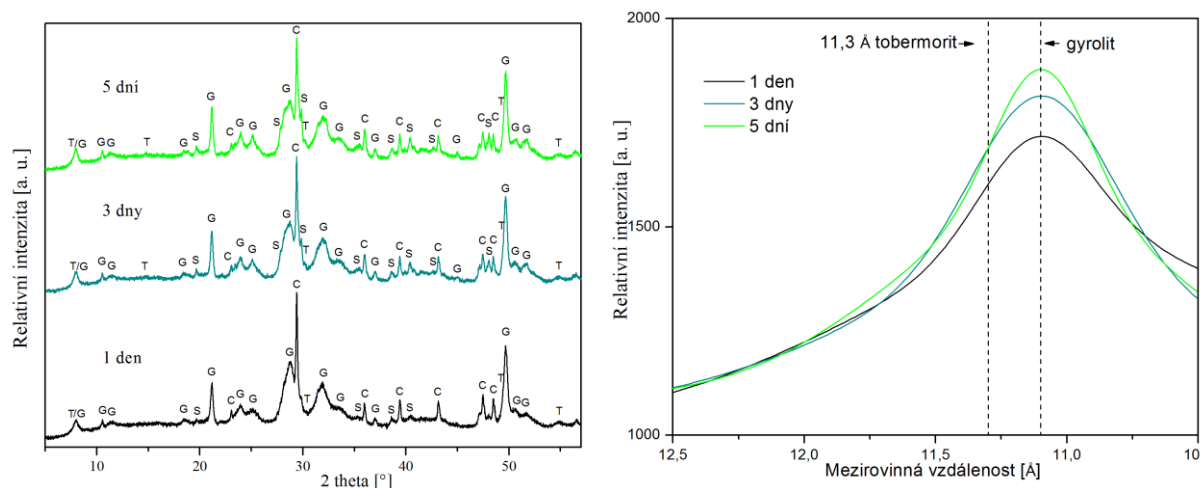
Výsledky XRD analýzy vzorků připravených z M_SiOOH jsou zobrazeny na obrázku 92. Po 1 dni hydrotermální reakce je ve vzorku přítomna nedokonale krystalicky uspořádaná C–S–H (I) fáze, která vznikla reakcí portlanditu přítomného v M_SiOOH s křemičitými ionty. Vedle této fáze byly ve vzorku detekovány gyrolit a Z–fáze. Gyrolit je stejně jako u vzorku MG1_5 ml/g přítomen v minoritním zastoupení. Z–fáze vzniká jako meziprodukt při syntéze gyrolitu v systémech s nízkým C/S poměrem. Ve vzorcích připravených z $SiOOH$ prekurzoru klasickou hydrotermální syntézou bez mechanochemické předúpravy byla tato fáze přítomná pouze po 1 dni syntézy. Ve vzorku MT3_3 ml/g ji lze detekovat i po 3 dnech reakce. Black a kol. [9] připravili čistou Z–fázi s použitím dvoukrokové syntézy s mechanochemickým krokem, přičemž C/S poměr byl 0,5, délka reakce 4 dny a teplota v autoklávu byla 170 °C. Je tedy pravděpodobné, že C/S poměr systému z M_SiOOH dosahuje nízkých hodnot podporující krystalizaci a stabilitu Z–fáze. Po 3 dnech hydrotermální reakce stejně jako u vzorků připravených z M_GD krystalizuje z C–S–H (I) fáze gyrolit ve směsi s 11 Å tobermoritem, který je i zde zastoupen v minoritním množství. Množství gyrolitu s časem reakce narůstá díky rekrytalizace Z–fáze, která je při reakci delší jak 3 dny nestabilní. Ve všech vzorcích bez ohledu na délku reakce je hlavní krystalickou fází kalcit.



Obrázek 92

Porovnání difraktogramů a detailu v okolí charakteristického píku 11 Å tobermoritu vzorků připravených z M_SiOOH s v/p = 3 ml/g, vliv délky reakce (1–5 dnů), (C–kalcit, T–tobermorit, G–gyrolit, Z–Z–fáze, I–C–S–H (I))

Naměřené difraktogramy vzorků připravených z $M_CaSiOOH$ jsou zobrazeny na obrázku 93. Při použití vzorku $M_CaSiOOH$ jako vstupní suroviny pro hydrotermální reakci je patrná rychlejší reakce směrem k vytvoření krystalických produktů. Vzorky jsou nezávisle na délce reakce tvořeny kalcitem, gyrolitem, 11 Å tobermoritem a scawtitem. Množství gyrolitu s časem reakce pomalu narůstá, přičemž však výsledná maximální intenzita píku v okolí $7,8^\circ 2\theta$ charakteristického pro gyrolit a 11 Å tobermorit je ze všech mechanochemicky předupravených vzorků nejnižší. Lze tedy předpokládat, že zbytek vzorku je tvořen amorfni či semikrystalickou C–S–H fází, která je v hydrotermálních podmínkách stabilní. Přítomnost této fáze pravděpodobně podporuje krystalizaci scawtitu, jehož přítomnost nelze vyloučit ani ve vzorcích připravených z ostatních mechanochemicky předupravených výchozích látek.

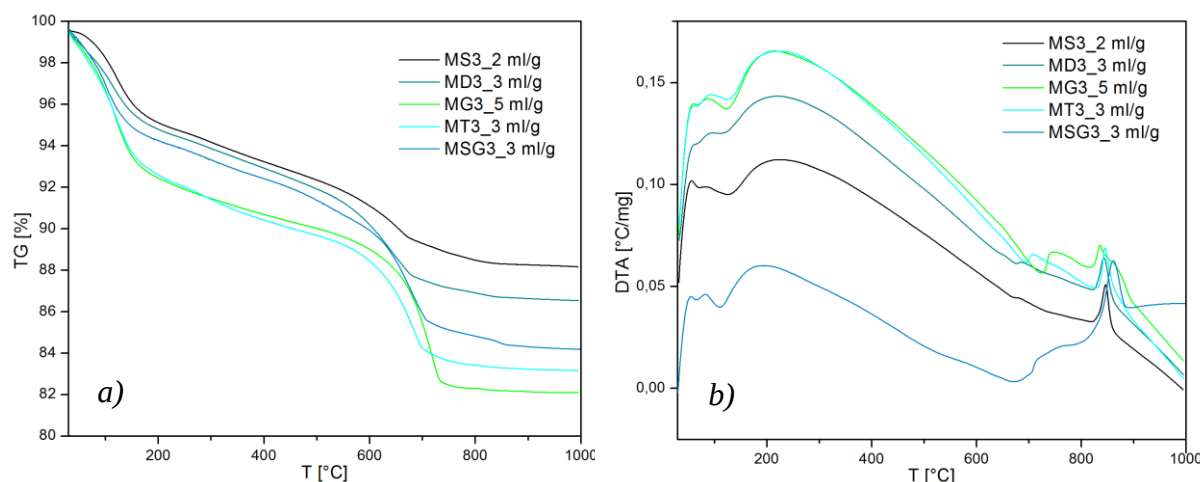


Obrázek 93

Porovnání difraktogramů a detailu v okolí charakteristického píku 11 Å tobermoritu vzorků připravených z $M_CaSiOOH$ s $v/p = 3$ ml/g, vliv délky reakce (1–5 dnů), (C-kalcit, T-tobermorit, G-gyrolit, S-scawtit)

Míra zreagování vstupních surovin lze lépe než z výsledků XRD analýzy posoudit na základě výsledků z TG–DTA analýzy. Studovány byly vzorky po 3 dnech reakce, přičemž porovnání naměřených křivek je zobrazeno na obrázku 94. Gyrolit stejně jako C–S–H fáze dehydroxyluje při 50–250 °C, porovnáním velikosti hmotnostního úbytku v tomto teplotním rozmezí lze tedy zhodnotit míru reaktivity systému. Největší je pokles u vzorků připravených z amorfních křemičitých zdrojů, především z mikrosiliky GD a $SiOOH$ prekurzoru. Nejmenší je naopak u vzorků připravených z krystalických křemičitých zdrojů. Mechanochemická aktivace vstupních surovin je tedy účinnější u amorfních křemičitých zdrojů. S tímto pravděpodobně souvisí i množství kalcitu vznikající karbonatací amorfni či semikrystalické C–S–H fáze. Z velikosti hmotnostního úbytku v rozmezí 530–730 °C je patrné, že největší množství kalcitu je právě ve vzorcích připravených z amorfních křemičitých surovin, které díky vyšší reaktivitě obsahují větší množství C–S–H fáze podléhající rychle karbonataci [87]. Ve zmíněném teplotním rozmezí je hmotnostní úbytek doprovázen i výrazným endotermickým píkem na DTA křivce odpovídající právě rozkladu kalcitu.

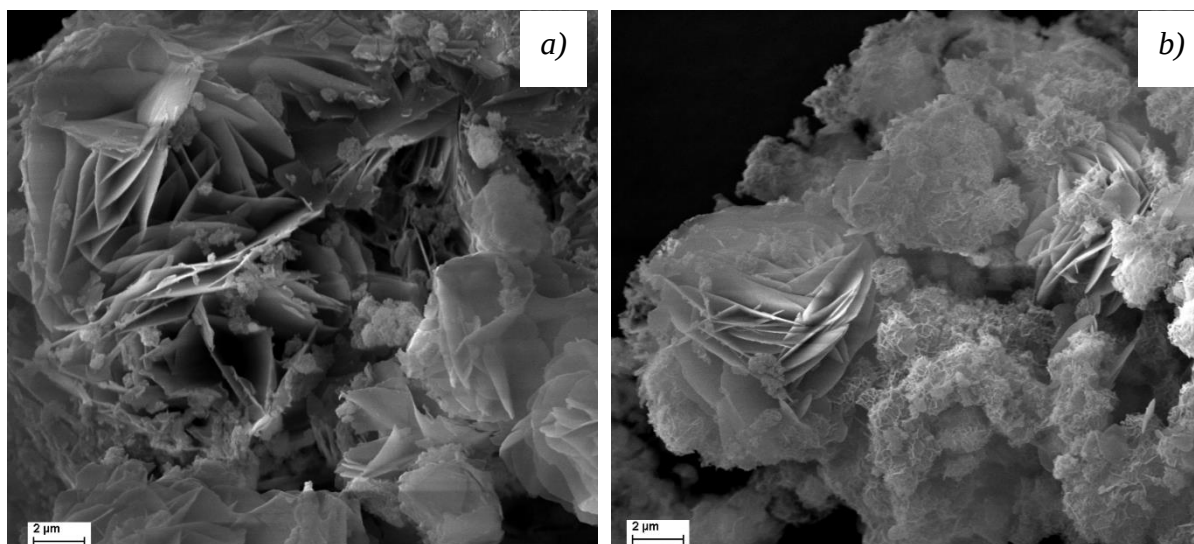
Hmotnostní úbytek charakteristický pro dehydroxylaci gyrolitu při 700–800 °C nelze pozorovat u žádného vzorku, je tedy pravděpodobné že struktura gyrolitu není plně vyvinutá a nelze průběh TG křivky srovnávat s publikovanými výsledky [165]. Teplota přeměny C–S–H fází na β -wollastonit se pohybuje v rozmezí 840–860 °C, což se výrazně neliší od vzorků připravených klasickou jednokrokovou hydrotermální syntézou. Nelze tedy pozorovat vliv nižšího C/S poměru na snížení teploty vzniku β -wollastonitu popisovaném v [164]. Opětovné zvýšení transformační teploty při C/S nižším než 0,8 popisuje dle [164] Mitsuda a kol. [195]. Jelikož se však tento článek nepodařilo dohledat, není možné potvrdit deklarované výsledky.



Obrázek 94

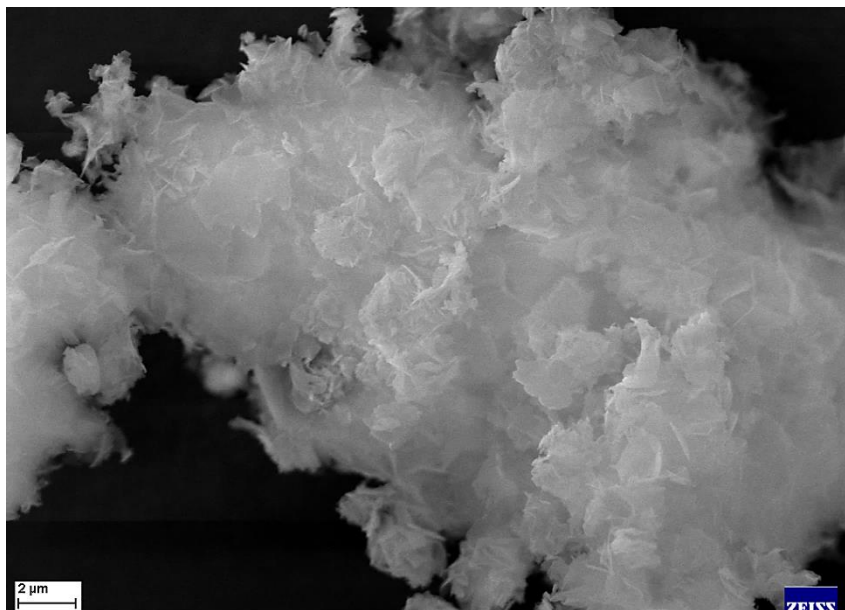
Výsledky TG–DTA analýzy vzorků po dvoukrokové syntéze po 3 dnech hydrotermální reakce, a) TG křivka, b) DTA křivka

Přítomnost výrazného množství kalcitu ve vzorcích připravených z amorfních křemičitých surovin, především M_GD a M_SiOOH, je patrná i ze SEM snímků vzorků po 3 dnech hydrotermální reakce. SEM snímky uvedených vzorků jsou zobrazeny na obrázku 95. V obou vzorcích jsou přítomny hexagonální krystaly odpovídající pravděpodobně kalcitu. Stejně lístkovité krystaly tvořící „zpola rozvinutou růži“ pozoroval Šauman u vzorku 11 Å tobermoritu, který byly vystaven prostředí s 10 % CO₂ a vlhkostí 75 % po dobu 90 dní. Podobnou morfologii připisují Nierdermayr a kol. [196] vateritu, který však nebyl detekován pomocí XRD analýzy. Oral a kol. [197] popisují morfologii kalcitu krystalizujícího z roztoku při pH vyšším jak 12 jako květinovou. Je jisté, že přítomné hexagonální lístečky jsou produkty karbonatace, přičemž je pravděpodobnější že se jedná o kalcit.



Obrázek 95

SEM snímek vzorků připravených z mechanochemicky předupravených vstupních surovin z krystalických křemičitých zdrojů po 3 dnech hydrotermální reakce, zvětšení 10 000 x, a) MG3_5 ml/g, b) MT3_3 ml/g



Obrázek 96

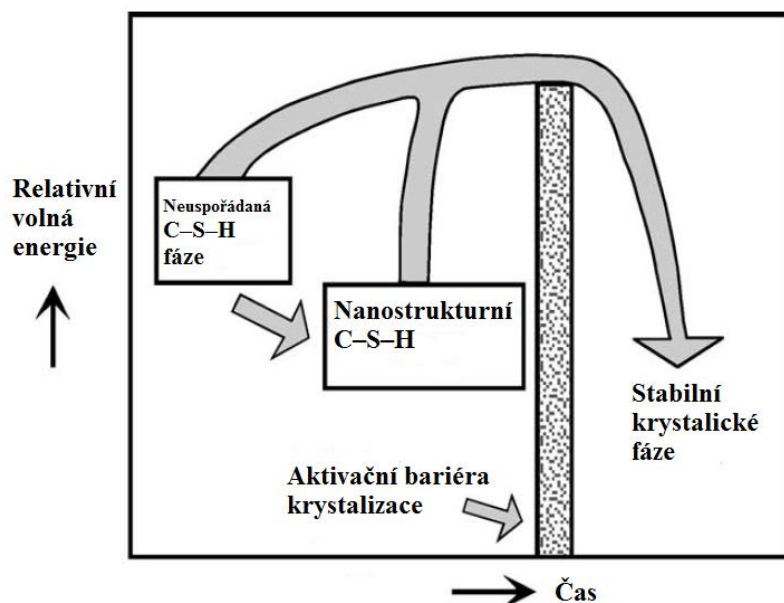
SEM snímek vzorku MSG3_3 ml/g

Struktura připravených C–S–H fází, a to krystalických i semikrystalických, je zcela odlišná od vzorků připravených z krystalických křemičitých surovin. Lze pozorovat velmi špatně rozlišitelné nanometrické lístečky odpovídající přítomnosti C–S–H (I) fáze či téměř amorfnímu C–S–H gelu [8]. Nejlépe lze tuto morfologii pozorovat u vzorku z M_CaSiOOH prekursoru, jehož SEM snímek je zobrazen na obrázku 96. Je patrná struktura tvořená tenkými fóliovitými lístky ne většími než 1 μm . Stejná morfologie byla u dvoukrokové syntézy vycházející z amorfního SiO_2 pozorována i Stummem a kol. [194].

5.7.3 Shrnutí

V hydrotermálních podmínkách lze obecně pozorovat výrazné zpomalení reakce směrem k vytvoření krystalických produktů u všech mechanochemicky předupravených vstupních surovin v porovnání s neupravenými vstupními surovinami. Po 1 dni hydrotermální reakce je množství, ať už 11 Å tobermoritu či gyrolitu velmi malé, s rostoucí délkou reakce množství krystalických produktů narůstá, stále je ale menší než po klasické hydrotermální syntéze bez mechanochemické aktivace vstupních surovin.

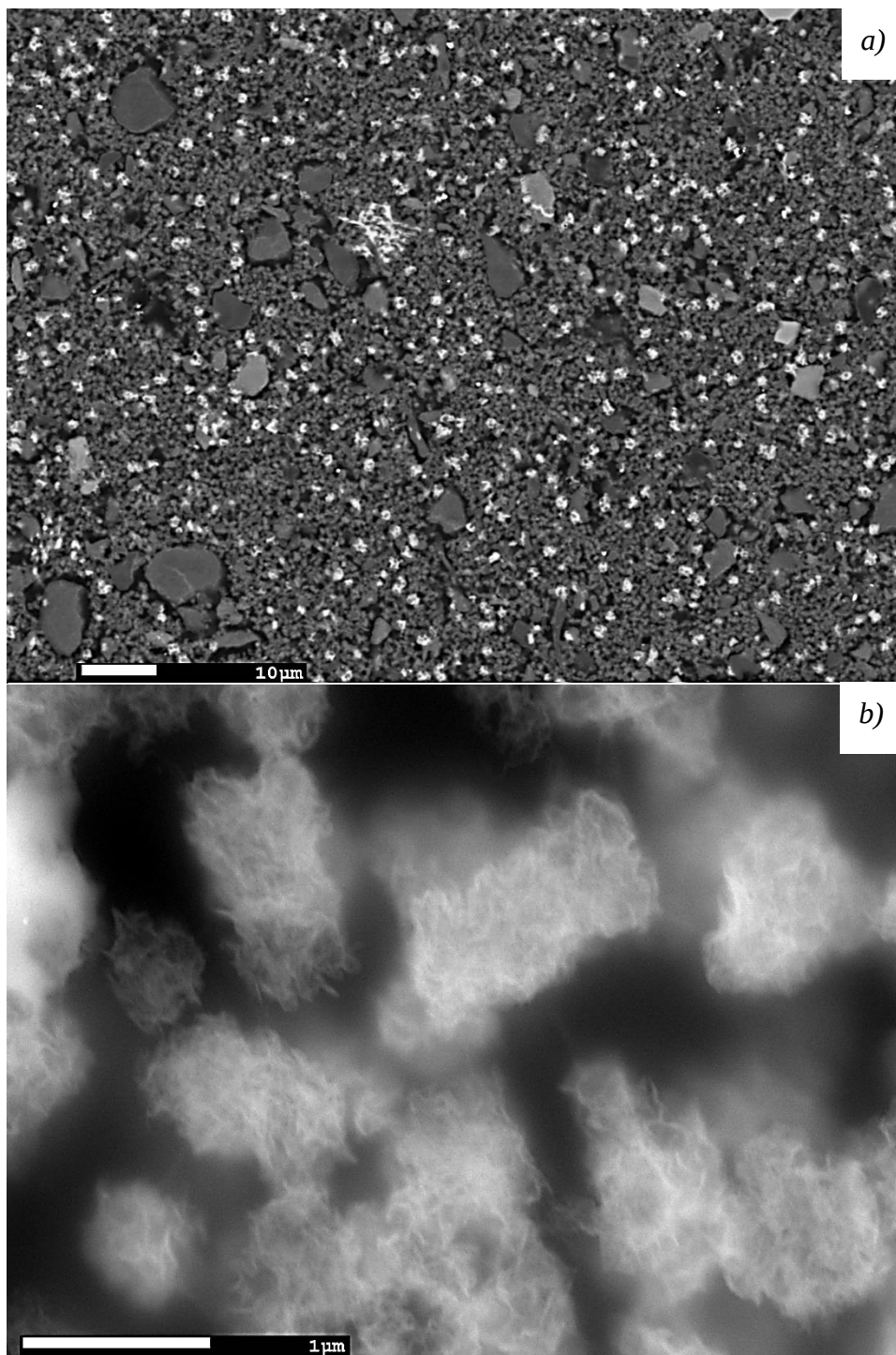
Při mechanochemické reakci v systému $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ s použitím amorfního křemičitého zdroje a v/p poměru vyššího než 4 vzniká nanokrystalická C–S–H fáze, která je strukturně více uspořádaná než C–S–H gel, ale méně uspořádaná než krystalické vápenaté hydrosilikáty či C–S–H (I) fáze [148; 149; 154; 164]. Glasser a Hong [198], kteří studovali chování C–S–H gelů při teplotách do 200 °C a tlaku 1 MPa, schematicky znázornili energetiku procesu krystalizace C–S–H fází (viz následující obrázek 97).



Obrázek 97

Schéma naznačující průběh krystalizace C-S-H fáze, převzato z [198] a upraveno

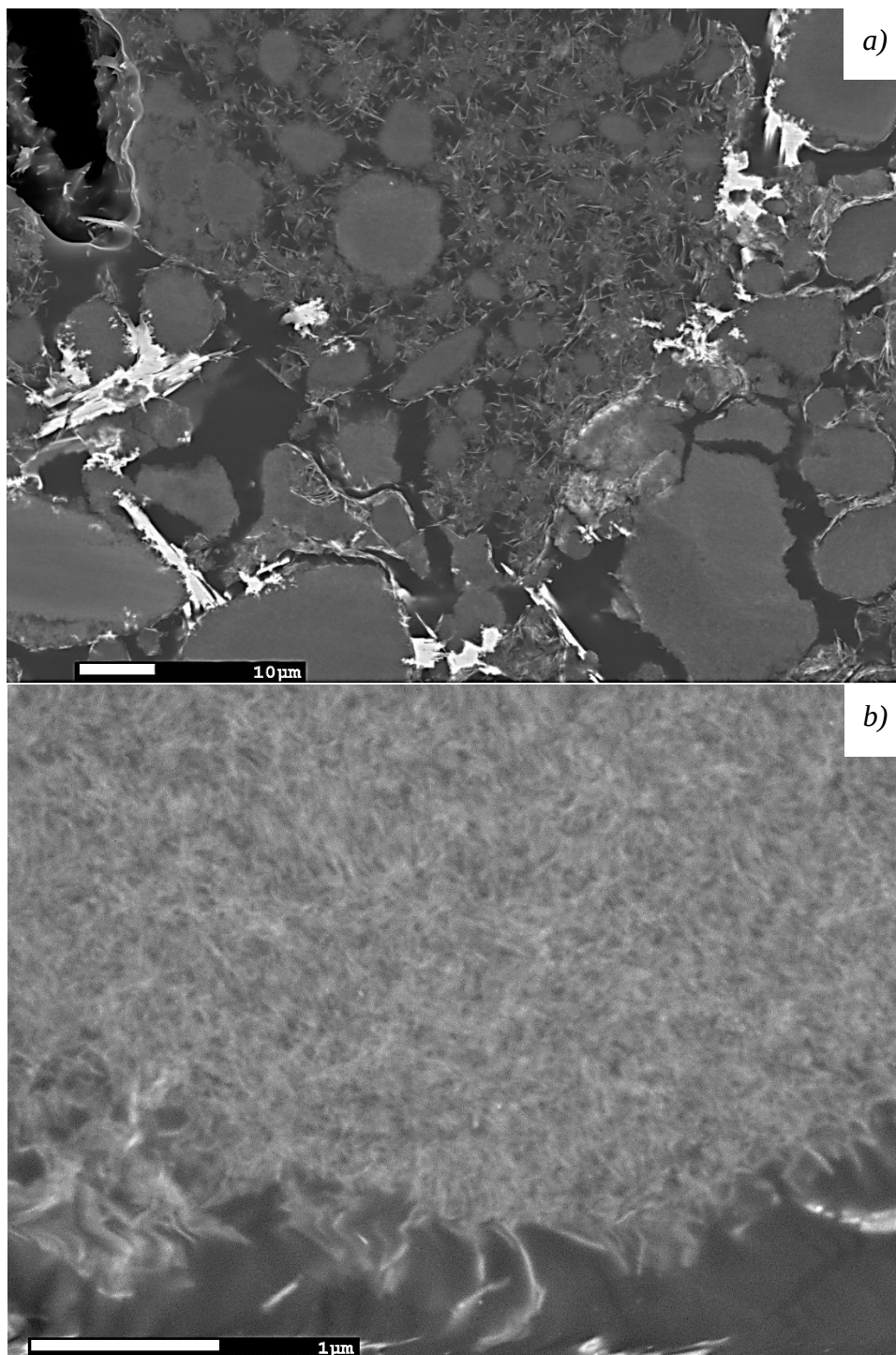
Pokud má neuspořádaná C-S-H fáze, tedy C-S-H gel, možnost snížit volnou energii, a to například stárnutím gelu za normálních podmínek, či v našem případě v důsledku mechanochemické předúpravy, dojde k vytvoření nanokrystalické C-S-H fáze s nižší energií. Pro tuto fázi je poté aktivační energie nutná ke krystalizaci vyšší, což zpomaluje celý proces krystalizace. Vzniklá nanostrukturní C-S-H fáze je dle autorů méně rozpustná než C-S-H gel. Svou teorii potvrzují faktem pozorovaným při průmyslové výrobě autoklávovaného pórobetonu. V případě, že se při stejném technologickém postupu vychází z čerstvě připravených produktů je krystalinita výrobků vždy vyšší než při autoklávování vyzrálých výrobků. Podobná by mohla být situace i při mechanochemické aktivaci. V počátcích hydrotermální reakce pravděpodobně dochází k uspořádávání vnitřní nanokrystalické struktury přítomné v mechanochemicky předupravených vstupních surovinách, což zpomaluje vznik krystalických fází, k jejichž přípravě je nutná delší doba reakce. Prodloužení délky reakce potřebné k přípravě krystalických vápenatých hydrosilikátů lze pozorovat i u výsledků, které publikovali Black a kol. [9].



Obrázek 98

SEM snímky vzorku MG1_5 ml/g, zvětšení a) 1 000 x b) 25 000 x

Pro studium přítomnosti nanokrystalické fáze byl vybrán vzorek MG1_5 ml/g, který obsahoval dle XRD analýzy nejméně krystalických fází. SEM snímky iontového výbrusu tohoto vzorku jsou zobrazeny na obrázku 98. Na snímku jsou patrné nanometrické útvary bez přesně rozlišitelné krystalické struktury odpovídající pravděpodobně právě nanokrystalické C–S–H fázi. Krautwurst a kol. [199] popisují průběh vzniku C–S–H fází jako dvoustupňový proces, při kterém jako první meziprodukt vznikají právě amorfní sféroidy, ze kterých v druhém kroku krystalizuje C–S–H fáze strukturně podobná tobermoritu.



Obrázek 99

SEM snímky vzorku G1_5 ml/g, zvětšení a) 1 000 x b) 25 000 x

Pokud tuto pozorovanou strukturu porovnáme se vzorkem po 1 dni klasické hydrotermální reakce (G1_5 ml/g), jehož SEM snímek je na obrázku 99, lze pozorovat výrazný rozdíl. Ve vzorku G1_5 ml/g jsou patrné destičkovité krystaly 11 Å tobermoritu s velikostí do 5 μm společně s neuspořádanou amorní či semikrystalickou C–S–H fází ve formě drobných lístků. Na základě SEM analýzy lze tedy potvrdit přítomnost nekystalické fáze nanometrických rozměrů ve vzorku připraveném z mechanochemicky předupravené vstupní suroviny M_GD.

6 ZÁVĚR

Motivací této práce bylo studium možností laboratorní přípravy krystalického tobermoritu, přičemž hlavní důraz byl věnován popisu různých faktorů ovlivňujících hydrotermální syntézu tohoto vápenatého hydrosilikátu. Při hydrotermální syntéze hraje v první řadě roli teplota a tlak, při kterých probíhá reakce a její délka. Dalšími významnými faktory jsou typ vstupní křemičité suroviny, aktivní C/S poměr a v neposlední řadě také množství přidané vody. Jelikož vlivem teploty a tlaku a aktivním C/S poměrem se v posledních 100 letech zabývala již řada autorů, nebyl jejich vliv v této práci studován. Práce se zaměřuje především na popis vlivu použitého křemičitého zdroje jako vstupní suroviny a na množství přidané vody. Jelikož je stabilita nově připravených fází výrazně ovlivněna časem hydrotermální reakce, byl současně studován i tento faktor. Jako poslední byl studován vliv mechanochemické předúpravy vstupních surovin, který by měl díky dodané mechanické energii vznikající při mletí usnadnit přípravu 11 Å tobermoritu a zkrátit tak čas hydrotermální reakce.

Pro syntézu bylo vybráno 5 různých křemičitých zdrojů. První dva byly krystalické zdroje lišící se distribucí velikostí částic a specifickým měrným povrchem. Dále byly použity dva amorfni zdroje, jeden komerční s vysokým specifickým měrným povrchem, druhý laboratorně připravený sol-gel syntézou z tetraethyl orthosilikátu s definovanou morfologií částic a vysokou čistotou. Posledním pátým křemičitým zdrojem byl laboratorně připravený vápenato-křemičitý prekursor, který byl z více jak 80 % amorfni. Všechny hydrotermální syntézy probíhaly při 180 °C a tlaku odpovídajícímu tlaku nasycených vodních par v uzavřeném systému, přičemž C/S poměr ve výchozí směsi surovin byl 0,83. Zdrojem oxidu vápenatého bylo pálené vápno připravené z vápence.

Při syntéze vycházející z křemene s většími částicemi a menším specifickým měrným povrchem (SUK) krystalizuje 11 Å tobermorit pomalu ve směsi s xonotlitem, který vzniká díky vysokému C/S poměru v systému způsobenému malou rozpustností velkých částic β-křemene v hydrotermálních podmínkách. K rekrytalizaci 11 Å tobermoritu na xonotlit dochází nejdříve po 5 dnech hydrotermální reakce. Rychlost tvorby 11 Å tobermoritu je výrazně ovlivněna použitím křemene s menšími částicemi a větším specifickým měrným povrchem (křemičitá moučka Dorsilit). Již po 1 dni reakce je 11 Å tobermorit jednou z hlavních krystalických fází, přičemž i po 5 dnech hydrotermální reakce je stabilní a nedochází k rekrytalizaci na xonotlit. Lze tedy říci, že krystalický křemičitý zdroj obsahující menší částice výrazně urychluje tvorbu 11 Å tobermoritu, kdy ji zkracuje z 5 dnů potřebných při syntéze ze SUKu na 1 den. Morfologie připraveného 11 Å tobermoritu není výrazně ovlivněna typem krystalického křemičitého zdroje, v obou případech krystalizuje 11 Å tobermorit topotakticky na zrnech β-křemene ve formě protáhlých destiček.

Na reaktivitu obou zmíněných křemičitých zdrojů má výrazný vliv množství přidané vody, tedy v/p poměr. V obou případech lze pozorovat stejný trend, kdy s narůstajícím v/p poměrem klesá množství 11 Å tobermoritu a současně roste množství nezreagovaného β-křemene. Tento vliv je nezávislý na době reakce. Současně lze u obou krystalických zdrojů pozorovat výrazné snížení reaktivity při použití nejnižšího studovaného v/p poměru v hodnotě 1,5 ml/g. Množství vody se jeví jako příliš nízké a zpomaluje celou reakci směrem k vytvoření 11 Å tobermoritu. Nejvhodnější v/p poměr je ovlivněn velikostí specifického měrného povrchu křemičitého zdroje, přičemž pro hrubozrnější SUK je tato hodnota 2 ml/g, u křemičité moučky Dorsilit 3 ml/g.

Při použití amorfniho křemičitého zdroje s největším specifickým měrným povrchem a obsahujícím nejmenší částice, mikrosiliky Grace Davison, je průběh hydrotermální reakce

odlišný. Na rozdíl od krystalických křemičitých zdrojů zde hraje významnou roli délka hydrotermální reakce, kdy s narůstající délkou reakce výrazně stoupá množství nově vzniklých krystalických fází, a to převážně po 3 dnech reakce. Při použití mikrosiliky GD nevzniká pouze 11 Å tobermorit, ale i jeho monoklinický dimorf, clinotobermorit. Stejně jako u předchozích křemičitých zdrojů i reaktivita mikrosiliky GD je výrazně ovlivněna v/p poměrem. Jelikož se jedná o zdroj s vysokým měrným povrchem je ideální hodnota v/p poměru nepatrně vyšší, je to 5 ml/g. Vyšší v/p poměr podporuje při reakcích delších než 1 den krystalizaci xonotlitu na úkor obou forem tobermoritu. Celkově je reaktivita mikrosiliky GD směrem k vytvoření krystalických produktů výrazně nižší než u krystalických křemičitých zdrojů.

Velice podobný vliv na reaktivitu systému má i použití druhého čistě křemičitého amorfního zdroje, syntetizovaného $\text{Si}_x\text{O}_y\text{OH}$ prekurzoru. I v tomto případě množství krystalických fází narůstá s délkou hydrotermální reakce. Po 1 dni reakce vznikla ve všech vzorcích Z-fáze, tedy metastabilní fáze vznikající při krystalizaci gyrolitu. S narůstající délkou reakce postupně množství nových krystalických fází roste, ze Z-fáze vzniká gyrolit, dále krystalizuje 11 Å tobermorit a xonotlit. Přítomnost Z-fáze a gyrolitu je způsobena pravděpodobně poklesem C/S poměru oproti systému vycházejícího z mikrosiliky GD. Jelikož je mikrosilika GD komerčním zdrojem, není předpokládána tak vysoká čistota jakou má SiOOH prekurzor. Nižší C/S poměr současně s amorfním charakterem $\text{Si}_x\text{O}_y\text{OH}$ prekurzoru podporuje vznik gyrolitu a v počátcích reakce i Z-fáze. Velký vliv na fázové složení má převážně po 3 a 5 dnech hydrotermální reakce zvolený v/p poměr. Obecně s narůstajícím v/p poměrem klesá množství 11 Å tobermoritu, přičemž po 3 dnech roste množství hillebranditu, po 5 dnech xonotlitu. Obě fáze mají vyšší C/S poměr než 11 Å tobermorit, se zvyšujícím se v/p poměrem se tedy výrazně zmenšuje rozpustnost $\text{Si}_x\text{O}_y\text{OH}$ prekurzoru. Při použití $\text{Si}_x\text{O}_y\text{OH}$ prekurzoru jako křemičitého zdroje tedy vzniká celá řada vápenatých hydrosilikátů, přičemž typ minerálu záleží jak na délce reakce, tak na v/p poměru. Ze všech studovaných v/p poměrů je pro syntézu 11 Å tobermoritu nejvhodnější v/p = 3 ml/g, přičemž i s nejvhodnějším v/p poměrem nezávisle na délce reakce vzniká vždy směs 11 Å tobermoritu, xonotlitu a gyrolitu.

Poslední studovanou výchozí surovinou je $\text{Ca}_v\text{Si}_x\text{O}_y\text{OH}$ prekurzor. Na rozdíl od ostatních křemičitých surovin nelze při jeho použití sledovat výrazný vliv v/p poměru na výsledné fázové složení vzorku. Pouze po 1 dni reakce je patrné, že s narůstajícím v/p poměrem klesá množství 11 Å tobermoritu. Po 3 a 5 dnech reakce je složení vzorku ovlivněno pouze délkou reakce, přičemž s narůstající délkou reakce narůstá i množství 11 Å tobermoritu, který krystalizuje společně s gyrolitem. Po 5 dnech reakce je již patrná rekrystalizace 11 Å tobermoritu na xonotlit. Jelikož se jedná o vápenato-křemičitý prekurzor je jeho rozpustnost díky přítomnosti vápenatých iontů větší než u čistě křemičitého zdroje, množství vody přidané do systému tedy nehraje tak významnou roli.

Souhrnně lze říci, že rychlost tvorby krystalického 11 Å tobermoritu je především ovlivněna krystalinitou křemičité vstupní suroviny. Díky vyšší rozpustnosti amorfního křemičitého zdroje, C/S poměr v reakčním systému klesá na cílenou hodnotu rychleji než je tomu u pomaleji rozpustných krystalických zdrojů. Systém s vyšším C/S poměrem obsahuje kratší křemičité řetězce, které se snadněji poskládají do struktury 11 Å tobermoritu, což výrazně urychluje tvorbu krystalického produktu. Při nižším C/S poměru jsou přítomné spíše delší rozvětvené křemičitanové řetězce, jejichž přítomnost krystalizaci tobermoritu zpomaluje. Již v počátcích reakce vzniká poměrně stabilní nedokonale krystalicky uspořádaná C–S–H fáze, ze které krystalizuje 11 Å tobermorit až při delších dobách reakce. Přítomnost delších rozvětvených křemičitanových řetězců ve vzorcích připravených z amorfních křemičitých zdrojů byla

potvrzena pomocí Ramanovi spektroskopie, která se ukázala býti vhodnou metodou pro studium krystalických a semikrystalických C–S–H struktur. Přítomnost semikrystalické C–S–H fáze u vzorků připravených z amorfních křemičitých zdrojů byla pozorována i pomocí SEM analýzy, tato neúplně krystalicky vyvinutá fáze je ve vzorcích přítomná i po třech dnech hydrotermální reakce.

Nezávisle na použitém křemičitém zdroji byla připravena anomální forma 11 Å tobermoritu, která při zahřátí na 300 °C nezmenšuje svoji mezivrstevnou vzdálenost a nevzniká 9 Å tobermorit. 9 Å tobermorit vznikl pouze ve vzorku připraveném z mikrosiliky GD, kde vznikl jako produkt dehydratace clinotobermoritu.

Dalším cílem práce bylo sledovat vliv mechanochemické předúpravy vstupních surovin na syntézu tobermoritu. Při mletí suchých surovin s vodou vznikal již při laboratorní teplotě C–S–H produkt, a to buď v amorfní formě, nebo jako neuspořádaná C–S–H (I) fáze. Přítomnost C–S–H fáze byla potvrzena na základě výsledků TG–DTA analýzy a SEM analýzy. Při mechanochemické úpravě krystalických křemičitých zdrojů došlo pouze ke zmenšení velikosti částic a zvětšení specifického měrného povrchu, C–S–H fáze vznikla pouze v nevýznamném množství. Předpoklad, že díky mechanochemické aktivaci budou výchozí složky reaktivnější a dojde tak ke zkrácení potřebné délky reakce pro vytvoření krystalického 11 Å tobermoritu, nebyl naplněn. Mechanochemicky předupravené vzorky reagovaly v hydrotermálních podmínkách velmi pomalu, krystalické produkty ve větší míře vznikaly až po 3 dnech reakce, přičemž s prodloužením délky reakce na 5 dnů již k velkým změnám nedošlo. U všech vzorků se bohužel projevil výrazný vliv karbonatace, kdy část vzorku podlehl působení vzdušného CO₂ již po prvním mechanochemickém kroku. Z tohoto důvodu došlo ke snížení aktivního C/S poměru surovin před hydrotermální reakcí.

Hlavní připravenou krystalickou fází je tak bez ohledu na výchozí křemičitý zdroj gyrolit, který se ve vzorcích nachází ve směsi s kalcitem. U vzorků z krystalických křemičitých zdrojů (SUK a Dorsilit) však mletím došlo ke zvýšení rozpustnosti β–křemene, díky kterému byl připraven gyrolit i z krystalického křemenného zdroje, což doposud nebylo v literatuře popsáno.

Zpomalení rychlosti krystalizace mechanochemicky upravených vstupních surovin si lze vysvětlit vznikem nanokrystalické C–S–H fáze, která vzniká již při procesu mletí. Tato fáze má nižší Helmholtzovu volnou energii než neuspořádaná C–S–H fáze a proto je potřeba pro její krystalizaci dodat více energie. Délka reakce se tak posouvá k delším časům. Pro lepší popis vlivu mechanochemické předúpravy na průběh hydrotermální syntézy tobermoritu je v budoucnu potřeba lépe předejít vzdušné karbonataci, která má za následek pokles C/S poměru v reakční směsi způsobující krystalizaci gyrolitu namísto 11 Å tobermoritu.

Nejdeálnější podmínky pro syntézu 11 Å tobermoritu v hydrotermálních podmínkách jsou: použití krystalického křemičitého zdroje s malými částicemi a velkým specifickým měrným povrchem a poměrně nízký v/p poměr pohybující se v rozsahu 2–3 ml/g. Vycházejíc z této vstupní směsi lze připravit 11 Å tobermorit při 180 °C a tlaku nasycených vodních par po 1 dni hydrotermální reakce. Takto připravený anomální 11 Å tobermorit je stabilní, nerekrystalizuje na xonolit ani po 5 dnech hydrotermální reakce.

Z hlediska dalšího výzkumu by bylo velmi zajímavé důkladně popsat mechanochemicky připravené vzorky a to především pomocí Ramanovi spektroskopie, popřípadě pomocí MAS-NMR. Na základě těchto výsledků by bylo poté snazší odhadnout ideální podmínky hydrotermální syntézy takto upravených prekurzorů.

7 POUŽITÉ ZDROJE

- [1] GALVÁNKOVÁ, L. *Možnosti přípravy tobermoritu* [online]. Brno, 2013. Dostupné z: <https://dspace.vutbr.cz/handle/11012/21369>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně.
- [2] GALVÁNKOVÁ, L. *Možnosti využití vedlejších energetických produktů jako surovin pro hydrotermální reakce* [online]. Brno, 2015. Dostupné z: <https://dspace.vutbr.cz/handle/11012/38271>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně.
- [3] TAYLOR, H. *Cement chemistry*. 2nd. pr. London: Academic Press, 1990. ISBN 01-268-3900-X.
- [4] HONG, S.-Y. a F.P. GLASSER. Phase relations in the CaO–SiO₂–H₂O system to 200 °C at saturated steam pressure. *Cement and Concrete Research* [online]. 2004, **34**(9), 1529-1534. DOI: 10.1016/j.cemconres.2003.08.009.
- [5] TAYLOR, H. Proposed Structure for Calcium Silicate Hydrate Gel. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 1986, **69**(6), 464-467. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1986.tb07446.x.
- [6] RICHARDSON, I.G. The calcium silicate hydrates. *Cement and Concrete Research* [online]. 2008, **38**(2), 137-158. DOI: 10.1016/j.cemconres.2007.11.005.
- [7] PAPATZANI, S., K. PAINE a J. CALABRIA-HOLLEY. A comprehensive review of the models on the nanostructure of calcium silicate hydrates. *Construction and Building Materials* [online]. 2015, **74**, 219-234. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2014.10.029.
- [8] BRADŠTETR, J. a Z. ŠAUMAN. *Teorie struktury stavebních látek*. 2. přepr. vyd. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 1979.
- [9] BLACK, L., K. GARBEV, P. STEMMERMANN, K. HALLAM a G. ALLEN. Characterisation of crystalline C-S-H phases by X-ray photoelectron spectroscopy. *Cement and Concrete Research* [online]. 2003, **33**(6), 899-911. DOI: 10.1016/S0008-8846(02)01089-X.
- [10] BONACCORSI, E. a S. MERLINO. Modular Microporous Minerals: Cancrinite-Davyne Group and C-S-H Phases. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* [online]. 2005, **57**, 541-290. DOI: 10.2138/rmg.2005.57.8.
- [11] TAYLOR, H. *The Chemistry of Cements*. 1. ed. London: Academic Press, 1964.
- [12] MERLINO, S. Gyrolite: Its Crystal Structure and Crystal Chemistry. *Mineralogical Magazine* [online]. 1988, **52**, 377-387. DOI: 10.1180/minmag.1988.052.366.09.
- [13] SERYOTKIN, Y., E. SOKOL a S. KOKH. Natural pseudowollastonite: Crystal structure, associated minerals, and geological context: Crystal structure, associated minerals, and geological context. *Lithos* [online]. 2012, **134**, 75-90. DOI: 10.1016/j.lithos.2011.12.010.

- [14] SHAW, S, C.M.B HENDERSON a B.U KOMANSCHEK. Dehydration/recrystallization mechanisms, energetics, and kinetics of hydrated calcium silicate minerals: an in situ TGA/DSC and synchrotron radiation SAXS/WAXS study. *Chemical Geology* [online]. 2000, **167**(1), 141-159. DOI: 10.1016/S0009-2541(99)00206-5.
- [15] HLAVÁČ, J. *Základy technologie silikátů*. 2. upr. vyd. Praha: SNTL-Nakladatelství technické literatury, 1988.
- [16] ISMAIL, H., R. SHAMSUDIN a M. ABDUL HAMID. Effect of autoclaving and sintering on the formation of β -wollastonite. *Materials Science and Engineering: C* [online]. 2016, **58**, 1077-1081. DOI: 10.1016/j.msec.2015.09.030.
- [17] FEYLESSOUFI, A. Controlled Rate Thermal Treatment of Reactive Powder Concretes. *Advanced cement based materials*. 1997, **6**(1). DOI: 10.1016/S1065-7355(97)00006-0.
- [18] SPUDULIS, E., V. ŠAVAREIKA a A. ŠPOKAUSKAS. Influence of Hydrothermal Synthesis Condition on Xonotlite Crystal Morphology. *Materials Science (Medžiagotyra)* [online]. 2013, **19**(2), 190-196. DOI: 10.5755/j01.ms.19.2.4437.
- [19] BLACK, L., K. GARBEV a A. STUMM. Structure, bonding and morphology of hydrothermally synthesised xonotlite. *Advanced in Applied Ceramics* [online]. 2009, **108**(3), 137-144. DOI: 10.1179/174367608X353638.
- [20] KALOUSEK, G.L., T. MITSUDA a H.F.W. TAYLOR. Xonotlite: Cell parameters, thermogravimetry and analytical electron microscopy. *Cement and Concrete Research* [online]. 1977, **7**(3), 305-312. DOI: 10.1016/0008-8846(77)90093-X.
- [21] SHAW, S, S.M CLARK a C.M.B HENDERSON. Hydrothermal formation of the calcium silicate hydrates, tobermorite ($\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) and xonotlite ($\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$): an in situ synchrotron study: an in situ synchrotron study. *Chemical Geology* [online]. 2000, **167**(1), 129-140. DOI: 10.1016/S0009-2541(99)00205-3.
- [22] DROCHYTKA, R., J. VÝBORNÝ, P. KOŠATKA a D. PUME. *Pórobeton*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 1999.
- [23] MAMEDOV, K. a N. BELOV. Crystal structure of xonotlite. *Doklady Akademii Nauk SSSR*. 1955, **104**.
- [24] HEJNY, C. a Th. ARMBRUSTER. Polytypism in xonotlite $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$. *Zeitschrift für Kristallographie: Crystalline Materials* [online]. 2001, **216**, 396-408. DOI: 10.1524/zkri.216.7.396.20363.
- [25] CHURAKOV, S. a P. MANDALIEV. Structure of the hydrogen bonds and silica defects in the tetrahedral double chain of xonotlite. *Cement and Concrete Research* [online]. 2008, **38**(3), 300-311. DOI: 10.1016/j.cemconres.2007.09.014.
- [26] ZOU, J., Ch. GUO, Y. JIANG, C. WEI a F. LI. Structure, morphology and mechanism research on synthesizing xonotlite fiber from acid-extracting residues of coal fly ash and carbide slag. *Materials Chemistry and Physics* [online]. 2016, **172**, 121-128. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2016.01.050.

- [27] DAI, Y. a J. POST. Crystal structure of hillebrandite: A natural analogue of calcium silicate hydrate (CSH) phases in Portland cement. *American Mineralogist* [online]. 1995, **80**, 841-844. DOI: 10.2138/am-1995-7-824.
- [28] GARD, J. a H. TAYLOR. Crystal Structure of Foshagite ($\text{Ca}_4\text{Si}_3\text{O}_9(\text{OH})_2$). *Nature* [online]. 1959, **183**, 171-173. DOI: 10.1038/183171b0.
- [29] CARPENTER, A., R. CHALMERS, J. GARD, K. SPEAKMAN a H. TAYLOR. Jennite, a new mineral. *The american mineralogist* [online]. 1966, **51**(1), 56-74. Dostupné z: http://www.minsocam.org/ammin/AM51/AM51_56.pdf
- [30] GARD, J.A. a H.F.W. TAYLOR. Calcium silicate hydrate (II) ("C-S-H(II)"). *Cement and Concrete Research* [online]. 1976, **6**(5), 667-677. DOI: 10.1016/0008-8846(76)90031-4.
- [31] BONACCORSI, E., S. MERLINO a H.F.W. TAYLOR. The crystal structure of jennite, $\text{Ca}_9\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. *Cement and Concrete Research* [online]. 2004, **34**(9), 1481-1488. DOI: 10.1016/j.cemconres.2003.12.033.
- [32] HARA, N. a N. INOUE. Formation of jennite from fumed silica. *Cement and Concrete Research* [online]. 1980, **10**(5), 677-682. DOI: 10.1016/0008-8846(80)90031-9.
- [33] CONG, X. a R.J. KIRKPATRICK. ^{29}Si and ^{17}O NMR investigation of the structure of some crystalline calcium silicate hydrates. *Advanced Cement Based Materials* [online]. 1996, **3**(3), 133-143. DOI: 10.1016/S1065-7355(96)90045-0.
- [34] CHURAKOV, S. Hydrogen bond connectivity in jennite from ab initio simulations. *Cement and Concrete Research* [online]. 2008, **38**(12), 1359-1364. DOI: 10.1016/j.cemconres.2008.08.004.
- [35] GHOSH, S. *Advances in Cement Technology: Chemistry, Manufacture and Testing* [online]. 2nd ed. New Delhi: CRC Press, 2003. ISBN 9788188305049. Dostupné z: https://books.google.cz/books/about/Advances_in_Cement_Technology.html?id=46Ig6WxeUcUC&redir_esc=y
- [36] BALTUŠNIKAS, A., R. ŠIAUČIUNAS, I. LUKOŠIUTĖ, K. BALTAKYS, A. EISINAS a R. KRIUKIENE. Crystal Structure Refinement of Synthetic Pure Gyrolite. *Materials Science*. 2015, **21**(1), 111-116. DOI: 10.5755/j01.ms.21.1.5460.
- [37] EL-KORASHY, S. Cation Exchange of Alkali Metal Hydroxides with Some Hydrothermally Synthesized Calcium Silicate Compounds. *Journal of Ion Exchange*. 2004, **15**(1), 2-9. DOI: 10.5182/jaie.15.2.
- [38] BALTAKYS, K., A. EISINAS, I. BARAUSKAS, E. PRICHOCKIENE a E. ZALECKAS. Removal of Zn(II), Cu(II) and Cd(II) from aqueous solution using gyrolite. *Journal of Scientific & Industrial Research* [online]. 2012, **71**, 566-572. Dostupné z: <http://nopr.niscair.res.in/bitstream/123456789/14528/1/JSIR%2071%288%29%20566-572.pdf>

- [39] SIAUCIUNAS, R. a K. BALTAKYS. Formation of gyrolite during hydrothermal synthesis in the mixtures of CaO and amorphous SiO₂ or quartz. *Cement and Concrete Research* [online]. 2004, **34**(11), 2029-2036. DOI: 10.1016/j.cemconres.2004.03.009.
- [40] SHAW, S., C. HENDERSON a S. CLARK. In-situ synchrotron study of the kinetics, thermodynamics, and reaction mechanisms of the hydrothermal crystallization of gyrolite, Ca₁₆Si₂₄O₆₀(OH)₈ · 14H₂O. *American Mineralogist* [online]. 2002, **87**, 533-541. DOI: 10.2138/am-2002-0416.
- [41] FUNK, H. a E. THILO. Über Hydrogensilicate. IV. Das Calcium-trihydrogenmonosilicat Ca[OSi(OH)₃]₂ und seine Umwandlung in das Calciumtetrahydrogendisilicat Ca[Si₂O₃(OH)₄]. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* [online]. 1955, **278**(5-6), 237-248. DOI: 10.1002/zaac.19552780503.
- [42] ASSARSSON, G. Hydrothermal Reactions between Calcium Hydroxide and Amorphous Silica: the Reactions between 180 and 220°. *The Journal of Physical Chemistry* [online]. 1957, **61**(4), 473-479. DOI: 10.1021/j150550a020.
- [43] GARD, J. Some Observations on Assarsson's Z-phase and Its Structural Relations to Gyrolite, Truscottite, and Reyerite. *Mineralogical Magazine* [online]. 1975, **40**(312), 325-332. DOI: 10.1180/minmag.1975.040.312.01.
- [44] MITSUDA, T., J. ASAMI, Y. MATSUBARA a H. TORAYA. Hydrothermal formation of γ-dicalcium silicate from lime-silica mixtures using a rapid-heating method and its reaction to give kilchoanite or calciochondrodite. *Cement and Concrete Research* [online]. 1985, **15**(4), 613-621. DOI: 10.1016/0008-8846(85)90060-2.
- [45] SPEAKMAN, K., H. TAYLOR, J. BENNETT a J. GARD. Hydrothermal reactions of [gamma]-dicalcium silicate. *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical* [online]. The Royal Society of Chemistry, 1967, 1052-1060. DOI: 10.1039/J19670001052.
- [46] YANAGISAWA, K., X. HU, A. ONDA a K. KAJIYOSHI. Hydration of β-dicalcium silicate at high temperatures under hydrothermal conditions. *Cement and Concrete Research* [online]. 2006, **36**(5), 810-816. DOI: 10.1016/j.cemconres.2005.12.009.
- [47] MEGAW, H. The structure of afwillite, Ca₃(SiO₃OH)₂·2H₂O. *Acta Crystallographica* [online]. 1952, **5**, 477-491. DOI: 10.1107/S0365110X52001404.
- [48] YANO, T., K. URABE, H. IKAWA, T. TERAUSHI, N. ISHIZAWA a S. UDAGAWA. Structure of α-dicalcium silicate hydrate. *Acta Crystallographica: Section C* [online]. 1993, **49**, 1555-1559. DOI: 10.1107/S0108270193004767.
- [49] HU, X., K. YANAGISAWA, A. ONDA a K. KAJIYOSHI. Stability and Phase Relations of Dicalcium Silicate Hydrates under Hydrothermal Conditions. *Journal Of the Ceramic Society of Japan* [online]. 2006, **114**(2), 174-179. DOI: 10.2109/jcersj.114.174.

- [50] ISHIDA, H., S. YAMAZAKI, K. SASAKI, Y. OKADA a T. MITSUDA. Alpha-Dicalcium Silicate Hydrate: Preparation, Decomposed Phase, and Its Hydration. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 1993, **76**, 1707-1712. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1993.tb06638.x.
- [51] SARP, H. a D. PEACOR. Jaffeite, a new hydrated calcium silicate from the Kombat mineo Namibia. *American Mineralogist* [online]. 1989, **74**, 1203-1206. Dostupné z: http://www.minsocam.org/ammin/AM74/AM74_1203.pdf
- [52] BRESSON, B., F. MEDUCIN a H. ZANNI. Hydration of tricalcium silicate (C3S) at high temperature and high pressure. *Journal of materials science* [online]. 2002, **37**(24), 5355-5365. DOI: 10.1023/A:1021093528888.
- [53] HEDDLE, . IX.—Preliminary Notice of Substances Which May Prove to Be New Minerals. *Mineralogical Magazine* [online]. **4**(18), 117-123. DOI: 10.1180/minmag.1880.004.18.04.
- [54] TAYLOR, H. 726. Hydrated calcium silicates. Part I. Compound formation at ordinary temperatures. *Journal of the Chemical Society* [online]. 1950, , 3682-3690. DOI: 10.1039/JR9500003682.
- [55] CLARINGBULL, G. A Re-examination of Tobermorite. *Mineralogical Magazine* [online]. 1952, **29**(218), 960-962. DOI: 10.1180/minmag.1952.029.218.10.
- [56] MCCONNELL, J. The Hydrated Calcium Silicates Riversideite, Tobermorite, and Plombierite. *Mineralogical Magazine* [online]. 1954, **30**(224), 293-305. DOI: 10.1180/minmag.1954.030.224.02.
- [57] TAYLOR, H. 33. Hydrated calcium silicates. Part V. The water content of calcium silicate hydrate (I). *Journal of the Chemical Society* [online]. 1953, , 163-171. DOI: 10.1039/JR9530000163.
- [58] HENMI, C. a I. KUSACHI. Clinotobermorite, $\text{Ca}_5\text{Si}_6(\text{O},\text{OH})_{18}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, a New Mineral from Fuka, Okayama Prefecture, Japan. *Mineralogical Magazine* [online]. 1992, **56**(384), 353-358. DOI: 10.1180/minmag.1992.056.384.07.
- [59] BIAGIONI, C., S. MERLINO a E. BONACCORSI. The tobermorite supergroup: a new nomenclature. *Mineralogical Magazine* [online]. 2015, **79**(2), 485-495. DOI: 10.1180/minmag.2015.079.2.22.
- [60] The New IMA List of Minerals: A work in Progress. *International Mineralogical Association* [online]. Commision on New Minerals, Nomenclature and Classification, 2017 [cit. 2017-10-17]. Dostupné z: http://nrmima.nrm.se//IMA_Master_List_%282017-09%29.pdf
- [61] BONACCORSI, E., S. MERLINO a A. KAMPF. The Crystal Structure of Tobermorite 14 Å (Plombierite), a C-S-H Phase. *Journal of American Ceramic Society* [online]. 2005, **88**(3), 505-512. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2005.00116.x.
- [62] MERLINO, S., E. BONACCORSI a T. ARMBRUSTER. The real structure of tobermorite 11Å: normal and anomalous forms, OD character and polytypic modifications. *European Journal of Mineralogy* [online]. 2001, **13**, 577-590. DOI: 10.1127/0935-1221/2001/0013-0577.

- [63] MERLINO, S., E. BONACCORSI a T. ARMBRUSTER. The real structures of clinotobermorite and tobermorite 9 Å: OD character, polytypes, and structural relationships. *European Journal of Mineralogy* [online]. 2000, **12**, 411-429. DOI: 10.1127/0935-1221/2000/0012-0411.
- [64] MEGAW, H. a C. KELSEY. Crystal Structure of Tobermorite. *Nature* [online]. 1956, **177**, 390-391. DOI: 10.1038/177390a0.
- [65] HAMID, S. The crystal structure of the 11 Å natural tobermorite $\text{Ca}_{2.25}[\text{Si}_3\text{O}_{7.5}(\text{OH})_{1.5}] \cdot \text{H}_2\text{O}$. *Zeitschrift für Kristallographie: Crystalline Materials* [online]. 1981, **154**, 189-198. DOI: 10.1524/zkri.1981.154.14.189.
- [66] MERLINO, S., E. BONACCORSI a T. ARMBRUSTER. Tobermorites; their real structure and order-disorder (OD) character. *American Mineralogist* [online]. 1999, **84**, 1613-1621. DOI: 10.2138/am-1999-1015.
- [67] TUNEGA, D. a A. ZAOUI. Understanding of bonding and mechanical characteristics of cementitious mineral tobermorite from first principles. *Journal of Computational Chemistry* [online]. 2010, **32**(2), 306-314. DOI: 10.1002/jcc.21622.
- [68] MERLINO, S. a E. BONACCORSI. Double wollastonite chains: topological/conformational varieties, polytypic forms, isotypic compounds. *Zeitschrift für Kristallographie: Crystalline Materials* [online]. 2008, **223**, 85-97. DOI: 10.1524/zkri.2008.0006.
- [69] BIAGIONI, C., E. BONACCORSI, S. MERLINO a D. BERSANI. New data on the thermal behavior of 14Å tobermorite. *Cement and Concrete Research* [online]. 2013, **49**, 48-54. DOI: 10.1016/j.cemconres.2013.03.007.
- [70] YU, P. a R. KIRKPATRICK. Thermal dehydration of tobermorite and jennite. *Concrete Science and Engineering* [online]. 1999, **1**(3), 185-191. Dostupné z: <http://demo.webdefy.com/rilem-new/wp-content/uploads/2016/08/CSAE00309.pdf>
- [71] MITSUDA, T. a H. TAYLOR. Normal and Anomalous Tobermorites. *Mineralogical magazine* [online]. 1978, **42**, 229-235. DOI: 10.1180/minmag.1978.042.322.09.
- [72] HOFFMANN, C. a T. ARMBRUSTER. Clinotobermorite, $\text{Ca}_5[\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Ca}_5[\text{Si}_6\text{O}_{17}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, a natural C-SH(I) type cement mineral: determination of the substructure. *Zeitschrift für Kristallographie: Crystalline Materials* [online]. 1997, **212**, 864-873. DOI: 10.1524/zkri.1997.212.12.864.
- [73] KALOUSEK, G. Crystal Chemistry of Hydrous Calcium Silicates: I, Substitution of Aluminum in Lattice of Tobermorite. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 1957, **40**(3), 74-80. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1957.tb12579.x.
- [74] DIAMOND, S., J. WHITE a W. DOLCH. Effect of isomorphous substitution in hydrothermally-synthesized tobermorite. *The american mineralogist* [online]. 1966, **51**, 388-401.
- [75] KOMARNENI, S., R. ROY, D. ROY, C. FYFE a G. KENNEDY. Al-substituted tobermorite—The coordination of aluminum as revealed by solid-state ^{27}Al magic angle spinning (MAS) NMR. *Cement and Concrete Research* [online]. 1985, **15**(4), 723-728. DOI: [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(85\)90075-4](https://doi.org/10.1016/0008-8846(85)90075-4).

- [76] VESPA, M., R. DÄHN a E. WIELAND. Competition behaviour of metal uptake in cementitious systems: An XRD and EXAFS investigation of Nd- and Zn-loaded 11Å tobermorite. *Physics and Chemistry of the Earth* [online]. 2014, **70-71**, 32-38. DOI: 10.1016/j.pce.2014.01.001.
- [77] BLACK, L., A. STUMM, K. GARBEV, P. STEMMERMANN, K. HALLAM a G. ALLEN. X-ray photoelectron spectroscopy of aluminium-substituted tobermorite. *Cement and Concrete Research* [online]. 2005, **35**, 51-55. DOI: 10.1016/j.cemconres.2004.08.005.
- [78] SKIBSTED, J. a C. HALL. Characterization of cement minerals, cements and their reaction products at the atomic and nano scale. *Cement and Concrete Research* [online]. 2008, **38**(2), 205-225. DOI: 10.1016/j.cemconres.2007.09.010.
- [79] PANNAPARAYIL, T., S. KOMARNENI, E. BREVAL, D.M. ROY a L.N. MULAY. Fe³⁺-substituted tobermorites: Synthesis and characterization by Mössbauer spectroscopy and other techniques. *Materials Research Bulletin* [online]. 1985, **20**(12), 1393-1400. DOI: 10.1016/0025-5408(85)90156-4.
- [80] MOSTAFA, N.Y., E.A. KISHAR a S.A. ABO-EL-ENEIN. FTIR study and cation exchange capacity of Fe³⁺- and Mg²⁺-substituted calcium silicate hydrates. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2009, **473**(1), 538-542. DOI: 10.1016/j.jallcom.2008.06.029.
- [81] MOSTAFA, N.Y., A.A. SHALTOUT, H. OMAR a S.A. ABO-EL-ENEIN. Hydrothermal synthesis and characterization of aluminium and sulfate substituted 1.1nm tobermorites. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2009, **467**(1), 332-337. DOI: 10.1016/j.jallcom.2007.11.130.
- [82] EL-KORASHY, S.A. Hydrothermal Synthesis and Transition Metal Cations Exchange Characterization of Titanium and [Titanium+Alkali Metals] Substituted- 11Å Tobermorites. *Journal of the Korean Chemical Society* [online]. 2004, **48**(2), 129-136. DOI: 10.5012/jkcs.2004.48.2.129.
- [83] KOMARNENI, S. Cation-Exchange Properties of (Al Na)-Substituted Synthetic Tobermorites. *Clays and Clay minerals* [online]. 1987, **35**(5), 385-390. DOI: 10.1346/CCMN.1987.0350509.
- [84] AL-WAKEEL, E., S. EL-KORASHY, S. EL-HEMALY a M. RIZK. Divalent ion uptake of heavy metal cations by (aluminum + alkali metals) – substituted synthetic 1.1 nm-tobermorites. *Journal of Materials Science* [online]. 2001, **36**, 2405-2415. DOI: 10.1023/A:1017969729433.
- [85] PHAM, S. a W. PRINCE. Evolution of Microstructural Characteristics of Different Cement Materials Caused by Carbonation. *Applied Mechanics and Materials* [online]. 2014, (556-562), 628-632. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMM.556-562.628.
- [86] SUZUKI, K., T. NISHIKAWA a S. ITO. Formation and carbonation of C-S-H in water. *Cement and Concrete Research* [online]. 1985, **15**(2), 213-224. DOI: 10.1016/0008-8846(85)90032-8.
- [87] ŠAUMAN, Z. Carbonization of porous concrete and its main binding components. *Cement and Concrete Research* [online]. 1971, **1**(6), 645-662. DOI: 10.1016/0008-8846(71)90019-6.

- [88] BLACK, L., Ch. BREEN, J. YARWOOD, K. GARBEV, P. STEMMERMANN a B. GASHAROVA. Structural Features of C-S-H(I) and Its Carbonation in Air: A Raman Spectroscopic Study. Part II: Carbonated Phases. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 2007, **90**(3), 908-917. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2006.01429.x.
- [89] HENMI, Ch. a K. HENMI. Synthesis of spurrite and tilleyite at low CO₂ partial pressure. *Mineralogical Journal* [online]. 1978, **9**(2), 106-110. DOI: 10.2465/minerj.9.106.
- [90] TILLEY, C. Scawtite, a New Mineral from Scawt Hill, Co. Antrim. *Mineralogical Magazine* [online]. 1930, **22**(128), 222-224. DOI: 10.1180/minmag.1930.022.128.03.
- [91] PLUTH, J. a J. SMITH. The crystal structure of scawtite, Ca₇(Si₆O₁₈)(CO₃).2H₂O. *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry* [online]. 1973, **29**(1), 73-80. DOI: 10.1107/S0567740873002001.
- [92] KAPRÁLIK, I., L. ŠTEVULA, J. PETROVIČ a F. HANIC. Study of the system CaO-SiO₂-CO₂-H₂O in relation to scawtite under hydrothermal conditions. *Cement and Concrete Research* [online]. 1984, **14**(6), 866-872. DOI: 10.1016/0008-8846(84)90013-9.
- [93] ŠTEVULA, L. a J. PETROVIČ. Formation of scawtite from mixtures of CaO, magnesite and quartz under hydrothermal conditions. *Cement and Concrete Research*. 1981, **11**(4), 549-557. DOI: 10.1016/0008-8846(81)90084-3.
- [94] MARINCEA, S., E. BILAL, J. VERKAEREN, M.-L. PASCAL a M. FONTEILLES. Superposed parageneses in the spurrite-, tilleyite- and gehlenite-bearing skarns from Cornet Hill, Apuseni mountains, Romania. *The Canadian Mineralogist* [online]. 2001, **39**(5), 1435-1453. DOI: 10.2113/gscanmin.39.5.1435.
- [95] JOHN, E., T. MATSCHEI a D. STEPHAN. Nucleation seeding with calcium silicate hydrate – A review. *Cement and Concrete Research*. 2018, **113**, 74-85. DOI: 10.1016/j.cemconres.2018.07.003.
- [96] TAJUELO RODRIGUEZ, E., I. RICHARDSON, L. BLACK, E. BOEHM-COURJAULT, A. NONAT a J. SKIBSTED. Composition, silicate anion structure and morphology of calcium silicate hydrates (C-S-H) synthesised by silica-lime reaction and by controlled hydration of tricalcium silicate (C 3 S). *Advanced in Applied Ceramics: Structural, Functional and Bioceramics* [online]. 2015, **114**(7), 362-371. DOI: 10.1179/1743676115Y.0000000038.
- [97] NONAT, A. a X. LECOQ. The Structure, Stoichiometry and Properties of C-S-H Prepared by C3S Hydration Under Controlled Condition. *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Cement-Based Materials*. Berlin, Heidelberg: Springer, 1998, s. 197-207. ISBN 978-3-642-80432-8.
- [98] JENNINGS, H. Aqueous Solubility Relationships for Two Types of Calcium Silicate Hydrate. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 1986, **69**(8), 614-618. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1986.tb04818.x.
- [99] LOCHER, F. *Cement: principles of production and use*. Dusseldorf: Verlag Bau+Technik GmbH, 2006. ISBN 3-7640-0420-7.

- [100] STEINOUR, H. The System CaO-SiO₂-H₂O and the Hydration of the Calcium Silicates. *Chemical Reviews* [online]. 1947, **40**(3), 391-460. DOI: 10.1021/cr60127a003.
- [101] LOTHENBACH, B. a A. NONAT. Calcium silicate hydrates: Solid and liquid phase composition. *Cement and Concrete Research* [online]. 2015, **78**, 57-70. DOI: 10.1016/j.cemconres.2015.03.019.
- [102] CHEN, J., J. THOMAS, H. TAYLOR a H. JENNINGS. Solubility and structure of calcium silicate hydrate. *Cement and Concrete Research* [online]. 2004, **34**, 1499-1519. DOI: 10.1016/j.cemconres.2004.04.034.
- [103] HEANEY, P.J., C.T. PREWITT a G.V. GIBBS. *Silica: Physical Behavior, Geochemistry, and Materials Applications*. 1st. edition. Washington, D.C.: BookCrafters, Inc., 1994. ISBN 978-0-939950-35-5.
- [104] BERGNA, H. *The Colloid chemistry of silica: developed from a symposium sponsored by the Division of Colloid and Surface Chemistry, at the 200th National Meeting of the American Chemical Society, Washington, DC, August 26-31, 1990*. Washington, DC: American Chemical Society, 1994. ISBN 08-412-2103-0.
- [105] POLYAKOVA, I.G. The Main Silica Phases and Some of Their Properties. SCHMELZER, J.W.P. *Glass: selected properties and crystallization* [online]. Boston: De Gruyter, 2014, s. 197-268. ISBN 978-3-11-029838-3.
- [106] GÖRLICH, E. The structure of SiO₂ — Current views. *Ceramics International* [online]. 1982, **8**(1), 3-16. DOI: 10.1016/0272-8842(82)90009-8.
- [107] ILER, R. *The chemistry of silica: solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry*. New York: Wiley, 1979. ISBN 978-0-471-02404-0.
- [108] HOLLAND, T.C. *Silica Fume: User's manual*. Online. Lovettsville: Silica Fume Association, 2005. Dostupné z: <https://www.silicafume.org/pdf/silicafume-users-manual.pdf>
- [109] *Lea's chemistry of cement and concrete*. 4th ed. Oxford: Elsevier, 2004. ISBN 07-506-6256-5.
- [110] KOTLÍK, P. *Stavební materiály historických objektů: materiály, koroze, sanace*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 1999. ISBN 80-708-0347-9.
- [111] ŠAUMAN, Z. *Maltoviny I*. Brno: PC-DIR, 1993. ISBN 80-214-0509-0.
- [112] PERIĆ, J., M. VUČAK, R. KRSTULOVIĆ, Lj. BREČEVIĆ a D. KRALJ. Phase transformation of calcium carbonate polymorphs. *Thermochimica Acta* [online]. 1996, **277**, 175-186. DOI: 10.1016/0040-6031(95)02748-3.
- [113] ŠKVÁRA, F. *Technologie anorganických pojiv I*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 1995. ISBN 80-708-0224-3.
- [114] BYRAPPA, K a Masahiro YOSHIMURA. *Handbook of hydrothermal technology: a technology for crystal growth and materials processing*. Norwich, N.Y.: Noyes Publications, 2001, s. 845.
- [115] SCHAFTHAUL, K. *Gelehrten Anzeigen* [online]. Bayerische Akademie, 1845, **20**, 557 [cit. 2018-03-14]. Dostupné z: <https://archive.org/stream/gelehrteanzeige06wissgoog#page/n287/mode/2up>

- [116] BRUNNER, G. *Hydrothermal and supercritical water processes*. Amsterdam: Elsevier, 2014, 666 s. ISBN 978-044-4594-136.
- [117] MOREY, G. a F. INGERSON. The pneumatolytic and hydrothermal alteration and synthesis of silicates. *Economic Geology* [online]. 1937, **32**(5), 607-750. DOI: 10.2113/gsecongeo.32.5_Suppl.607.
- [118] FENG, S. a L. GUANGHUA. Hydrothermal and Solvothermal Syntheses. XU, R., W. PANG a Q. HUO. *Modern Inorganic Synthetic Chemistry*. Amsterdam: Elsevier, 2011, s. 63-95. DOI: 10.1016/B978-0-444-53599-3.10004-6. ISBN 978-0-444-53599-3.
- [119] ORTIZ-LANDEROS, J., C. GÓMEZ-YÁÑEZ, R. LÓPEZ-JUÁREZ, I. DÁVALOS-VELASCO a H. PFEIFFER. Synthesis of advanced ceramics by hydrothermal crystallization and modified related methods. *Journal of Advanced Ceramics* [online]. 2012, **1**(3), 204-220. DOI: 10.1007/s40145-012-0022-0.
- [120] CHAN, C.F., M. SAKIYAMA a T. MITSUDA. Kinetics of the CaO–quartz–H₂O reaction at 120° to 180°C in suspensions. *Cement and Concrete research* [online]. 1978, (8), 1-6. DOI: 10.1016/0008-8846(78)90052-2.
- [121] DICKINSON, C.F. a G.R. HEAL. Solid–liquid diffusion controlled rate equations. *Thermochimica Acta* [online]. 1999, **340-341**, 89-103. DOI: 10.1016/S0040-6031(99)00256-7.
- [122] BERNSTEIN, S. a K.T. FEHR. The formation of 1.13 nm tobermorite under hydrothermal conditions: 1. The influence of quartz grain size within the system CaO–SiO₂–D₂O. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* [online]. 2012, **58**(2), 84-91. DOI: 10.1016/j.pcrysgrow.2012.02.006.
- [123] FLINT, E., L. WELLS a H.F. MCMURDIE. Formation of hydrated calcium silicates et elevated temperatures and pressures. *Journal of Research of the National Bureau of Standarts* [online]. 1938, **21**, 617-638. Dostupné z: https://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/jres/21/jresv21n5p617_A1b.pdf
- [124] HARTMANN, A., D. SCHULENBERG a J.-Ch. BUHL. Synthesis and Structural Characterization of CSH-Phases in the Range of C/S = 0.41 - 1.66 at Temperatures of the Tobermorite Xonotlite Crossover. *Journal of Materials Science and Chemical Engineering* [online]. 2015, **3**, 39-55. DOI: 10.4236/msce.2015.311006.
- [125] TAYLOR, H. a G. BESSEY. A review of hydrothermal reactions in the system CaO - SiO₂ - H₂O. *Magazine of concrete research* [online]. 1950, **2**(4), 15-26. DOI: 10.1680/mac.1950.2.4.15.
- [126] SNELL, D. Review of Synthesis and Properties of Tobermorite, C-S-H(I), and C-S-H Gel. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 1975, **58**(7-8). DOI: 10.1111/j.1151-2916.1975.tb11478.x. Dostupné z: 292-295
- [127] EL-HEMALY, S.A.S., T. MITSUDA a H.F.W. TAYLOR. Synthesis of normal and anomalous tobermorites. *Cement and Concrete Research* [online]. 1977, **7**(4), 429-438. DOI: 10.1016/0008-8846(77)90071-0.
- [128] SATO, H. a M. GRUTZECK. Effect of Starting Materials on the Synthesis of Tobermorite. *Materials Research Society: Symposium K – Advanced Cementitious Systems: Mechanisms and Properties* [online]. 1992, **245**, 235-240. DOI: 10.1557/PROC-245-235.

- [129] KIKUMA, J., M. TSUNASHIMA, T. ISHIKAWA, S. MATSUNO, A. OGAWA, K. MATSUI a M. SATO. Effects of quartz particle size and water-to-solid ratio on hydrothermal synthesis of tobermorite studied by in-situ time-resolved X-ray diffraction. *Journal of Solid State Chemistry* [online]. 2011, **184**, 2066-2074. DOI: 10.1016/j.jssc.2011.05.061.
- [130] BRINKER, C.J. a G. SCHERER. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. San Diego: Academic Press, Inc., 1990. ISBN 978-0-12-134970-7.
- [131] EBELMEN, M. Sur le combinaisons des acides borique et silicique avec les éthers. *Annales de chimie et de physique* [online]. 1846, **17**, 129-167. Dostupné z: <http://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k34757f/f128.image>
- [132] GRAHAM, T. XXXV.—On the properties of silicic acid and other analogous colloidal substances. *Journal of the Chemical Society* [online]. 1864, , 318-327. DOI: 10.1039/JS8641700318.
- [133] ROY, R. Aids in Hydrothermal Experimentation: II, Methods of Making Mixtures for Both "Dry" and "Wet" Phase Equilibrium Studies. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 1956, **39**(4), 145-146. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1956.tb14180.x.
- [134] CARTER, C. a M. NORTON. *Ceramic materials: science and engineering*. 2nd ed. New York: Springer, 2013. ISBN 978-1-4614-3522-8.
- [135] PIERRE, A. *Introduction to Sol-Gel Processing* [online]. Boston, MA: Springer US, 1998 [cit. 2018-03-22]. ISBN 978-146-1556-596.
- [136] LIVAGE, J., M. HENRY a C. SANCHEZ. Sol-gel chemistry of transition metal oxides. *Progress in Solid State Chemistry* [online]. 1988, **18**(4), 259-341. DOI: 10.1016/0079-6786(88)90005-2.
- [137] CIHLÁŘ, J. Hydrolysis and polycondensation of ethyl silicates. 1. Effect of pH and catalyst on the hydrolysis and polycondensation of tetraethoxysilane (TEOS). *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* [online]. 1993, **70**(3), 239-251. DOI: 10.1016/0927-7757(93)80298-S.
- [138] KESSLER, V., G. SPIJKSMA, G. SEISENBAEVA, S. HÅKANSSON, D. BLANK a H. BOUWMEESTER. New insight in the role of modifying ligands in the sol-gel processing of metal alkoxide precursors: A possibility to approach new classes of materials. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* [online]. 2006, **40**, 163-179. DOI: 10.1007/s10971-006-9209-6.
- [139] BRUS, J. a P. KOTLÍK. Sol–gel polykondenzace alkoxyasilanů, struktura a vlastnosti siloxanových materiálů. *Chemické listy* [online]. 1998, **92**, 302-311. Dostupné z: http://chemicke-listy.cz/docs/full/1998_04_302-311.pdf
- [140] HENCH, L. a J. WEST. The sol-gel process. *Chemical Reviews* [online]. 1990, **90**, 33-72. DOI: 10.1021/cr00099a003.
- [141] LUTH, W. a C. INGAMIELLS. Gel preparation of starting materials for hydrothermal experimentation. *American Mineralogist* [online]. 1965, **50**, 255-258. Dostupné z: http://www.minsocam.org/ammin/AM50/AM50_255.pdf

- [142] HAMILTON, D. The Preparation of Silicate Compositions by a Gelling Method. *Mineralogical Magazine* [online]. 1968, **36**(282), 832-838. DOI: 10.1180/minmag.1968.036.282.11.
- [143] HE, Z., W. LIANG, L. WANG a J. WANG. Synthesis of C3S by sol-gel technique and its features. *Journal of Wuhan University of Technology: Materials Science Edition* [online]. 2010, **25**(1), 138-141. DOI: 10.1007/s11595-010-1138-0.
- [144] BALÁŽ, P. *Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering*. Berlin: Springer, 2008. ISBN 978-3-540-74854-0.
- [145] TKÁČOVÁ, K. *Mechanical Activation of Minerals*. Amsterdam: Elsevier, 1989. ISBN 0-444-98828-9.
- [146] STEINKE, U. a K. TKÁČOVÁ. Mechanochemistry of Solids - Real Structure and Reactivity. *Journal of Materials Synthesis and Processing* [online]. 2000, **8**(34), 197-203. DOI: 10.1023/A:1011364110355.
- [147] BOLDYREV, V.V. Hydrothermal reactions under mechanochemical action. *Powder Technology* [online]. 2002, **122**, 247-254. DOI: 10.1016/S0032-5910(01)00421-1.
- [148] SAITO, F., G. MI a M. HANADA. Mechanochemical synthesis of hydrated calcium silicates by room temperature grinding. *Solid State Ionics* [online]. 1997, **101-103**, 37-43. DOI: 10.1016/S0167-2738(97)84006-4.
- [149] MI, G., F. SAITO a M. HANADA. Mechanochemical synthesis of tobermorite by wet grinding in a planetary ball mill. *Powder Technology* [online]. 1997, **93**, 77-81. DOI: 10.1016/S0032-5910(97)03261-0.
- [150] GARBEV, K., G. BEUCHLE, M. BORNEFELD, L. BLACK a P. STEMMERMANN. Cell Dimensions and Composition of Nanocrystalline Calcium Silicate Hydrate Solid Solutions. Part 1: Synchrotron-Based X-Ray Diffraction. *Journal of American Ceramic Society* [online]. 2008, **91**(9), 3005-3014. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2008.02484.x.
- [151] Mikromleté písky. *Sklopísek Střeleč: Kvalita v každém zrnku* [online]. Střeleč: Internetová agentura UVM interactive, s.r.o., 2017. Dostupné z: <https://glassand.eu/nase-pisky/podle-druhu/mikromlete-pisky>
- [152] MUSIĆ, S., N. FILIPOVIĆ-VINCEKOVIĆ a L. SEKOVANIĆ. Precipitation of amorphous SiO₂ particles and their properties. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* [online]. 2011, **28**(1), 89-94. DOI: 10.1590/S0104-66322011000100011.
- [153] RICHARDSON, I.G., J. SKIBSTED, L. BLACK a R.J. KIRKPATRICK. Characterisation of cement hydrate phases by TEM, NMR and Raman spectroscopy. *Advances in Cement Research*. 2010, **22**(4), 233-248. DOI: 10.1680/adcr.2010.22.4.233.
- [154] GARBEV, K., P. STEMMERMANN, L. BLACK, Ch. BREEN, J. YARWOOD a B. GASHAROVA. Structural Features of C-S-H(I) and Its Carbonation in Air-A Raman Spectroscopic Study. Part I: Fresh Phases. *Journal of the American Ceramic Society*. 2007, **90**(3), 900-907. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2006.01428.x.

- [155] TAKAHASHI, PDF 00-019-1364 (ICDD,2004). Private Communication. Governmental Indus. Research Inst., Ikeda, Osaka, Japan, 1967.
- [156] YOUNG, R. A., P. E. MACKIE a R. B. VON DREELE. Application of the pattern-fitting structure-refinement method of X-ray powder diffractometer patterns. *Journal of Applied Crystallography*. 1977, **10**(4), 262-269. DOI: 10.1107/S0021889877013466.
- [157] PECHARSKY, V. a P. ZAVALIJ. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. 2 vydání. New York: Springer, 2009. ISBN 978-0-387-09578-3.
- [158] GMIRA, A., R.J.-M. PELLENG, I. RANNOU, L. DUCLAUX, C. CLINARD, T. CACCIAGUERRA, N. LEQUEUX a H. VAN DAMME. A Structural Study of Dehydration/Rehydration of Tobermorite, a Model Cement Compound. *Studies in Surface Science and Catalysis: Characterization of Porous Solids VI, Proceedings of the 6th International Symposium on the Characterization of Porous Solids (COPS-VI)*. 2002, **144**, 601-608. Studies in Surface Science and Catalysis. DOI: 10.1016/S0167-2991(02)80186-0.
- [159] BALTAKYS, K. a E. PRICHOCKIENE. Influence of CaO reactivity on the formation of low-base calcium silicate hydrates. *Material Science Poland* [online]. 2010, **28**(1), 295-304. Dostupné z: <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.606.6181&rep=rep1&type=pdf>
- [160] SMALAKYS, G. a R. SIAUCIUNAS. The synthesis of 1.13 nm tobermorite from carbonated opoka. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2018, **134**(1), 493-502. DOI: 10.1007/s10973-018-7418-1.
- [161] MATSUI, K., J. KIKUMA, M. TSUNASHIMA, T. ISHIKAWA, S. MATSUNO, A. OGAWA a M. SATO. In situ time-resolved X-ray diffraction of tobermorite formation in autoclaved aerated concrete: Influence of silica source reactivity and Al addition. *Cement and Concrete Research*. 2011, **41**(5), 510-519. DOI: 10.1016/j.cemconres.2011.01.022.
- [162] ISU, N., H. ISHIDA a T. MITSUDA. Influence of quartz particle size on the chemical and mechanical properties of autoclaved aerated concrete (I) tobermorite formation. *Cement and Concrete Research*. 1995, **25**(2), 243-248. DOI: 10.1016/0008-8846(95)00003-8.
- [163] KLIMESCH, D., A. RAY a B. SLOANE. Autoclaved cement-quartz pastes: The effects on chemical and physical properties when using ground quartz with different surface areas Part I. *Cement and Concrete Research*. 1996, **26**(9), 1399-1408. DOI: 10.1016/0008-8846(96)00117-2.
- [164] TAJUELO RODRIGUEZ, E., K. GARBEV, D. MERZ, L. BLACK a I. G. RICHARDSON. Thermal stability of C-S-H phases and applicability of Richardson and Groves' and Richardson C-(A)-S-H(I) models to synthetic C-S-H. *Cement and Concrete Research*. 2017, **93**, 45-56. DOI: 10.1016/j.cemconres.2016.12.005.

- [165] HARKER, R. Dehydration Series in the System CaSiO_3 - SiO_2 - H_2O . *Journal of the American Ceramic Society*. 1964, **47**(10), 521-529. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1964.tb13802.x.
- [166] QU, X. a X. ZHAO. Previous and present investigations on the components, microstructure and main properties of autoclaved aerated concrete – A review. *Construction and Building Materials*. 2017, **135**, 505-516. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2016.12.208.
- [167] HE, T., R. XU, Ch. CHEN, L. YANG, R. YANG a Y. DA. Carbonation modeling analysis on carbonation behavior of sand autoclaved aerated concrete. *Construction and Building Materials*. 2018, **189**, 102-108. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.08.199.
- [168] BELL, N. S., S. VENIGALLA, P. M. GILL a J. H. ADAIR. Morphological Forms of Tobermorite in Hydrothermally Treated Calcium Silicate Hydrate Gels. *Journal of the American Ceramic Society*. 1996, **79**(8), 2175-2178. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1996.tb08953.x.
- [169] HARKER, R. I. Scawtite and its synthesis. *Mineralogical Magazine and Journal of the Mineralogical Society*. 1965, **34**(268), 232-236. DOI: 10.1180/minmag.1965.034.268.18.
- [170] MITSUYUK, B.A., L.I. GOROTSKAYA a A.I. RASTRENKO. The nature and properties of the new varieties of silica. *Geochemistry International*. 1976, **13**, 101-111.
- [171] HOUSTON, J. R., R. S. MAXWELL a S. A. CARROLL. Transformation of meta-stable calcium silicate hydrates to tobermorite: reaction kinetics and molecular structure from XRD and NMR spectroscopy. *Geochemical Transactions*. 2009, **10**(1), 1-14. DOI: 10.1186/1467-4866-10-1.
- [172] ZHAO, Q., Ch. CUI, B. HE a . DING. Investigation of the mechanism of slow hydration in low w/c ratio RPC matrix under long-term autoclaved curing. *Construction and Building Materials* [in progress]. 2020, **237**. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.117660.
- [173] MITSUDA, T. Synthesis of tobermorite from zeolite. *Mineralogical Journal*. 1970, **6**(3), 143-158. DOI: 10.2465/minerj1953.6.143.
- [174] GARBEV, K., M. BORNEFELD, G. BEUCHLE a P. STEMMERMANN. Cell Dimensions and Composition of Nanocrystalline Calcium Silicate Hydrate Solid Solutions. Part 2: X-Ray and Thermogravimetry Study. *Journal of the American Ceramic Society*. 2008, **91**(9), 3015-3023. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2008.02601.x.
- [175] BIAGIONI, Ch. Calcium silicate hydrates: Crystal structure and thermal behaviour. *Plinius*. 2011, **37**, 1-8. Dostupné také z: http://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:CToS273tK6oJ:www.socminpet.it/SIMP/index.php/plinius-ita/item/download/106_fc048e22915db595b61595f26784cd42+&cd=2&hl=cs&ct=clnk&gl=cz&client=firefox-b-d

- [176] ASSARSSON, G. O. Hydrothermal reactions of calcium hydroxide—quartz at 120-220°. *The Journal of Physical Chemistry*. 1960, **64**(3), 328-331. DOI: 10.1021/j100832a010.
- [177] ALUJEVIĆ, V., A. BEZJAK a A. GLASNOVIĆ. Kinetic study of the hydrothermal reaction in CaO-quartz system. *Cement and Concrete Research*. 1986, **16**(5), 695-699. DOI: 10.1016/0008-8846(86)90043-8.
- [178] ŠTEVULA, L. a J. PETROVIĆ. Formation of an intermediate C-S-H phase during the hydrothermal synthesis of gyrolite. *Cement and Concrete Research*. 1983, **13**(5), 684-688. DOI: 10.1016/0008-8846(83)90058-3.
- [179] SHAW, S., C. M. B. HENDERSON a S. M. CLARK. Hydrothermal synthesis of cement phases: An in situ synchrotron, energy dispersive diffraction study of reaction kinetics and mechanisms. *High Pressure Research*. 2001, **20**(1-6), 311-324. DOI: 10.1080/08957950108206179.
- [180] LEVINSKAS, R., A. BALTUŠNIKAS, I. LUKOŠIŪTĖ, K. BALTAKYS, R. KALPOKAITĖ-DIČKUVIENĖ a A. GRYBĖNAS. Modification of structure of synthetic gyrolite. *Materials Research Innovations*. 2013, **17**(7), 495-500. DOI: 10.1179/1433075X13Y.0000000103.
- [181] BALTAKYS, K., R. JAUBERTHIE, R. SIAUCIUNAS a R. KAMINSKAS. Influence of modification of SiO₂ on the formation of calcium silicate hydrate. *Materials Science- Poland*. 2007, **25**(3), 1-8.
- [182] CHAN, C.F. a T. MITSUDA. Formation of 11 Å tobermorite from mixtures of lime and colloidal silica with quartz. *Cement and Concrete Research*. 1978, **8**(2), 135-138. DOI: 10.1016/0008-8846(78)90001-7.
- [183] WIEKER, W., A.-R. GRIMMER, A. WINKLER, M. MÄGI, M. TARMAK a E. LIPPMAA. Solid-state high-resolution ²⁹Si NMR spectroscopy of synthetic 14 Å, 11 Å and 9 Å tobermorites. *Cement and Concrete Research*. 1982, **12**(3), 333-339. DOI: 10.1016/0008-8846(82)90081-3.
- [184] KIRKPATRICK, R. J., J.L. YARGER, P. F. MCMILLAN, Y. PING a X. CONG. Raman spectroscopy of C-S-H, tobermorite, and jennite. *Advanced Cement Based Materials*. 1997, **5**(3-4), 93-99. DOI: 10.1016/S1065-7355(97)00001-1.
- [185] MADDALENA, R., Ch. HALL a A. HAMILTON. Effect of silica particle size on the formation of calcium silicate hydrate [C-S-H] using thermal analysis. *Thermochimica Acta*. 2019, **672**, 142-149. DOI: 10.1016/j.tca.2018.09.003. ISSN 00406031.
- [186] ORTABOY, S., J. LI, G. GENG, R. J. MYERS, P. J. M. MONTEIRO, R. MABOUDIAN a C. CARRARO. Effects of CO₂ and temperature on the structure and chemistry of C-(A-)S-H investigated by Raman spectroscopy. *RSC Advances*. 2017, **7**(77), 48925-48933. DOI: 10.1039/C7RA07266J.
- [187] HIGL, J., M. KÖHLER a M. LINDÉN. Confocal Raman microscopy as a non-destructive tool to study microstructure of hydrating cementitious materials. *Cement and Concrete Research*. 2016, **88**, 136-143. DOI: 10.1016/j.cemconres.2016.07.005.

- [188] BIAGIONI, C., E. BONACCORSI, S. MERLINO, D. BERSANI a C. FORTE. Thermal behaviour of tobermorite from N'Chwaning II mine (Kalahari Manganese Field, Republic of South Africa) II. Crystallographic and spectroscopic study of tobermorite 10 Å. *European Journal of Mineralogy*. 2012, **24**(6), 991-1004. DOI: 10.1127/0935-1221/2012/0024-2239.
- [189] FROST, R. L., M. MAHENDRAN, K. POOLOGANATHAN a Y. XI. Raman spectroscopic study of the mineral xonotlite $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$ —A component of plaster boards. *Materials Research Bulletin*. 2012, **47**(11), 3644-3649. DOI: 10.1016/j.materresbull.2012.06.047.
- [190] SASAKI, K., T. MASUDA, H. ISHIDA a T. MITSUDA. Synthesis of Calcium Silicate Hydrate with Ca/Si = 2 by Mechanochemical Treatment. *Journal of the American Ceramic Society*. 1997, **80**(2), 472-476. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1997.tb02853.x.
- [191] KOSOVA, N., A.Kh. KHABIBULLIN a V.V. BOLDYREV. Hydrothermal reactions under mechanochemical treating. *Solid State Ionics*. 1997, **101-103**, 53-58. DOI: 10.1016/S0167-2738(97)84008-8.
- [192] RÓŻYCKA, A. a Ł. KOTWICA. Effect of alkali on the synthesis of single phase gyrolite in the system CaO-quartz-H₂O. *Construction and Building Materials*. 2020, **239**, 1-12. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.117799.
- [193] VAN LIER, J. A., P. L. DE BRUYN a J. Th. G. OVERBEEK. The solubility of quartz. *The Journal of Physical Chemistry*. 1960, **64**(11), 1675-1682. DOI: 10.1021/j100840a017.
- [194] STUMM, A., K. GARBEV, G. BEUCHLE, L. BLACK, P. STEMMERMANN a R. NÜESCH. Incorporation of zinc into calcium silicate hydrates, Part I: formation of C-S-H(I) with C/S=2/3 and its isochemical counterpart gyrolite. *Cement and Concrete Research*. 2005, **35**(9), 1665-1675. DOI: 10.1016/j.cemconres.2004.11.007.
- [195] MITSUDA, T., S. KOBAYAKAWA a H. TORAYA. Characterization of hydrothermally formed C-S- H. In: *Proceedings of the Eighth International Symposium on the Chemistry of Cement*. Rio de Janeiro, 1986, s. 173-178.
- [196] NIEDERMAYR, A., S. J. KÖHLER a M. DIETZEL. Impacts of aqueous carbonate accumulation rate, magnesium and polyaspartic acid on calcium carbonate formation (6–40°C). *Chemical Geology*. 2013, **340**, 105-120. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2012.12.014.
- [197] ORAL, Ç. M. a B. ERCAN. Influence of pH on morphology, size and polymorph of room temperature synthesized calcium carbonate particles. *Powder Technology*. 2018, **339**, 781-788. DOI: 10.1016/j.powtec.2018.08.066.
- [198] GLASSER, F.P. a S. Y. HONG. Thermal treatment of C–S–H gel at 1 bar H₂O pressure up to 200 °C. *Cement and Concrete Research*. 2003, **33**(2), 271-279. DOI: 10.1016/S0008-8846(02)00959-6.
- [199] KRAUTWURST, N., L. NICOLEAU, M. DIETZSCH et al. Two-Step Nucleation Process of Calcium Silicate Hydrate, the Nanobrick of Cement. *Chemistry of Materials*. 2018, **30**(9), 2895-2904. DOI: 10.1021/acs.chemmater.7b04245.

8 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

Å	- Ångström, 10^{-10} m
BET	- Brunauer-Emmett-Teller
C/S	- molární poměr CaO/SiO ₂
C ₂ S	- 2CaO·SiO ₂
C ₂ SH	- 2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O
C ₃ S	- 3CaO·SiO ₂
CaSiOOH	- syntetizovaný prekurzor s obecným složením Ca _v Si _x O _y OH
C–S–H	- CaO–SiO ₂ –H ₂ O
DTA	- diferenční termická analýza
GD	- Grace Davison (značka mikrosiliky)
H/S	- molární poměr vody a oxidu křemičitého
IMA CNMNC	- International Mineralogical Association Commission on New Minerals, Nomenclature and Classification
MAS-NMR	- Magic angle spinning nuclear magnetic resonance
MDO	- maximum degree of order
OD	- order-disorder
RPC	- reactive powder composite
S _{BET}	- specifický měrný povrch stanovený metodou BET
SEM	- skenovací elektronová mikroskopie
SiOOH	- syntetizovaný prekurzor s obecným složením Si _x O _y OH
SUK	- speciálně umletý křemičitý písek
TEOS	- tetraethyl orthosilikát
TG	- termogravimetrie
THF	- tetrahydrofuran
v/p	- voda:pevná látka (poměr množství vody a pevné látky)
XRD	- rentgenová difrakční analýza

9 PUBLIKAČNÍ A VĚDECKÁ ČINNOST AUTORA

Publikace v recenzovaných časopisech s impaktovaným faktorem:

FRANC, A.; MUŠELÍK, J.; ZEMAN, J.; LUKÁŠOVÁ, I.; KURHAJEC, S.; BARTONÍČKOVÁ, E.; GALVÁNKOVÁ, L.; MIKA, F.; MARTIN, D.; VETČHÝ, D. The effect of amorphous and crystal sodium warfarin and its content uniformity on bioequivalence of tablets. *EUROPEAN JOURNAL OF PHARMACEUTICAL SCIENCES*, 2018, č. 125, s. 120-129. ISSN: 0928-0987.

Publikace v časopisech zařazených do databáze Scopus:

GALVÁNKOVÁ, L.; LÉDL, M.; BERANOVÁ, D.; OPRAVIL, T. Stabilization of the ammonia in SNCR fly ash - the influence of tannins presence on the preparation of an autoclaved aerated concrete. In *International Conference Building Materials, Products and Technologies 4–6 June 2019, Lednice, Czech Republic. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. Lednice: IOP Publishing, 2019. s. 1-8. ISSN: 1757-8981.

BERANOVÁ, D.; GALVÁNKOVÁ, L.; MÁŠILKO, J.; PTÁČEK, P. The products of a high temperature reaction of fly ash with lime and soda. In *International Conference Building Materials, Products and Technologies 4–6 June 2019, Lednice, Czech Republic. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. Lednice: IOP Publishing, 2019.

LÉDL, M.; GALVÁNKOVÁ, L.; DROCHYTKA, R. The Impact of Fly Ash after SNCR Treated with Tannin-Based Products on AAC Production. In *Solid State Phenomena. Solid State Phenomena*. Switzerland: Trans Tech Publications, 2019. s. 173-179. ISSN: 1012-0394.

GALVÁNKOVÁ, L.; BARTONÍČKOVÁ, E.; OPRAVIL, T.; TKACZ, J.; PTÁČEK, P. The influence of starting materials' solubility on tobermorite structure formation under the hydrothermal conditions. In *International Conference Building Materials, Products and Technologies 29–31 May 2018, Blansko-Češkovice, Czech Republic. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. Blansko-Češkovice: IOP Publishing, 2018. s. 1-7. ISSN: 1757-899X.

KEJÍK, P.; BÍLEK Jr., V.; BULEJKO, P.; HAJZLER, J.; BŘEZINA, M.; GALVÁNKOVÁ, L.; KALINA, L. Porous Systems Based on Alkali-Activated Fly Ash. In *Binders, Materials and Technologies in Modern Construction IV. Solid State Phenomena*. Switzerland: Trans Tech Publications, 2018. s. 179-184. ISBN: 978-3-0357-1348-0. ISSN: 1662-9779.

LÉDL, M.; GALVÁNKOVÁ, L.; DROCHYTKA, R. Effect of Ammonium ion content in Fly Ash after Selective Non-catalytic Reduction (SNCR) on Physical and Mechanical Properties of Autoclaved Aerated Concrete (AAC). In *Solid State Phenomena. Solid State Phenomena*. Switzerland: Trans Tech Publications, 2018. s. 148-153. ISSN: 1662-9779.

GALVÁNKOVÁ, L.; LÉDL, M.; OPRAVIL, T.; BERANOVÁ, D.; TKACZ, J. Influence of ammonia content in SNCR fly ash on phase composition and morphology of autoclaved aerated concrete (AAC). In *Binders, Materials and Technologies in Modern Construction IV. Solid State Phenomena*. Switzerland: Trans Tech Publications, 2018. s. 167-172. ISBN: 978-3-0357-1348-0. ISSN: 1662-9779.

SOLNÝ, T.; PTÁČEK, P.; GALVÁNKOVÁ, L.; MÁSilKO, J.; TKACZ, J.; DAMBORSKÝ, P. Investigation on preparation of 2D shaped magnetite nanoparticles by precipitation of Mohr's salt. In *8TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON NANOMATERIALS - RESEARCH & APPLICATION (NANOCON 2016)*. 1. OSTRAVA: TANGER LTD, 2017. s. 189-194. ISBN: 978-80-87294-71-0.

GALVÁNKOVÁ, L.; MÁSilKO, J.; SOLNÝ, T.; ŠTĚPÁNKOVÁ, E. Tobermorite synthesis under hydrothermal conditions. In *International Conference on Ecology and new Building materials and products. Procedia Engineering*. Elsevier, 2016. s. 100-107. ISSN: 1877-7058.

Patenty, užité a funkční vzory:

PTÁČEK, P.; OPRAVIL, T.; ŠOUKAL, F.; GALVÁNKOVÁ, L.; BERANOVÁ, D.; Vysoké učení technické v Brně: Způsob stabilizace zbytkového amoniaku ve směsi obsahující vedlejší energetické produkty pomocí taninu. 307018, patent. (2017)

DLABAJOVÁ, L.; BERANOVÁ, D.; HAVLICA, J.; KOUTNÝ, O.; KRATOCHVÍL, J.; Vysoké učení technické v Brně: *Balistický ochranný panel*. 33406, užité vzor. (2019)

DLABAJOVÁ, L.; KOUTNÝ, O.; KRATOCHVÍL, J.; HAVLICA, J.: BOG-19-11-003; *Pokročilý cementový kompozit se zvýšenou balistickou odolností*. BOGGES, spol. s r. o. Hněvkovského 30/65 Brno 61700. (funkční vzorek)

KOUTNÝ, O.; KRATOCHVÍL, J.; DLABAJOVÁ, L.; HAVLICA, J.: BOG-19-11-004; *Pokročilý cementový kompozit se zvýšenou balistickou odolností*. BOGGES, spol. s r. o. Hněvkovského 30/65 Brno 61700. (funkční vzorek)

Konferenční sborníky s plným uvedením textu:

GALVÁNKOVÁ, L.; BARTONÍČKOVÁ, E.; OPRAVIL, T. The influence of different starting conditions to the hydrothermal formation of tobermorite - influence of silica source and water-to-solid ratio. In *15th International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC 2019) Congress proceedings – Papers and Posters Proceedings. 5th International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC 2019) Congress proceedings – Papers and Posters Proceedings*. first edition. Praha: Research Institute of Binding Materials Prague, 2019. s. 1-11. ISSN: 2523-935X.

LÉDL, M.; GALVÁNKOVÁ, L.; DROCHYTKA, R. Pórobeton z popílku po selektivní nekatalytické redukci. In *Sborník recenzovaných přednášek konference popílky ve stavebnictví 2019*. Brno: Fakulta stavební VUT v Brně, 2019. s. 55-64. ISBN: 978-80-214-5751-5.

GALVÁNKOVÁ, L. Možnosti využití vedlejších energetických produktů jako surovin pro hydrotermální reakce. In *Sborník recenzovaných přednášek konference popílky ve stavebnictví 2015*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2015. s. 71-79. ISBN: 978-80-214-5192-6.

GALVÁNKOVÁ, L.; OPRAVIL, T. Possibilities of using energy by- products as raw materials for hydrothermal reaction. In *Czech Chemical Society Symposium Series. Conference proceedings, Chemistry and life 2015*, Brno: Brno University of Technology, Faculty of Chemistry, 2015. s. 62-65. ISSN 2336-7210

Abstrakty mezinárodních konferencí:

GALVÁNKOVÁ, L.; BARTONÍČKOVÁ, E.; ŠVEC, J. *The effect of mechanochemical activation of starting materials to hydrothermal synthesis of C-S-H phases*. XVI ECerS CONFERENCE 2019 - Abstract Book. Turín: 2019. s. 776-776.

ŽÁKOVÁ, K.; BARTONÍČKOVÁ, E.; GALVÁNKOVÁ, L.; ŠVEC, J. *Synthesis of ceramic materials based on Ca-Co-O system by citric acid method*. XVI ECerS CONFERENCE 2019 - Abstract Book. Turín: 2019. s. 747-747.

GALVÁNKOVÁ, L.; OPRAVIL, T.; MÁŠILKO, J.; BARTONÍČKOVÁ, E. *Influence of the starting conditions to tobermorite synthesis from CaO-SiO₂-H₂O system*. ECerS 2017 Book of abstracts. Budapešť: AKCongress, 2017. s. 63-63. ISBN: 978-963-454-094-6.

Projekty:

FW01010077 – Žáromateriály vyráběné sol gel technologií, zahájení: 1. 1. 2020, ukončení: 31. 12. 2022

FW01010021 – Prostředky pro zvýšení balistické ochrany vozidel a kritické infrastruktury, zahájení: 1. 1. 2020, ukončení: 31. 12. 2024

734833, Geodust - Utilization of secondary raw material in geopolymers production, H2020-MSCA-RISE-2016, zahájení: 1. 1. 2017, ukončení: 31. 12. 2020

TJ01000089 - Pokročilý cementový kompozit se zvýšenou balistickou odolností, zahájení: 1. 1. 2018, ukončení: 31. 12. 2019

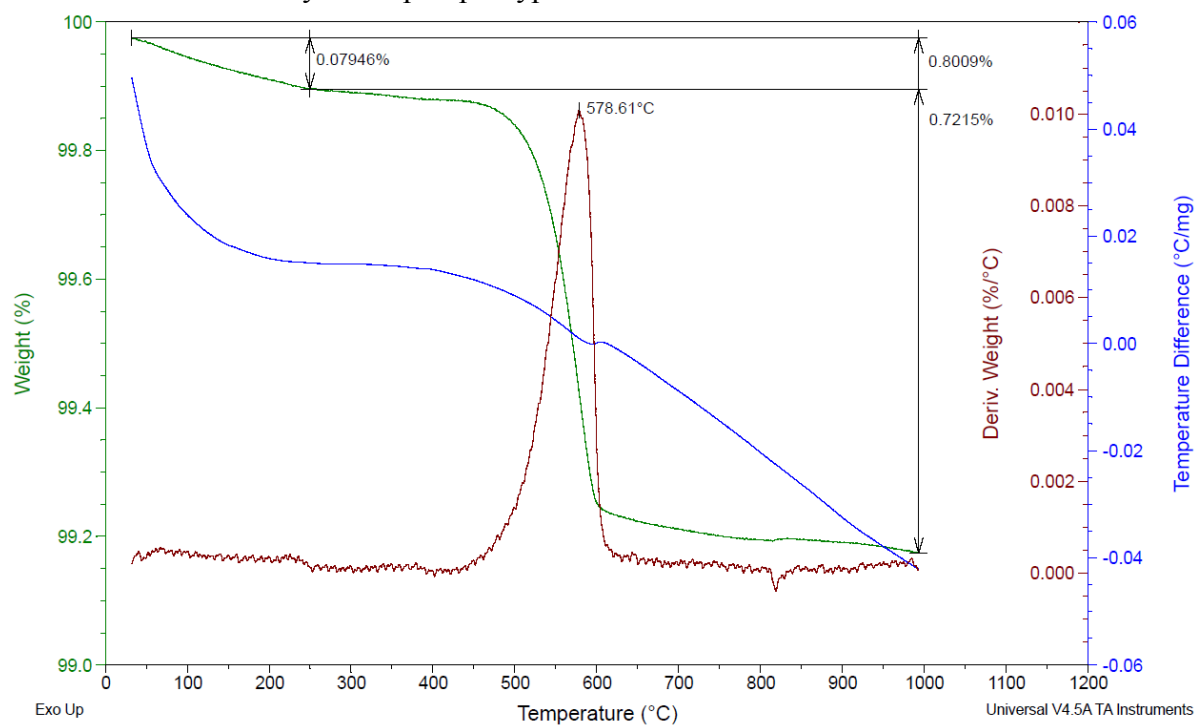
FAST/FCH-J-18-5411 - Stabilizace amonných sloučenin v popílcích po SNCR a jejich využití pro výrobu autoklávovaného pórobetonu, zahájení: 01. 01. 2018, ukončení: 31. 12. 2018

FCH-FAST-J-17-4517 - Výzkum vlivu popílku po selektivní nekatalytické redukci (SNCR) na výsledné fyzikální a mechanické vlastnosti pórobetonu a tvorbu hydratačních produktů, zahájení: 01. 01. 2017, ukončení: 31. 12. 2017

LO1211 – Centrum materiálového výzkumu na FCH VUT v Brně – udržitelnost a rozvoj, zahájení: 01. 01. 2014, ukončení: 31. 12. 2018

10 PŘÍLOHY

Příloha 1: TG-DTA analýza - vápno po výpalu na 1000°C/1 hod



Příloha 2: SEM analýza – vzorek po mechanochemické aktivaci M₂SiOOH, zvětšení 20 000 x

