



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

ZKRÁCENÁ VERZE DOKTORSKÉ PRÁCE

SUMMARY OF DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ing. Lucie Dlabajová

ŠKOLITEL

SUPERVISOR

prof. Ing. Petr Ptáček, Ph.D.

BRNO 2020

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.

KLÍČOVÁ SLOVA

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

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.

KEYWORDS

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

OBSAH

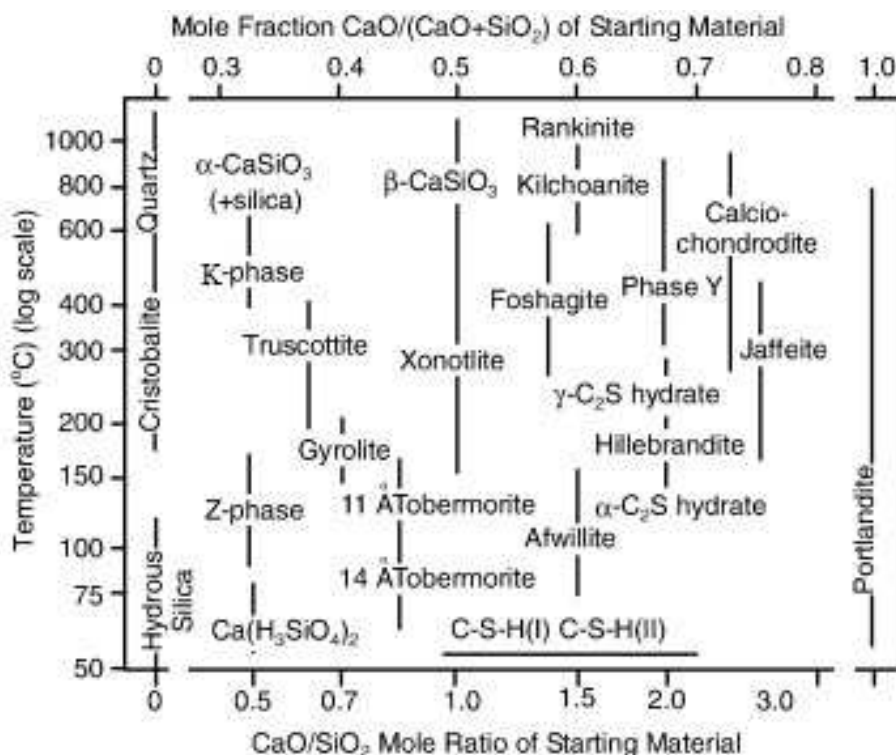
1	TEORETICKÁ ČÁST.....	4
1.1	Vápenaté hydrosilikáty	4
1.1.1	Skupina wollastonitu	5
1.1.2	Skupina jennitu.....	5
1.1.3	Skupina gyrolitu	5
1.2	Skupina tobermoritu.....	6
1.2.1	14 Å tobermorit	7
1.2.2	11 Å tobermorit	7
1.2.3	9 Å tobermorit	8
1.3	Hydrotermální reakce.....	8
1.3.1	Příprava tobermoritu	8
1.3.2	Mechanochemická syntéza prekursorů pro hydrotermální syntézu.....	8
2	CÍL PRÁCE.....	9
3	POUŽITÉ METODY MĚŘENÍ.....	9
3.1	Přehled vstupních surovin a jejich charakterizace	9
3.1.1	Mechanochemická předúprava vstupních surovin.....	10
3.2	Rentgenová difrakční analýza	10
3.3	Termogravimetrická a diferenční termická analýza.....	10
3.4	Skenovací elektronová mikroskopie	10
3.5	Ramanova spektroskopie	10
3.6	BET analýza	10
3.7	Laserový analyzátor velikosti částic	10
4	VÝSLEDKY PRÁCE.....	11
4.1	Vliv v/p poměru a délky reakce	11
4.2	Vliv použitého křemičitého zdroje.....	14
4.3	Dvoukroková syntéza – mechanochemická předúprava.....	24
4.3.1	První krok – mechanochemická předúprava vstupních surovin	24
4.3.2	Druhý krok – hydrotermální syntéza.....	25
5	ZÁVĚR.....	26
6	POUŽITÉ ZDROJE	29
7	ŽIVOTOPIS	31
8	PUBLIKAČNÍ ČINNOST	32

1 TEORETICKÁ ČÁST

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

1.1 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 [1]. 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.



Obrázek 1 Systém $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ fází v rozmezí teplot 50–1000 °C, převzato z [2] a upraveno dle [3]

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 [4]. Díky této strukturní podobnosti a téměř amorfni struktuře se začaly hydratační produkty cementu obecně označovat jako C–S–H gel.

Většina krystalických vápenatých hydrosilikátů lze připravit pouze za hydrotermálních podmínek, tedy v uzavřeném vodném systému za zvýšené teploty (více jak 100 °C) a zvýšeného

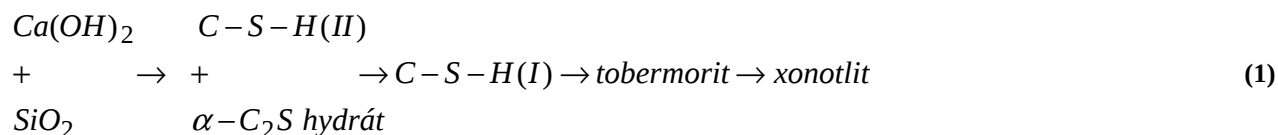
tlaku. Oblasti stability jednotlivých krystalických C–S–H fází jsou prezentovány na obrázku 1. Z diagramu je patrné, že existuje řada možných fází vznikajících při podobných podmínkách, díky čemuž je sledování vzniku i stability jednotlivých fází obtížné. Brandštetr a Šauman [5] uvádí dva hlavní důvody 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.

1.1.1 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. 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 C/S poměrem C–S–H fáze a dochází k ní při teplotách nad 800 °C (viz obrázek 1) [6].

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. V přírodě se vyskytuje společně s dalšími na vápník chudými vápenatými hydrosilikáty, jako je wollastonit a tobermorit. [1]. Je stabilní do zhruba 800 °C, kdy dochází k jeho dehydroxylaci a přeměně na β -wollastonit [6]. Synteticky jej lze připravit hydrotermálně z vhodných výchozích látek obsahujících reaktivní oxid vápenatý a oxid křemičitý v C/S poměru pohybujícím se okolo 1. 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. [7] navrhli jako další meziprodukt tobermorit, ze kterého by měl topotakticky vznikat xonotlit. Obecně lze tedy vznik xonotlitu schematicky zapsat takto [8]:



1.1.2 Skupina jennitu

Jennit byl objeven a popsán v roce 1966 Carpentrem a kol. [9]. 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 [4] 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.

1.1.3 Skupina gyrolitu

Do této skupiny patří vápenaté hydrosilikáty s nízkým C/S poměrem. Větší význam mají pouze gyrolit a Z-fáze [5]. Gyrolit byl poprvé nalezen na ostrově Skye ve Skotsku. Jedná se o minerál s vrstevnatou strukturou založenou na hexagonálních nebo pseudohexagonálních krystalech.

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. 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) [5]. Shaw a kol. [10] 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 [11] autoklávováním C–S–H gelu při 180 °C a následně Assarsson hydrotermální reakcí oxidu vápenatého a amorfního oxidu křemičitého v rozmezí teplot 140–240 °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.

1.2 SKUPINA TOBERMORITU

Už v roce 1880 profesor Heddle [12] 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.

Biagioni a kol. [13] zavedli novou nomenklaturu v roce 2015, přičemž celou skupiny označili jako superskupinu tobermoritu. Využili rozdílných mezivrstevných vzdáleností jednotlivých fází. Rozdělení prezentované v tabulce 1 bylo téhož roku uznáno mezinárodní komisí IMA CNMNC (International Mineralogical Association Commission on New Minerals, Nomenclature and Classification).

Tabulka 1 Nové rozdělení skupiny tobermoritu podle Biagioniho [13]

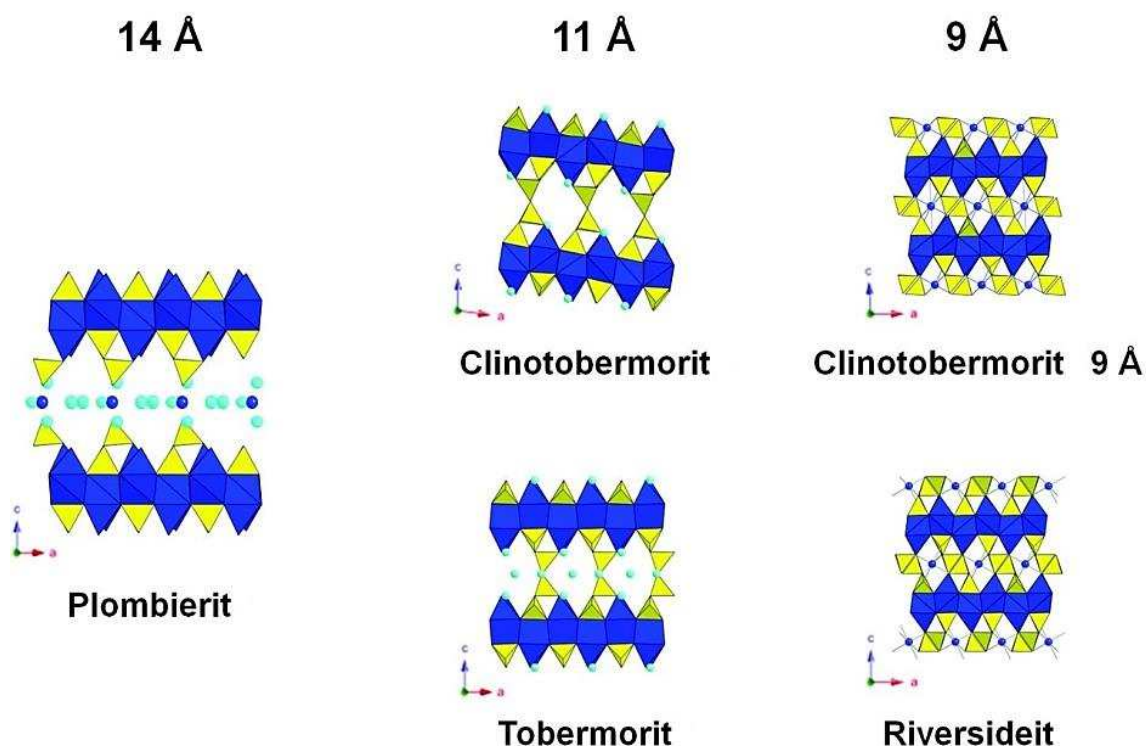
d_{002} (Å)	Název minerálu	Chemické složení	Krystalická mřížka
14,0	Plombierit	$\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_{2 \cdot 7}\text{H}_2\text{O}$	ortorombická ¹ /monoklinická ²
11,3	Tobermorit	$\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{17 \cdot 5}\text{H}_2\text{O}$	monoklinická ²
	Kenotobermorit*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

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

První strukturní model pro tobermorit představili v roce 1956 Megaw a Kelsey [14], kteří strukturu určili na základě zkoumání 11 Å tobermoritu z lokality Ballycraigy. Přelom v popisu struktury tobermoritu nastal v roce 1999, kdy Merlino a kol. [15] vyřešili strukturu postupně všech fází patřících do skupiny tobermoritu. 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⁻. Na tuto vrstvu je z obou stran navázán křemičitanový dreierketten řetězec. Periodicita křemičitanového řetězce je 7,3 Å [15].

1.2.1 14 Å tobermorit

Ideální chemický vzorec této fáze je $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, přičemž je možná změna v množství vápníku ve struktuře v rozmezí $\text{Ca}_{4,5}\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - \text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. V mezivrstevných pozicích jsou navázány molekuly vody a kationty vápníku, jak je zobrazeno na obrázku 2. 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 [16].



Obrázek 2 Struktura 4 základních typů minerálu tobermoritu [13], (tmavě modrá – Ca-centrovaný mnohostěn, žlutá – křemičitanový řetězec, světle modré tečky – molekuly H_2O , tmavě modré tečky – kationty vápníku)

1.2.2 11 Å tobermorit

Minerály patřící do této podskupiny mají mezivrstevnou vzdálenost 11,3 Å a jsou dva, tobermorit a clinotobermorit (viz obrázek 2). 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 $0 \leq x \leq 1$. [5]

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 1) [13]. 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.

Druhým minerálem patřícím do této podskupiny je clinotobermorit. Jedná se monoklinický dimorf 11 Å tobermoritu. 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.

1.2.3 9 Å tobermorit

Nejméně hydratovaný zástupce skupiny tobermoritu, 9 Å tobermorit neboli riversideit, má stejně jako tobermorit dva strukturní polymorfy (viz obrázek 2), a to 9 Å tobermorit a 9 Å clinotobermorit. Jejich struktura zatím není plně vyřešena, nejdělněji ji zatím popsali Merlino a kol. [17]. 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.

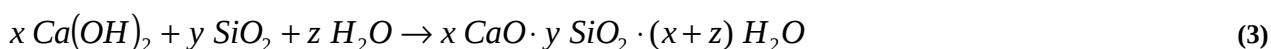
1.3 HYDROTERMÁLNÍ REAKCE

Přestože jsou reakce v hydrotermálních podmínkách známy více jak 100 let, neexistuje jednotná definice. Byrappa ve své knize z roku 2001 [18] 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.

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.

1.3.1 Příprava tobermoritu

Vápenaté hydrosilikáty obecně vznikají reakcí hydroxidu vápenatého s oxidem křemičitým v přítomnosti vody. Tuto reakci lze obecně zapsat následující rovnicí [19]:



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) [5]. Postupy při laboratorní teplotě při přípravě 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 [20].

1.3.2 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. Boldyrev [21] uvádí, že při určitém množství vody přítomné při procesu mletí lze lokálně dosáhnout hydrotermálních podmínek. Saito a kol. [22] jako první využili mokré mletí k přípravě vápenatých hydrosilikátů, jmenovitě afwillitu a tobermoritu. Při syntéze vycházeli ze silikagelu ($d_{50} = 4,8 \mu\text{m}$) a $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Garbev a kol. [23] 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. Black a kol. [24] 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. Mechanochemicky upravené nanokrystalické C–S–H fáze byly v druhém kroku autoklávovány.

2 CÍL PRÁCE

Primárním cílem této práce je popsat vliv různých faktorů na laboratorní syntézu 11 Å tobermoritu v hydrotermálních podmínkách. 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 POUŽITÉ METODY MĚŘENÍ

3.1 PŘEHLED VSTUPNÍCH SUROVIN A JEJICH CHARAKTERIZACE

Jako zdroj CaO byl pro všechny provedené experimenty použit vypálený jemně mletý vápenec z vápenky Vitošov. 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 2. První tři křemičité zdroje, speciálně umletý křemičitý písek (SUK), křemičitá moučka Dorsilit a mikrosilika Grace Davison (GD) jsou komerčně dostupné, další dva zdroje byly připraveny z čistých chemikálií v laboratoři.

Tabulka 2 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_{BET} [m^2/g]	17,3	0,6	2,0	169,4	6,7	51,4
d_{50} [μm]	28,4	20,2	5,3	4,3	8,2	216,1
d_{90} [μm]	79,2	72,1	24,6	6,9	22,5	412,9

Byl připraven prekurzor, který lze obecně zapsat vzorcem $\text{Si}_x\text{O}_y\text{OH}_z$. (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 hydrolyzou tetraethyl orthosilikátu (TEOS).

Jako poslední byla studována možnost syntézy přímo prekurzoru obsahující ionty vápníku i křemíku. Při použití tohoto prekurzoru pro hydrotermální syntézu tedy odpadá proces mísení s vápnem a je použit pouze laboratorně připravený sol-gel prekurzor. Jeho obecné složení lze zapsat jako $\text{Ca}_v\text{Si}_x\text{O}_y\text{OH}_z$ a bude dále označován jako CaSiOOH prekurzor. 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. CaSiOOH prekurzor po výpalu na 650°C obsahuje 82,2 % amorfni fáze, 16,3 % $\beta\text{-C}_2\text{S}$ a 1,5 % $\gamma\text{-C}_2\text{S}$.

3.1.1 Mechanochemická předúprava vstupních surovin

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. Mletí probíhalo v planetovém kulovém mlýně Pulverisette 6 od firmy FRITSCH. Doba mletí byla 4 hodiny, vždy po 20 minutách mletí na 500 ot/min následovala 10 minutová přestávka.

3.2 RENTGENOVÁ DIFRAKČNÍ ANALÝZA

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 $0,013^\circ 2\theta$.

3.3 TERMOGRAVIMETRICKÁ A DIFERENČNÍ TERMICKÁ ANALÝZA

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 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ na teplotu 1000°C . Pec termického analyzátoru byla proplachována proudem argonu o průtoku 100 ml/min.

3.4 SKENOVACÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE

Analýzy práškových vzorků 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). Tlak v komoře se pohyboval v rozmezí 10^{-3} – 10^{-4} Pa.

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

3.5 RAMANOVA SPEKTROSKOPIE

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 $2,7 \text{ cm}^{-1}$.

3.6 BET ANALÝZA

Měření probíhalo na přístroji NOVA 2200 od firmy Quantachrome Instruments. Jako adsorpční plyn byl použit dusík. Navážka vzorku byla volena s ohledem na měrný povrch v rozmezí 0,5–3 g. Samotné měření probíhalo při cca -190°C .

3.7 LASEROVÝ ANALYZÁTOR VELIKOSTI ČÁSTIC

Distribuce velikosti částic byla měřena u vstupních surovin a u meziproduktů po mechanochemické úpravě. Měření bylo provedeno pomocí laserového difraktometru HELOS/KR od firmy Sympatec, který je schopen měřit v rozsahu 0,1–1750 μm .

4 VÝSLEDKY PRÁCE

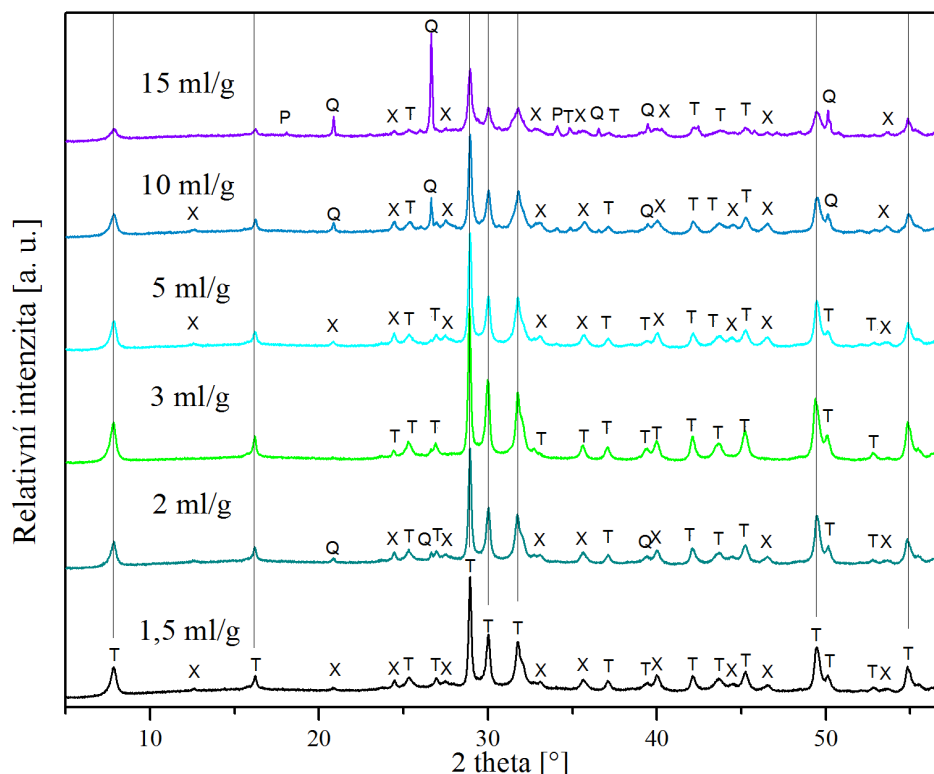
V následujících kapitolách budou diskutovány dosažené výsledky hydrotermální syntézy minerálu tobermoritu. Postupně budou charakterizovány produkty, při jejichž syntéze bylo použito různých zdrojů SiO_2 . U každého jednotlivého zdroje byl pozorován vliv množství přidané vody a délky hydrotermální reakce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

4.1 VLIV V/P POMĚRU A DÉLKY REAKCE

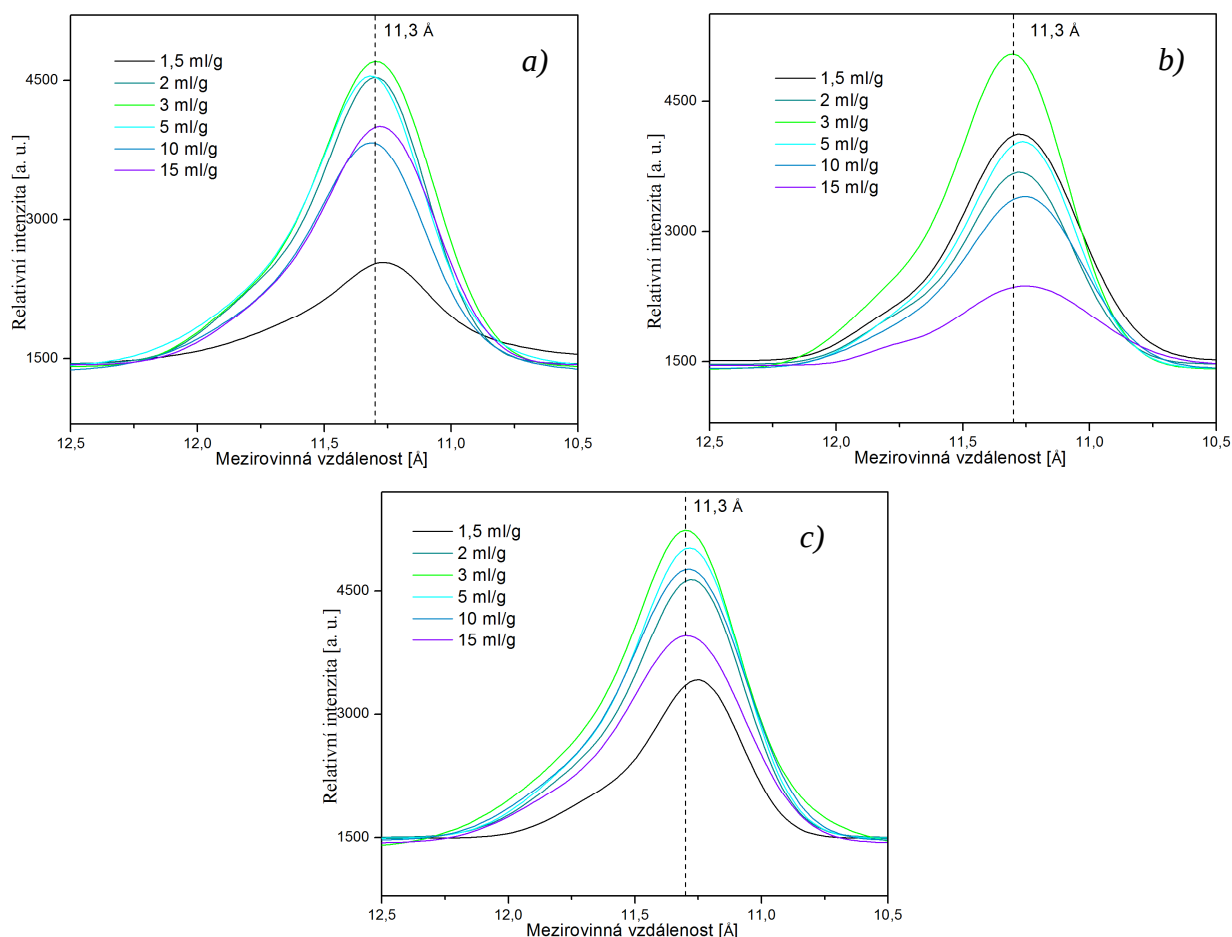
V rámci teze bude zmíněn reprezentativním krystalickým křemičitý zdroj, křemičitá moučka Dorsilit, zdroj s $d_{50} = 5,3 \mu\text{m}$ a se specifickým měrným povrchem, $S_{\text{BET}} = 2,0 \text{ m}^2/\text{g}$ (viz tabulka 2).

Vliv v/p poměru

Fázové složení vzorků po 3 dnech hydrotermální reakce s v/p poměrem v rozmezí 1,5–15 ml/g je zobrazeno na obrázku 3. 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.

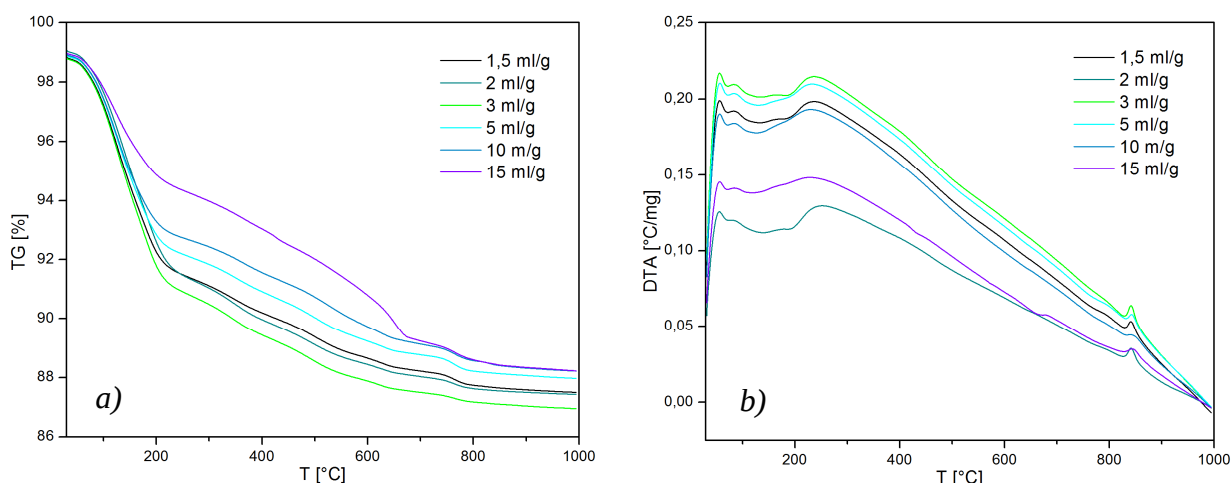


Obrázek 3 Porovnání difraktogramů vzorků připravených z Dorsilitu po dobu 3 dnů, vliv v/p (1,5–15 ml/g) (T-tobermorit, Q-křemen, P-portlandit, X-xonotlit)



Obrázek 4 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)

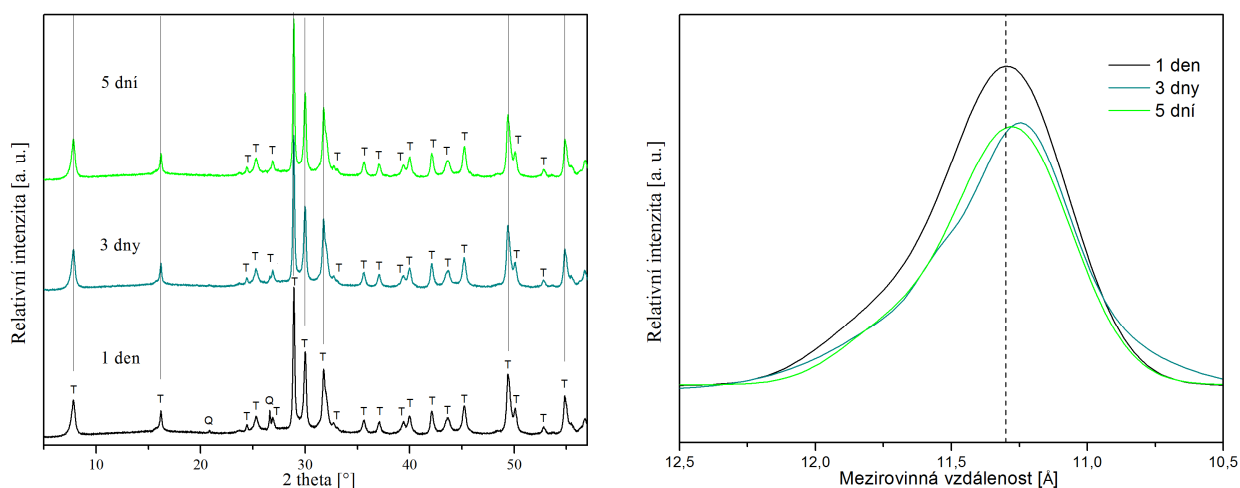
Porovnání detailu difraktogramů v okolí charakteristického píku pro 11 Å tobermorit všech připravených vzorků z Dorsilitu je zobrazeno na obrázku 4. Porovnáním velikosti intenzity píku je nejvíce tobermoritu nezávisle na délce reakce vždy ve vzorcích s v/p poměrem 3 ml/g. Tento poměr se tedy při využití křemičité moučky Dorsilit jako zdroje SiO_2 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. 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 5.



Obrázek 5 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 6 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 6) 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. Po 1 dni je tento minerál hlavní krystalickou fází, přičemž s narůstající délkou reakce dochází k již popisované pomalé rekrystalizaci 11 Å tobermorit na xonotlit.

4.2 VLIV POUŽITÉHO KŘEMIČITÉHO ZDROJE

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 3. Jedná se o souhrnnou tabulku zanedbávající vliv použitého v/p poměru. 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 3 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.

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. Jak je patrné z prezentovaných výsledků nejvýraznější vliv na průběh reakce má krystalinita křemičitého zdroje, přičemž krystalické zdroje reagují za stejných podmínek odlišně od amorfních

Tabulka 3 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

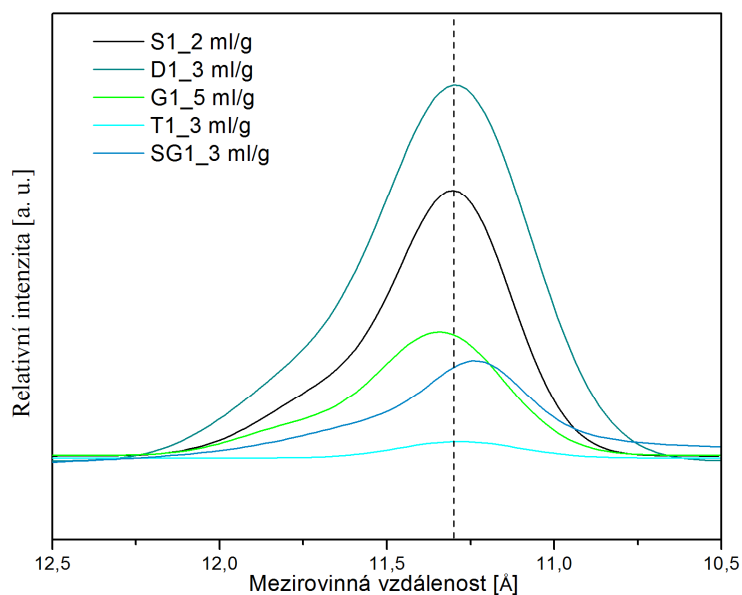
Při reakci za laboratorních teplot je reaktivnější amorfni zdroj, a to díky jeho lepší rozpustnosti oproti krystalickému křemičitému zdroji. Vyšší rozpustnost amorfniých křemičitých zdrojů lze předpokládat i v hydrotermálních podmínkách. Při použití krystalických zdrojů (SUK a Dorsilit) jsou ve vzorcích i po 5 dnech stále přítomné nezreagované vstupní suroviny – křemen a kalcit. U amorfniých křemičitých zdrojů (mikrosilika GD, SiOOH a CaSiOOH prekurzor) lze zvýšené pozadí difraktogramu v rozmezí 15–30° 2 θ odpovídající přítomnosti amorfniho 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 amorfniých 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 amorfniých 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 hmotností úbytek na TG křivce při 50–250 °C odpovídající dehydroxylaci krystalického tobermoritu, ale i amorfni či semikrystalické C–S–H fáze. V tabulce 4 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 amorfniých křemičitých zdrojů srovnatelný. Při porovnání intenzity píku charakteristického pro 11 Å tobermorit 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 7).

Tabulka 4 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_ 3ml/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 amorfniých zdrojů SiO₂ pozorovali i další [25]. Dle autorů je důvodem zpomalení rychlosti tvorby krystalického tobermoritu při použití reaktivních amorfniých 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.

Porovnáním popsáných 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.



Obrázek 7 Porovnání detailu difraktogramů v okolí charakteristického píku 11 Å tobermoritu vybraných vzorků po 1 dni hydrotermální reakce, vliv použitého křemičitého zdroje

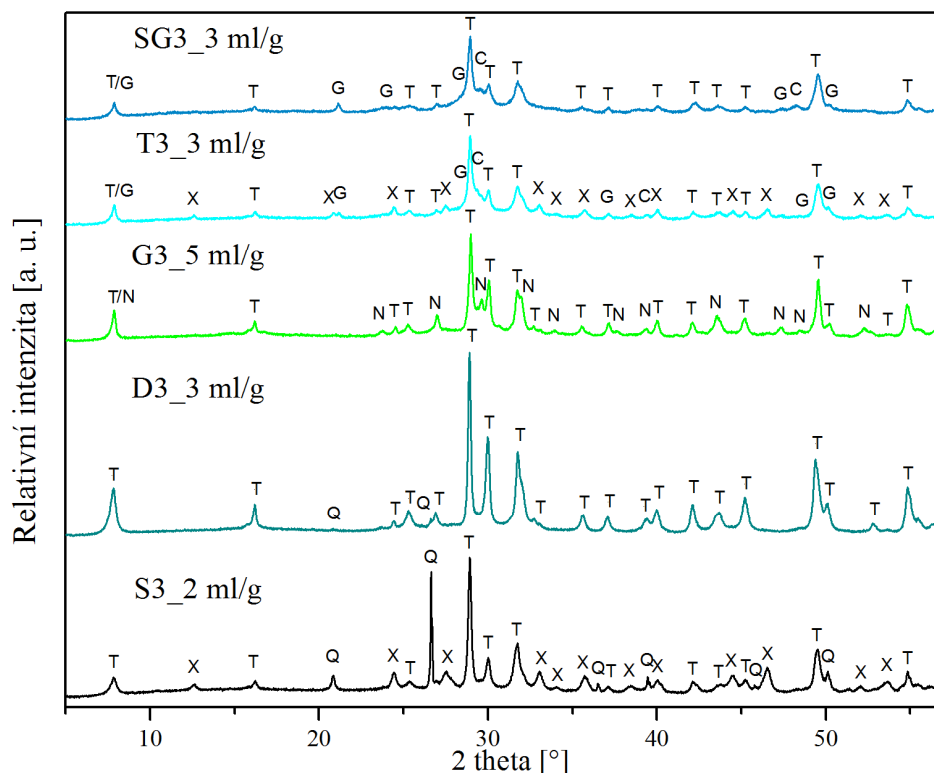
Stejně jako u krystalických křemičitých zdrojů je i u amorfních čistě křemičitých zdrojů reaktivita ovlivněna distribucí velikosti částic a specifickým měrným povrchem. I přes vysokou čistotu a jasně definovanou morfologii částic má laboratorně připravený SiOOH prekursor znatelně menší specifický měrný 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 prekursoru 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.

Poslední studovaný CaSiOOH prekursor 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 prekursor 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 prekursoru pravděpodobně potřeba vycházet s vyššího C/S poměru, není však vyloučen vznik směsi 11 Å tobermoritu a xonotlitu namísto gyrolitu.

V posledním sloupci tabulky 3 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 prekursoru 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 rekrytalizace na xonotlit či gyrolit menší. Porovnání fázového složení stanoveného na základě XRD analýzy u vybraných vzorků je zobrazeno na obrázku 8. 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.

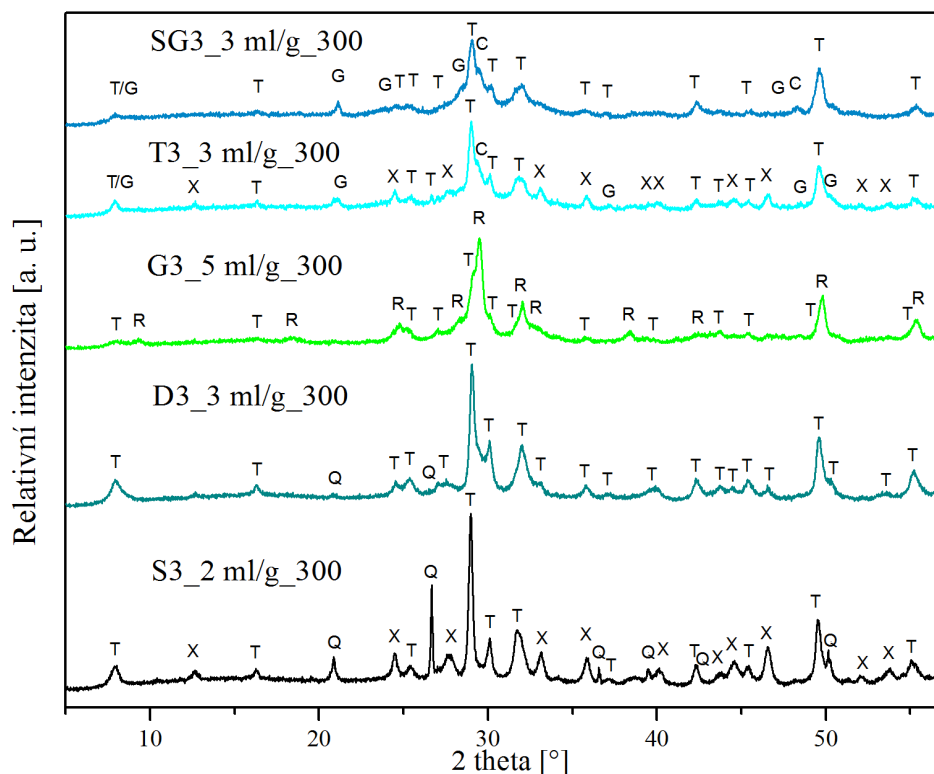


Obrázek 8 Porovnání difraktogramů vybraných vzorků s ideálním v/p poměrem vzhledem k dané křemičité surovině, (T-tobermorit, X-xonotlit, N-clinotobermorit, Q-křemen, G-gyrolit, C-kalcit, X-xonotlit)

Chování vzorků při zvýšené teplotě

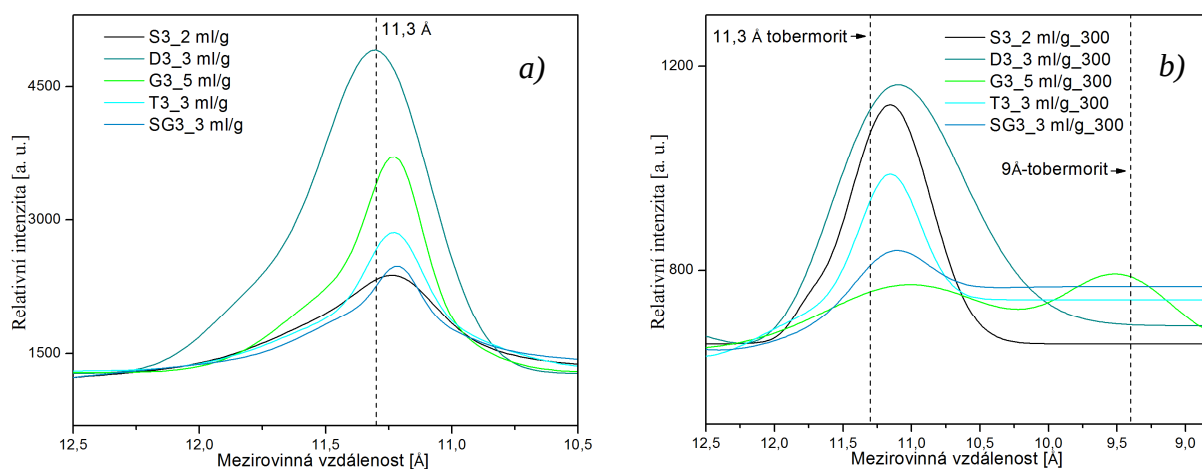
U vybraných vzorků bylo sledováno chování při zvýšené teplotě, kdy bylo cílem určit o jakou formu 11 Å tobermoritu se jedná, zda o anomální či o normální. Vybrané vzorky (viz obrázek 8) byly po dobu 24 hodin zahřívány na 300 °C v laboratorní sušárně, což je teplota kdy dochází u normální formy 11 Å tobermoritu 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 9.

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 10 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.



Obrázek 9 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). Jelikož byl ve vzorku před zahřátím detekován clinotobermorit (viz obrázek 8), 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. 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.



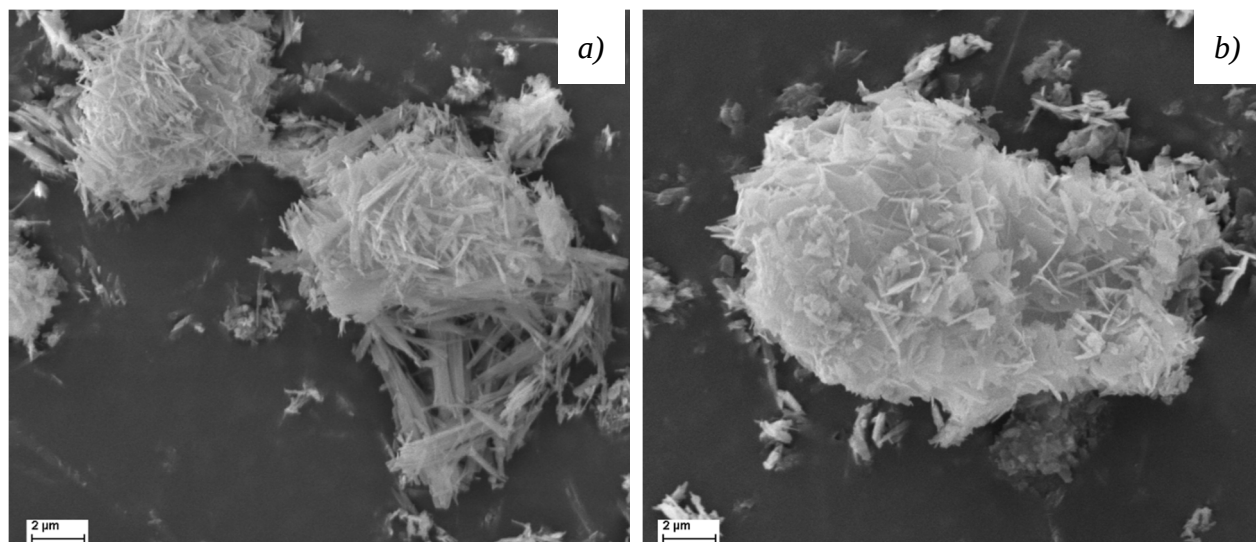
Obrázek 10 Porovnání detailu difraktogramů v okolí charakteristického píku 11 Å tobermoritu vybraných vzorků a) po hydrotermální reakce, b) po zahřátí na 300 °C

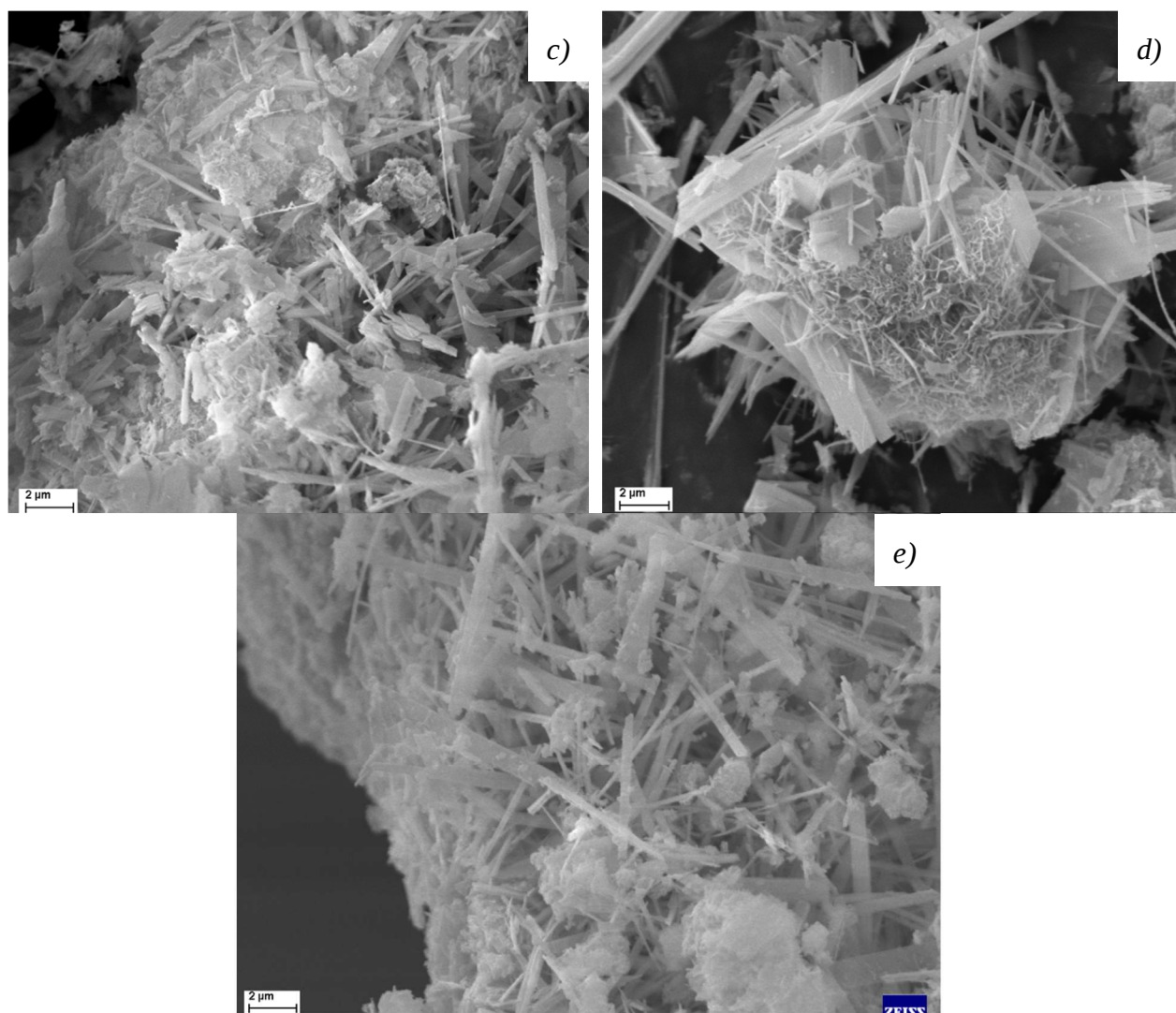
Morfologie vybraných vzorků

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 11. 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 . 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.

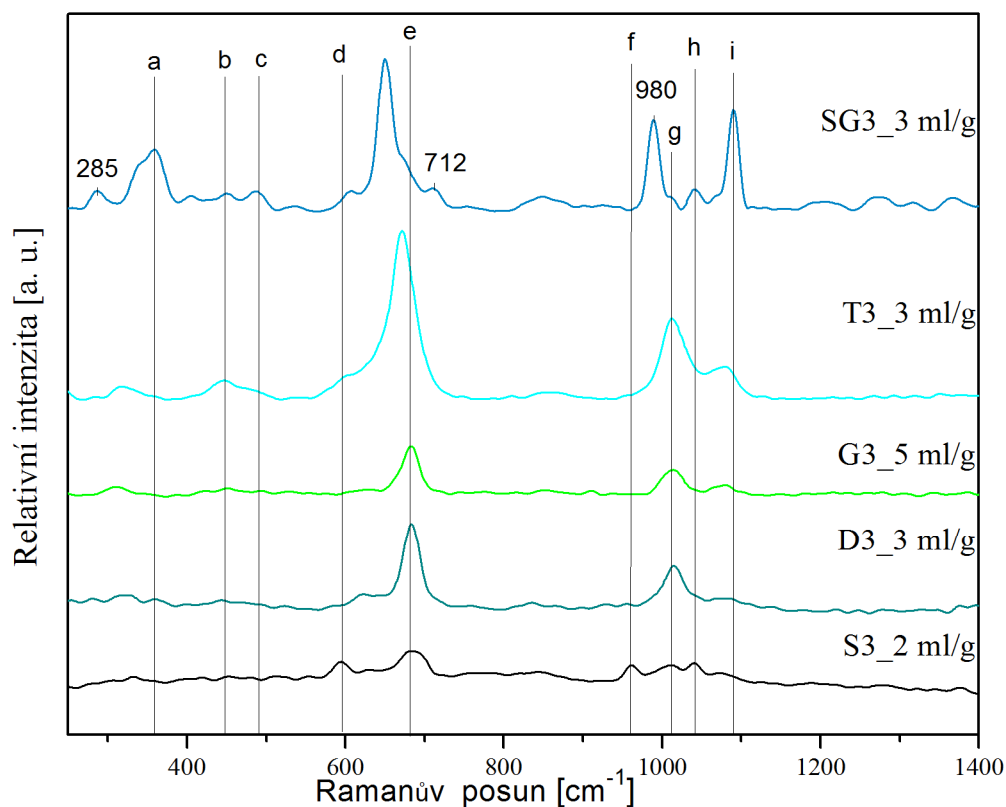




Obrázek 11 SEM snímek vybraných vzorků připravených po 3 dnech hydrotermální reakce, zvětšení 10 000 $\times$
a) S3_2 ml/g, b) D3_3 ml/g, c) G3_5 ml/g, d) T3_3 ml/g a e) SG3_3 ml/g

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. Porovnání vibračních spekter naměřených pomocí Ramanovi spektroskopie u vybraných vzorků sledujících vliv použitého křemičitého zdroje na strukturu připravených vzorků jsou zobrazeny na obrázku 12. V rozmezí frekvencí 250–1200 cm^{-1} lze pozorovat řadu více či méně výrazných pásů, přičemž popis těch nejdůležitějších je uveden v tabulce 5.



Obrázek 12 Porovnání vibračních spekter vzorků po 3 dnech hydrotermální reakce, vliv křemičitého zdroje (vysvětlivky k označení jsou uvedeny v tabulce 11)

Tabulka 5 Přiřazení vibračních pásů detekovaných v Ramanových spektrech

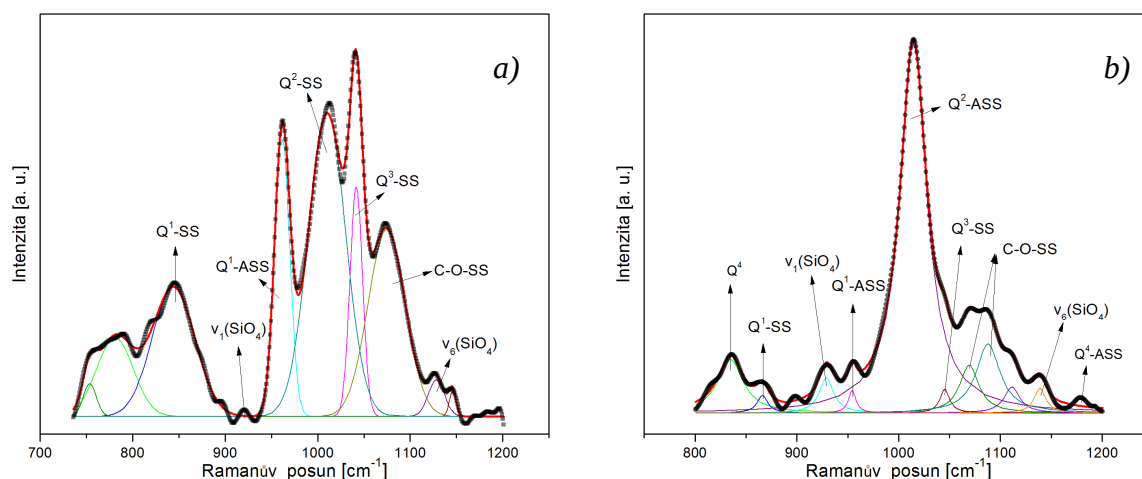
Pás	Ramanův posun [cm ⁻¹]	Odpovídající vibrace
-	285	mřížkové vibrace Ca–O (kalcit)
-	<350	mřížkové vibrace Ca–O (C–S–H)
a	359	mřížková vibrace Ca–O (portlandit)
b	440–450	rovinná nůžková vibrace O–Si–O, ν_2 (SiO ₄)
c	490	symetrická nůžková vibrace SiO ₄ , ν_4 (SiO ₄)
d	590–620	symetrická nůžková vibrace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

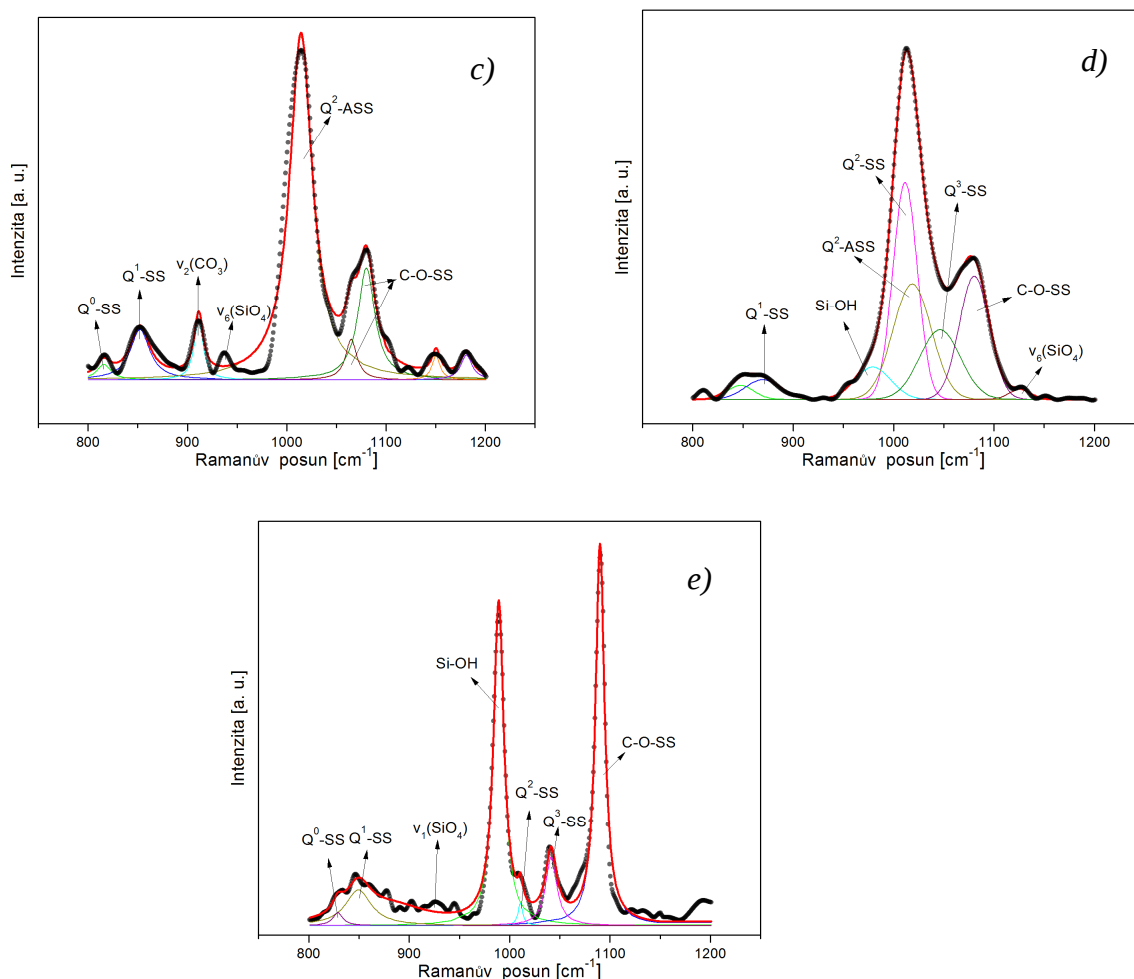
Pásky v oblasti frekvencí 250–400 cm^{-1} odpovídají mřížkovým vibracím Ca–O vrstvy, přičemž v okolí 320 cm^{-1} se jedná o vrstvu přítomnou v 11 Å tobermoritu. U vzorku SG3_3ml/g lze pozorovat další dva výrazné pásky indikující přítomnost portlanditu a kalcitu. Při vyšších frekvencích je v rozmezí 590–620 cm^{-1} patrný široký pás odpovídající symetrické nůžkové vibraci Si–O–Si Q^3 tetraedrů odpovídající vrstevnaté struktuře 11 Å tobermoritu.

Nejvýraznější pás ve všech vibračních spekter je pás při 650–680 cm^{-1} odpovídající symetrické nůžkové vibraci Si–O–Si Q^2 tetraedrů tvořící křemičitanový řetězec. Při pohledu na porovnání spekter na obrázku 12 je patrný výrazný posun diskutovaného pásu směrem k nižším frekvencím u vzorků připravených ze syntetizovaných prekurzorů. Čím je C/S poměr vyšší tím se pás posouvá k vyšším frekvencím kvůli přítomnosti Q^1 tetraedrů, tedy křemičitých dimerů vznikajících při poměru C/S > 1.

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 13. Intenzita signálu je na obrázku 13 kvůli přehlednosti u každého vzorku jiná, lze ji ale porovnat na základě porovnání celých vibračních spekter na obrázku 12.

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 1040–1100 cm^{-1} , Q^2 řetězce při 990–1020 cm^{-1} , Q^1 dimery při 870–900 cm^{-1} a Q^0 monomery v okolí 820 cm^{-1} . Kromě zmíněných je v diskutovaném frekvenčním rozmezí pozorovatelný výrazný pás při 1070–1085 cm^{-1} indikující přítomnost kalcitu ve vzorku. 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.





Obrázek 13 Detail vibračních spekter s dekonvulovanými 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 dekonvulovaných spekter je patrné, že všechny vzorky jsou složeny převážně z Q^2 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.

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. Zesílení 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.

4.3 DVOUKROKOVÁ SYNTÉZA – MECHANOCHEMICKÁ PŘEDÚPRAVA

Posledním studovaným faktorem ovlivňujících hydrotermální přípravu 11 Å tobermoritu je mechanochemická předúprava vstupních surovin. Po 4 hodinách mletí byly předupravené výchozí suroviny vysušeny a použity jak vstupní suroviny pro hydrotermální reakci.

4.3.1 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 6. 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 .

Jiný trend lze pozorovat pouze u vstupních surovin připravených z mikrosiliky GD a CaSiOOH prekursoru. 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 prekursor 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 prekursoru, přičemž surovina M_CaSiOOH je tvořena menšími částicemi, současně ale došlo ke zmenšení specifického měrného povrchu.

Tabulka 6 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

Množství jednotlivých fází obsažené ve všech vzorcích po mletí stanovené z TG křivek je prezentováno v tabulce 7. 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.

Tabulka 7 Množství jednotlivých fází určené z naměřených TG křivek u mechanochemicky předupravených vstupních surovin, T_{wol} odečtená z DTA křivek

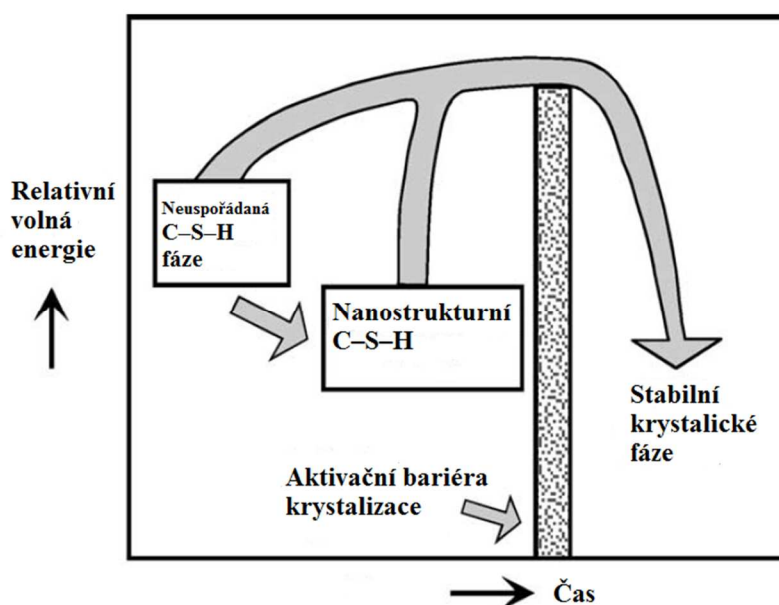
Suroviny	Množství fáze ve vzorku [hm. %]			C/S poměr	$T_{\text{wol}} [^{\circ}\text{C}]$
	50–250 $^{\circ}\text{C}$	350–480 $^{\circ}\text{C}$	530–730 $^{\circ}\text{C}$		
	C–S–H	Portlandit	Kalcit		
M_SUK	0,7	37,0	6,3	0,76	886
M_Dorsilit	1,0	33,9	9,5	0,72	889
M_GD	12,2	-	4,5*	0,77	838
M_SiOOH	4,0	24,5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

*hmotnostní úbytek odpovídající rozkladu kalcitu při 600–700 $^{\circ}\text{C}$

4.3.2 Druhý krok – hydrotermální syntéza

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 uspořádána než C-S-H gel, ale méně uspořádána než krystalické vápenaté hydrosilikáty či C-S-H (I) fáze. Glasser a Hong [26], 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 14).



Obrázek 14 Schéma naznačující průběh krystalizace C-S-H fáze, převzato z [26] 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 nanostrukturální 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. [24].

5 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 amorfny 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 křemičítým zdrojem byl laboratorně připravený vápenato-křemičitý prekurzor, který byl z více jak 80 % amorfny. 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 rekrystalizaci 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 rekrystalizaci 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 amorfnyho 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 být 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. 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.

Nejideálnější 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.

6 POUŽITÉ ZDROJE

- [1] TAYLOR, H. F. W. Cement chemistry. 2nd. pr. London: Academic Press, 1990. ISBN 01-268-3900-X.
- [2] TAYLOR, H. F. W. The Chemistry of Cements. 1. ed. London: Academic Press, 1964.
- [3] MERLINO, S. Gyrolite: Its Crystal Structure and Crystal Chemistry. *Mineralogical Magazine* [online]. 1988, 52, 377-387. DOI: 10.1180/minmag.1988.052.366.09.
- [4] 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.
- [5] BRADŠTETR, J. a Z. ŠAUMAN. Teorie struktury stavebních látek. 2. přepr. vyd. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 1979.
- [6] SHAW, S, C.M.B HENDERSON a B.U KOMANSCHKEK. 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.
- [7] KALOUSEK, G.L., T. MITSUDA a H.F.W. TAYLOR. Xonotlite: Cell parameters, thermogravimetry and analytical electron microscopy: 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.
- [8] DROCHYTKA, R., J. VÝBORNÝ, P. KOŠATKA a D. PUME. Pórobeton. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 1999.
- [9] 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
- [10] SHAW, S., C. HENDERSON a S. CLARK. In-situ synchrotron study of the kinetics, thermodynamics, and reaction mechanisms of the hydrothermal crystallization of gyrolite, $\text{Ca}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{60}(\text{OH})_8 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$. *American Mineralogist* [online]. 2002, 87, 533-541. DOI: 10.2138/am-2002-0416.
- [11] FUNK, H. a E. THILO. Über Hydrogensilicate. IV. Das Calcium-trihydrogenmonosilicat $\text{Ca}[\text{OSi}(\text{OH})_3]_2$ und seine Umwandlung in das Calciumtetrahydrogendisilicat $\text{Ca}[\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_4]$. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* [online]. 1955, 278(5-6), 237-248. DOI: 10.1002/zaac.19552780503.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] MEGAW, H. a C. KELSEY. Crystal Structure of Tobermorite. *Nature* [online]. 1956, 177, 390-391. DOI: 10.1038/177390a0.
- [15] 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.

- [16] 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.
- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] 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.
- [20] 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.
- [21] BOLDYREV, V.V. Hydrothermal reactions under mechanochemical action. *Powder Technology* [online]. 2002, **122**, 247-254. DOI: 10.1016/S0032-5910(01)00421-1.
- [22] 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.
- [23] 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.
- [24] 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.

7 ŽIVOTOPIS

Jméno a příjmení: Ing. Lucie Dlabajová (roz. Galvánková)
Datum narození: 6. 5. 1991
Stav: vdaná
Trvalé bydliště: Jasínkova 13, Přerov 750 02
Email: xcgaltvankova@fch.vut.cz

Dosažené vzdělání:

- 2013–2015: Ing., VUT v Brně, Fakulta chemická, obor Chemie, technologie a vlastnosti materiálů

Přehled zaměstnání:

- 2020–: VUT v Brně, Fakulta chemická, výzkumný pracovník
- 2015–2019: Centrum materiálového výzkumu Brno, VUT v Brně, Junior researcher
- 2012–2013: Centrum materiálového výzkumu Brno, VUT v Brně, pomocná vědecká síla

Odborné praxe:

- Červenec 2014: PRECHEZA a.s., pomocník v laboratoři
- Červen 2012: ČESKOMORAVSKÝ CEMENT, Závod Mokrý, pomocník v laboratoři

Pedagogická činnost v rámci DS:

- Praktikum z anorganické chemie I a II

Jazykové dovednosti:

- Anglický jazyk: aktivně
- Francouzský jazyk: pasivně

Projektová činnost:

- FW01010077 – Žáromateriály vyráběné sol gel technologií
- FW01010021 – Prostředky pro zvýšení balistické ochrany vozidel a kritické infrastruktury
- H2020-MSCA-RISE-2016 – Geodust, H2020-MSCA-RISE-2016
- TJ01000089 - Pokročilý cementový kompozit se zvýšenou balistickou odolností
- FAST/FCH-J-18-5411 – Stabilizace amonných sloučenin v popílcích po SNCR a jejich využití pro výrobu autoklávovaného pórobetonu
- FCH-FAST-J-17-4517 – Výzkum vlivu popílku po selektivní nekatalytické redukci (SNCR) na výsledné fyzikální a mechanické vlastnosti pórobetonu a tvorbu hydratačních produktů
- LO1211 – Centrum materiálového výzkumu na FCH VUT v Brně – udržitelnost a rozvoj

Odborné dovednosti:

- Práce v laboratoři Anorganické chemie, Práce v laboratoři chemie silikátů.
- Příprava vzorků a měření na přístrojích XRD, UV-VIS.
- Uživatelské dovednosti v prostředí MS Office, OriginPro, TA Universal Analysis, ImageJ, HighScore Plus.

Řidičský průkaz skupiny B.

Zájmy:

- Plavání, jóga, cestování, čtení, lyžování, jízda na motorce, turistika, badminton.

8 PUBLIKAČNÍ ČINNOST

Publikace v recenzovaných časopisech s impaktovaným faktorem:

- FRANC, A.; MUSELÍK, J.; ZEMAN, J.; LUKÁŠOVÁ, I.; KURHAJEC, S.; BARTONÍČKOVÁ, E.; GALVÁNKOVÁ, L.; MIKA, F.; MARTIN, D.; VETCHÝ, 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-Českovice, Czech Republic. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. Blansko-Českovice: 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.; MÁŠILKO, 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.; MÁŠILKO, 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, užitečný 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.

Účast na významných mezinárodních konferencích:

- ICCC 2019 - International congress of the chemistry of cement
- ECerS 2019 - XVI Conference of the European Ceramic Society
- ECerS 2017 - XV Conference of the European Ceramic Society