

INFORMÁTOR

ČESKÁ SPOLEČNOST PRO VÝZKUM A VYUŽITÍ JÍLŮ

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

Číslo 47

Listopad 2011

SLOVO EDITORA

Vážení přátelé,
dnes jen pár vět, neboť toto číslo je poměrně obsáhlé. Koncem léta proběhla v pořadí již 19. jílová konference v České republice. Informace o ní naleznete níže v příspěvku předsedy Společnosti Dr. Pospíšila. Zde bych chtěl jen uvést, že náš obor pravděpodobně postihly změny, které se dějí v celé společnosti, a to se projevilo i na účasti na konferenci. Stále se setkává úzký okruh pracovníků z oblasti argilologie, a přesto, že konference byla v českém jazyce, nepodařilo se přilákat pracovníky z praxe. Na výboru se budeme muset zamyslet nad tímto trendem a nad systémem konání konferencí. V příštím roce nás čeká uspořádání střeoevropské konference. Výbor již pracuje na její koncepci a organizaci. Doufám, že účast na tomto mezinárodním fóru konaném u nás bude dostatečně reprezentativní.

V minulém slovu editora jsem připomněl dvacetiletou existenci Informátora a shrnul jsem některá data, ale zapomněl jsem Vás seznámit ještě s tím, že Společnost má nové logo, které bylo vybráno z několika variant připravených profesionálním výtvarníkem. Zde tedy je.



V minulém čísle jsem se také zmínil o finanční náročnosti vydávání našeho bulletinu v papírové formě a žádal jsem Vás, abyste nám sdělili, kdo chce posílat tištěnou formu a kdo si jej bude stahovat z webových stránek. Bohužel až na jednoho člena na mou výzvu nikdo nereagoval.

Vyzývám Vás, abyste tak definitivně učinili nyní, jinak budeme muset Informátor zpoplatnit navíc mimo členský poplatek, tak jak jsme uvedli v minulém čísle.

Na závěr ještě upozorňuji na **uzávěrku jarního čísla, která je 5. 4. 2012.**

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

Úplně závěrem přeji všem našim čtenářům příjemné prožití svátků vánočních a pohodový rok 2012.

Martin Štastný, editor

Rozvojová 269

165 00 Praha 6

tel.: 233087233

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

OBSAHY PŘEDNÁŠEK JARNÍHO SEMINÁŘE

Letošní jarní seminář se uskutečnil v Ostravě netradičně již v dubnu v rámci konference **NANO OSTRAVA**. Konference probíhala ve dnech 27. - 29. dubna 2011 na VŠB TU Ostrava.

Všechny tři příspěvky, které byly předneseny na jarním semináři **byly recenzovány**.

X-RAY DIFFRACTION STUDY OF MFI ZEOLITE MEMBRANE

J. Drahokoupil¹⁾, P. Hrabánek²⁾, A. Zikánová²⁾, M. Kočířík²⁾

¹⁾ Institute of Physics of the AS CR, v.v.i., Czech Republic

Abstrakt

Předmětem výzkumu bylo rentgenové difrakční studium MFI zeolitických membrán s cílem popsat preferenční orientaci studovaných vrstev. Byly identifikovány dva druhy difrakčního experimentu a bylo popsáno jejich vhodné použití. Konečně byla vypočtena řada CPO indexů sloužících k popisu přednostní orientace zeolitických membrán. Vhodné roviny pro výpočet CPO indexů byly diskutovány s ohledem na charakter vzorku a požadavky pozorování.

Abstract

The X-ray diffraction study of MFI zeolite membrane is presented with the goal to describe the preferred orientation of studied layers. Two types of X-ray diffraction scans are described with the application. The CPO indexes are calculated and discussed which diffraction peaks are suitable for desired observations and characters of the samples.

Keywords: X-ray diffraction, texture, zeolite

1. Introduction

Zeolites are crystalline microporous materials containing channels of molecular dimensions. The framework consists of tetrahedral building units of TO_4 ($\text{T}=\text{Si}$, Al or P) that are interconnected through the oxygen atoms to form a 1, 2 or 3-dimensional pore network. ZSM-5 was discovered by Landolt and Argenauer (Mobil) in 1972. Union Carbide discovered silicalite-1 a few years after the patent of ZSM-5. ZSM-5 and silicalite-1 have the same structure (MFI). ZSM-5 has a Si/Al ratio of 11-1000 and silicalite-1 has a Si/Al ratio larger than 1000. Silicalite-1 has a higher thermal stability and is more hydrophobic than ZSM-5. Zeolite MFI has two sets of intersecting channels (10-membered oxygen rings), one straight channel (0.52×0.57 nm) and one sinusoidal channel (0.53×0.56 nm). The intersection cavities have a size of 0.9 nm. The length of a straight channel segment between two intersections is 0.45 nm and of one sinusoidal channel segment is 0.665 nm. The lattice of ZSM-5 is stable at high temperatures, at least up to 900 °C and in strong acidic environments. Because of the anisotropic nature of this zeolite, the orientation of the crystals is important if precise molecular sieving is desired.

The oriented zeolite MFI (ZSM-5 and silicalite-1) layers were already synthesized on different supports and showed their attractiveness for the applications in the fields of membranes (Aguado et al., 2009), microreactors, sensors and optoelectronic devices. For MFI zeolite membranes, the most favorable configuration would be a thin, fully intergrown *b*-oriented layer that would exhibit higher fluxes in comparison with *a*, *c* or random oriented layers. It is also known that the orientation of crystals essentially determines the crack formation during template removal, where different expansion/shrinkage properties of MFI crystallographic axes are responsible. It has been suggested that the preparation of *a*, *b*-oriented layer is more advantageous due to the template removal (den Exter et al., 1997).

In the *b*-oriented zeolite MFI film only (0*kl*) reflections are observed confirming that the *b*-axis is perpendicular to the surface of the support. If only (h00) and (0*kl*) reflections are observed then the MFI film is *a,b*-oriented. The XRD pattern of *a,b,c*-oriented film shows (0*kl*), (h00) and (00*l*) reflections and is clearly different from the XRD pattern of a random oriented film.

The view to atomic crystal structure is, from axis point of view, shown on Fig. 1. The MFI crystals has group *Pnma* with lattice parameters $a \sim 20.05$ Å, $b \sim 19.88$ Å, $c \sim 13.35$ Å, $\alpha, \beta, \gamma = 90^\circ$.

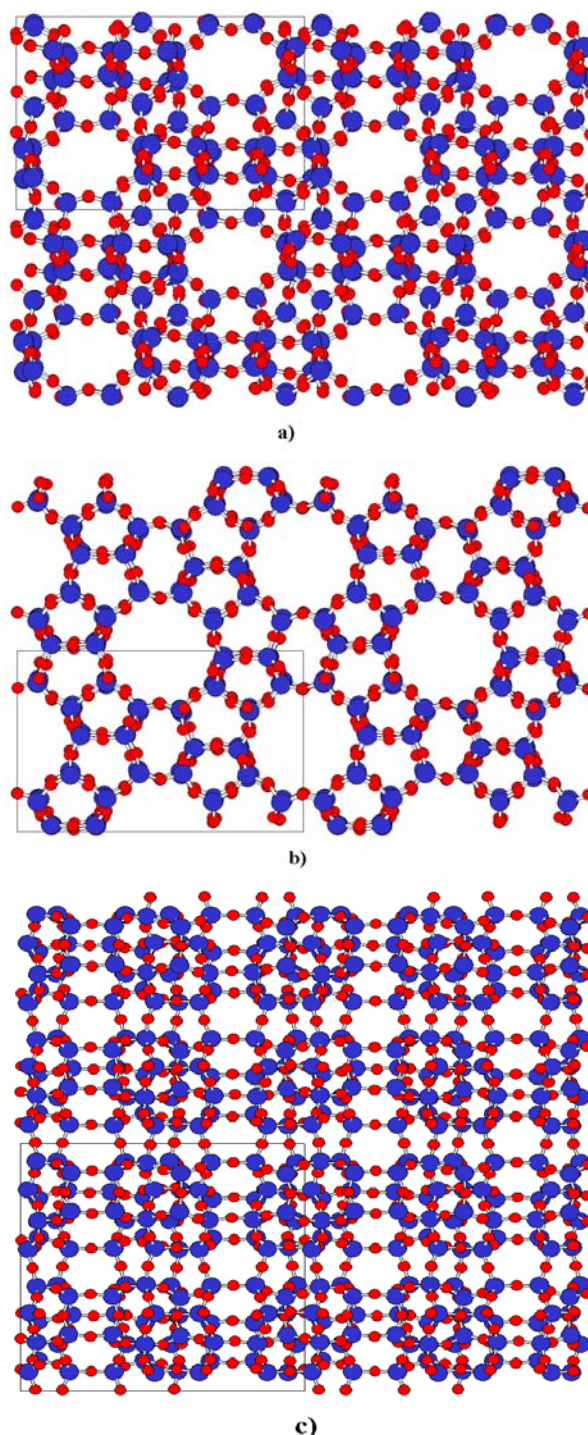


Fig. 1 Three basic orientation of MFI framework, **a)** (100) direction, **b)** (010) direction, **c)** (001) direction. Four unit cells are plotted in every figure.

2. Experimental and methods

The direct hydrothermal *in-situ* syntheses of silicalite-1 layers were carried out on various supports. The silicalite-1 layers were prepared on silicon wafer (Tesla) - A, non-porous (GoodFellow) stainless steel - B, porous stainless steel (TRUMEMTM) - C, and porous stainless steel covered with TiO₂ layer (TRUMEMTM) and Titaniumbutoxide film - D. The supports were ultrasonically purified in hydrogen peroxide solution (30 %, Sigma-Aldrich) and rinsed with deionized water to remove the contaminants.

Tetraethyl orthosilicate (TEOS, puriss.; ≥ 99 %, Fluka) and colloidal SiO₂ (TOSIL, 30 wt.% suspension in water, KOMA s.r.o., Usti nad Labem) were used as the silica sources. Tetrapropylammonium hydroxide (TPAOH, purum; ~20 % in water, Fluka) was used as a structure directing agent and deionized water as a solvent. The synthesis solutions were prepared by mixing TPAOH and deionized water with drop-like addition of silica sources (TEOS-based or TEOS/colloidal-based) under vigorous stirring (400 rpm). The aged synthesis solutions were transferred to 100 ml Teflon-lined autoclaves and inserted inside special Teflon holders used to fix the supports in a vertical position in order to exclude sedimentation of silicalite-1 crystals formed in solution liquid phase.

The silicalite-1 layers were synthesized at 165° C with the duration of crystallization between 2 to 20 hours. The synthesized silicalite-1 layers were washed in an ultrasonic bath and dried at 120° C for 3 hours. The synthesized silicalite-1 crystal layers were characterized with scanning electron microscope (JEOL JSM 5500LV).

The X-ray diffraction patterns were measured on PANalytical X'Pert diffractometer. The Co radiation was used. Two types of X-ray diffraction experiments were performed: The first classic symmetrical Bragg-Brentano geometry on θ - θ horizontal diffractometers (Guinebretiere, 2007), equipped with strip X'Celerator detector. The equatorial divergence of primary beam δ was controlled by divergence slits and was equal to 0.5°. The axial divergence was restricted by Soller slits with limiting divergence of 1.146°. During this experiment only diffraction planes perpendicular (with interval $-\delta/2, +\delta/2$) to sample surface contribute to diffraction pattern. The schema of this geometry is shown in Fig. 2a. The measurement in Bragg-Brentano geometry provides diffraction pattern where intensity I is measured as function of diffraction angle 2θ . The intensities of particular diffraction peaks from these patterns are used to calculate CPO indexes.

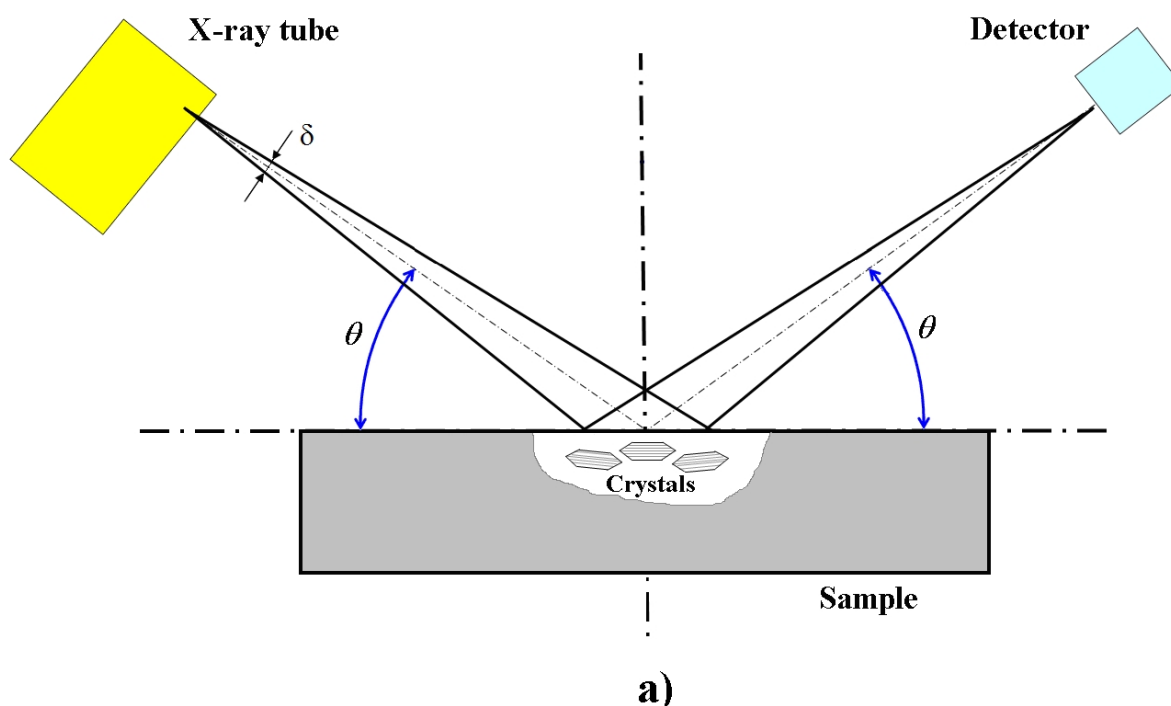


Fig. 2a Schema of Bragg-Brentano focusing geometry.

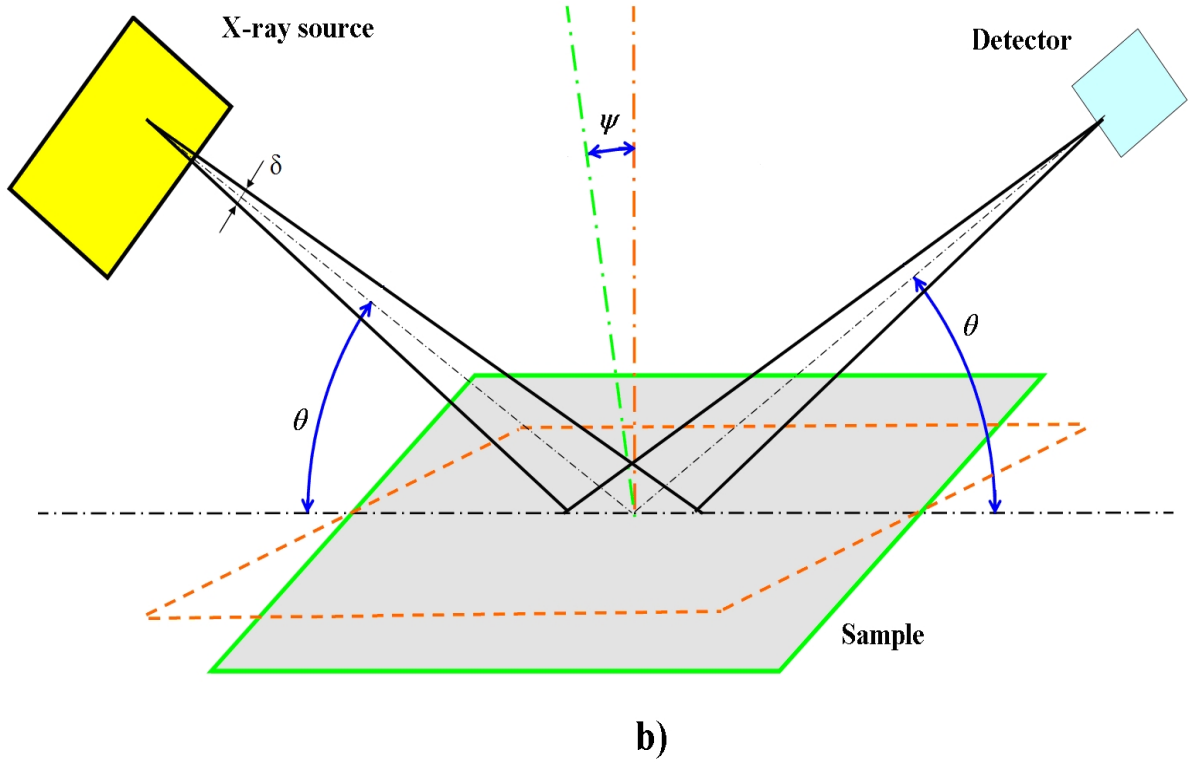


Fig. 2 b Bragg-Brentano geometry with inclination of the sample by angle ψ .

The second experiment, ψ -scan, is measured by the following way. The diffractometer is set to diffraction angle 2θ corresponding to studied crystallographic direction hkl diffraction. Then the sample is monotonously inclined in ψ direction, see Fig. 2b), and the dependence of diffraction peak intensity on the inclination angle is measured. By this way the crystallographic planes that are inclined in the opposite direction than the direction of sample inclination are contributing to the diffraction pattern. The ψ -scans were used to compute OSD – orientation spread distribution. During this experiment the width of primary beam is restricted to decrease the broadening of diffraction maxims.

The X-ray diffraction study of textured MFI thin layer is complicated by relatively large unit cell and close a , b lattice parameters that result in the overlapping of diffraction peaks. Therefore some non-traditional ways (for X-ray diffraction) have to be used to describe zeolite MFI preferred orientations. Therefore CPO indexes are used to compare preferred orientation of various silicalite-1 layers. The $CPO[X]/[Y]$ is defined in the following equation (Verduijn et al., 2007):

$$CPO\left(\frac{[X]}{[Y]}\right) = \frac{I_S^{[X]}/I_S^{[Y]} - I_P^{[X]}/I_P^{[Y]}}{I_S^{[X]}/I_S^{[Y]}}$$

Where $[X]$ and $[Y]$ are chosen crystallographic direction, I_S is the intensity of sample and I_P is the intensity of non-textured powder. If CPO index is equal to 1 then the sample has only $[X]$ orientation, for $CPO = 0$ is the sample non-textured and the sample prefer $[Y]$ orientation for negative CPO

index. For close a , b lattice parameters the intensity of diffraction 200 and 020, 101 and 011, can not be easily separated and therefore they are described as single diffraction and marked 200+020 or 101+011 respectively. In some cases other diffractions that are described only by one diffraction are also labeled with + symbol.

Orientation Spread Distribution (OSD) represents the deviation of silicalite-1 crystals from the preferred b -orientation. The distribution was measured by the ψ -scans. It is supposed that the crystal layer growth proceed symmetrically with respect to the support surface. In the case of non-symmetrical crystal layer growth the pole figure should be measured instead of ψ -scan. The diffraction peaks of (400+040) reflections were fitted with Pearson VII function. The ψ -scan of ideal single crystal (Al_2O_3) determined an instrumental broadening and the separation was done by Stokes deconvolution method [5]. The OSD curves are thus ψ -scan corrected for the instrumental broadening.

3. Results

The X-ray diffraction pattern of silicalite-1 layer measured for randomly oriented crystals contains many observable diffractions that are at diffraction angle $\theta > 30^\circ$ overlapped. The diffraction pattern for partially oriented silicalite-1 layer gives decreased number of diffractions with sufficiently observable intensity. As a result, the diffraction at higher diffraction angles can be observed. As an example, the diffraction intensity of 10 0 0 and 0 10 0 can be clearly distinguished. Fig. 3 shows the comparison of randomly oriented silicalite-1 layer and preferentially a, b -oriented silicalite-1 layer.

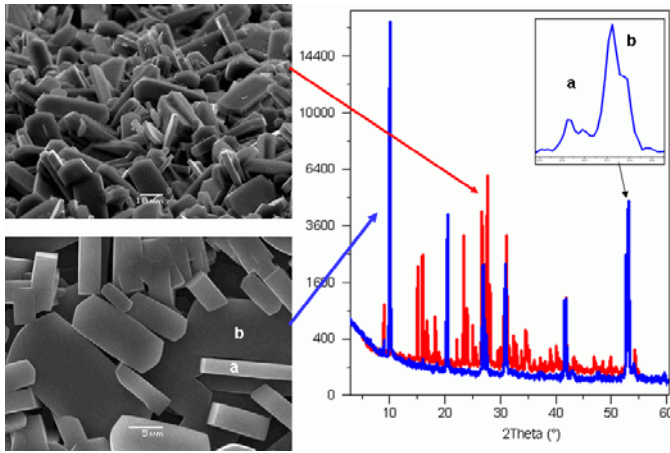


Fig. 3 The effect of orientation on diffraction patterns. For silicalite-1 layer with strong *a*-, *b*-preferred orientation the intensities of diffraction corresponding to *a*- and *b*-orientation can be observed without significant overlapping with the other diffractions.

The X-ray diffraction patterns (2θ-scan) of studied silicalite-1 layers are shown in Fig. 4. The diffraction patterns of silicalite-1 layer A, B and C contained low intensity diffraction peaks corresponding to the other crystal orientations. The lowest *a*-, *b*-preferred orientation was observed for silicalite-1 layer D. The diffraction intensities of 501 and 051 peaks corresponds to the spreading of *a*-, *b*-orientation. Based on 501 and 051 diffraction intensities the narrowest OSD curve was expected for silicalite-1 layer A.

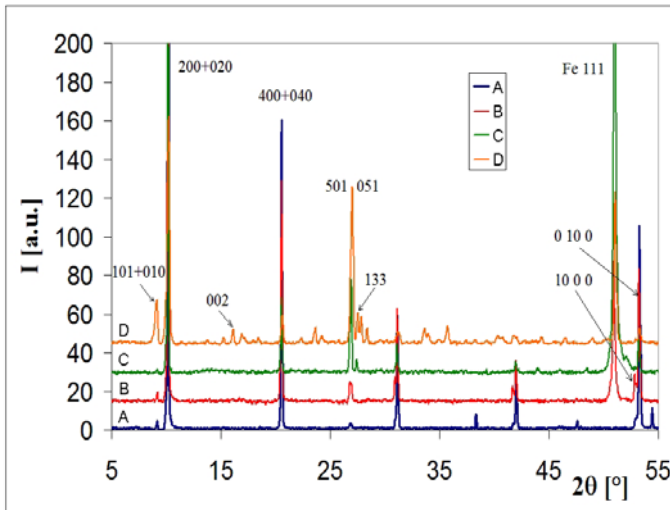


Fig. 4 Diffraction patterns of studied silicalite-1 layers. The diffraction peaks corresponding to important diffraction planes are marked by appropriate *hkl* indexes.

Table 1 shows CPO indexes of silicalite-1 layers prepared on different supports. The first three CPO indexes (200+020 / 101+011, 200+020 / 133 and 200+020 / 002) were chosen to compare *a*-, *b*-orientation with general randomly oriented direction.

Table 1. CPO indexes calculated for prepared silicalite-1 layers on different supports.

	support	CPO (X/Y)					
		200+020 101+011	200+020 133	200+020 002	051 501	040 400	0100 1000
A	Si wafer	1.00	1.00	1.00	0.11	0.91	0.93
B	non-porous stainless steel	1.00	1.00	1.00	-0.01	0.67	0.74
C	porous stainless steel	1.00	1.00	1.00	0.62	0.65	0.79
D	porous stainless steel + TiO ₂	0.88	0.60	0.14	0.67	0.70	0.74

When CPO indexes are close to 1, it is useful to distinguish between the degree of *a*-, *b*-preferred orientation, for example by OSD curves. The OSD (400+040) curves of three silicalite-1 layers A, B, C with CPO indexes 200+020 / 101+011, 200+020 / 133 and 200+020 / 002 equal to 1 and silicalite-1 layer D with partial *a*, *b* preferred orientation are shown in Fig. 5. It can be seen that silicalite-1 layer A has the narrowest distribution curves. The other two silicalite-1 layers with CPO indexes equal to 1 (B, C) have similar distribution, but broader. The broadest distribution was measured for silicalite-1 layer D with CPO indexes < 1.

For highly *a*-, *b*-oriented silicalite-1 layers the intensity of diffraction 10 0 0 and 0 10 0 can be observed separately from the other diffractions. The OSD curves for these diffractions can be plotted as frequency vs. inclination angle ψ . Fig. 6 shows the OSD curves of these two diffractions for silicalite-1 layer A that is highly *a*-, *b*-preferentially oriented. Since these two curves are very similar it supports the theory about *a*-twin growing from *b*-oriented crystals (Hedlund et al., 1999).

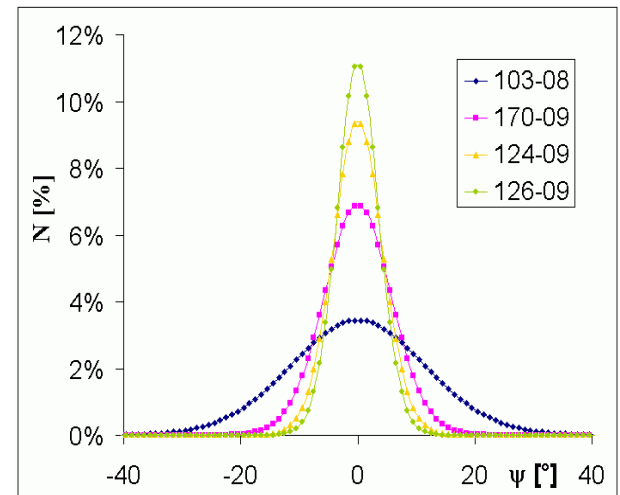


Fig. 5 The OSD(400+040) distributions for several silicalite-1 layers. Each point corresponds to ψ -interval of 1°.

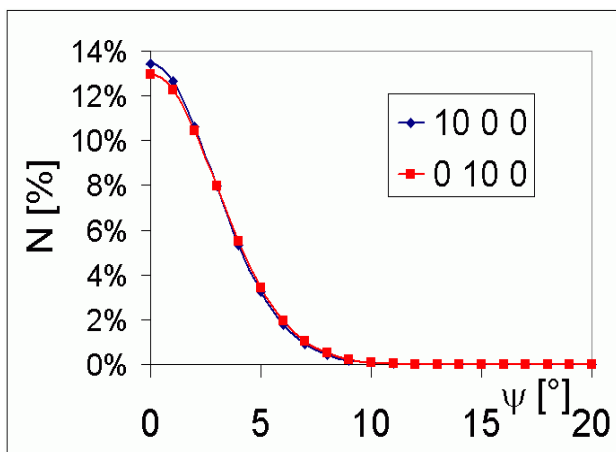


Fig. 6 The right half of OSD(10 0 0) and OSD(0 10 0) curves for silicalite-1 layer A. Each point corresponds to ψ -interval of 1° .

4. Discussion

The resolution between a -, b -orientation is important since the ratio of these two orientations influence the separation factor of zeolite layers and it is also important to understand the formation of cracks during template removal. The first two couples of diffraction peaks 200, 020 and 400, 040 can be observed without overlapping with the other diffractions. However, it is difficult to separate the intensities corresponding to 200 and 020 or 400 and 040 diffractions representing a -, b -orientation. Higher order diffractions such as 600, 060; 800, 080; 10 0 0, 0 10 0 are overlapped by the other diffraction and can be used only for highly a -, b -oriented layers.

The resolution of 200, 020 diffraction is also complicated by the asymmetric shape of diffraction profiles that is the most pronounced at low diffraction angles. So for partially a -, b oriented silicalite-1 layer the 400 and 040 diffractions have to be used. For highly a -, b -oriented silicalite-1 layer the diffraction 10 0 0, 0 10 0 have to be used, because they are well separated itself and are relatively intensive. Fig. 7 shows the resolutions for a) 200 and 020 diffraction, b) 400 and 040 diffraction, c) 10 0 0 and 0 10 0 diffraction.

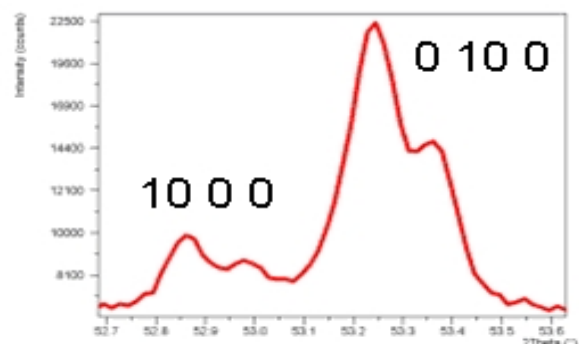
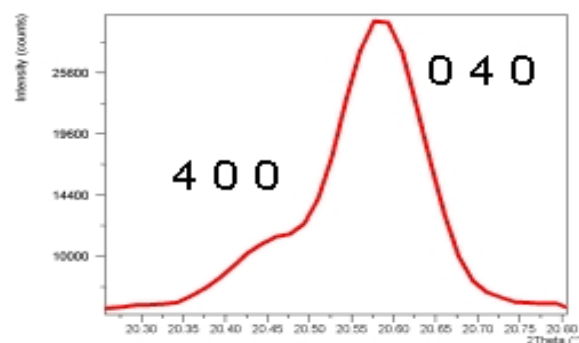
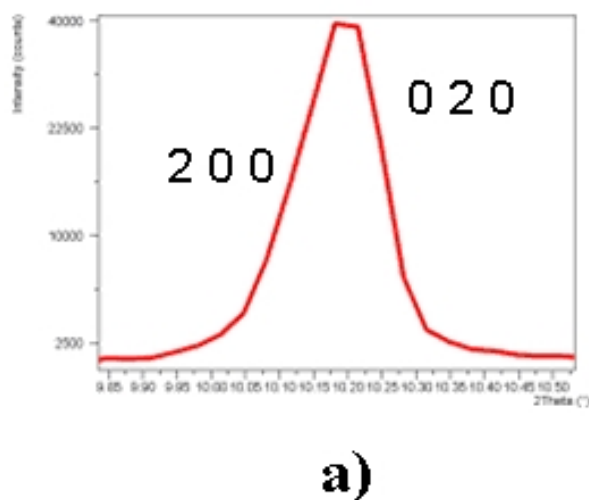


Fig. 7 The visual comparison of distinguish-ability of a and b direction using a) 200 and 020 diffraction, b) 400 and 040 diffraction, c) 10 0 0 and 0 10 0 diffraction. The data are measured on silicalite-1 layer B.

The CPO indexes can be calculated for various combinations and requirements. The diffraction 101+011 and 313+133 are useful to determine intensity of general directions. The diffraction 002 determines the intensity of c -oriented zeolite MFI crystals. The 200+020 diffraction gives the information about the intensity of a -, b -oriented crystals. The following couples of diffraction help to distinguish between a - and b -orientation. The diffractions 501 and 051 are intensive, separated itself and has only minor contribution from overlapping peaks, but they are inclined about 17° from exact a - or b -direction and should be used only for low a -, b -oriented layers. Since the diffractions 400, 040 are not weak, overlapped by the other diffractions and particularly resolved, they can be used to determine the ratio of a -, b -orientation in preferentially oriented silicalite-1 layer. However, the separation strongly depends on crystal size and instrumental conditions. Since the diffraction 10 0 0 and 0 10 0 are well separated, but relatively weak and overlapped by the other diffractions it suggested to use them only for highly a -, b -oriented layers. In this case, these diffractions are the best choice to separate a - and b -orientations.

5. Conclusion

The X-ray diffraction pattern measured in symmetrical Bragg-Brentano geometry is excellent

tool for the first visual comparison of crystallinity and preferred crystalline orientation. Detailed information about orientation can be given by appropriate CPO indexes. The precise information about spreading of *a*-, *b*-orientations provides OSD curves calculated from ψ -scans. The highest preferred *a*-, *b*-orientation was achieved for silicalite-1 layer prepared on the silicon wafer.

Acknowledgements

The financial supports by the Academy of Sciences of the Czech Republic via grants No. KAN400720701 and KAN300100801 are gratefully acknowledged.

6. References

- Aguado S., McLeary E.E., Nijmeijer A., Luiten M., Jansen J.C., Kapteijn F. (2009): *Micropor. Mesopor. Mat.* **120**, 165-169.
- Exter M.J. den, van Bekkum H., Rijn C.J.M., Kapteijn F., Moulijn J.A., Schellevis H., Beenakker C.I.N. (1997): 'Stability of oriented silicalite-1 films in view of zeolite membrane preparation. *Zeolites* **19**, 13-20.
- Guinebreiere R. (2007): X-ray Diffraction by Polycrystalline Materials. Antony Rowe Ltd. S.349.
- Hedlund J., Mintova S., Sterte J., (1999): Controlling the preferred orientation in silicalite-1 films synthesized by seeding *Micropor. Mesopor. Mat.* **28**, 185-194.
- Stokes A.R. (1948): A numerical Fourier-analysis method for the correction of widths and shapes of lines on x-ray powder photographs *Proc. Phys. Soc.* **61**, 382-391.
- Verduijn J.P., Bons A.J., Anthonis M.H., Czarnetzki L.H., Int. Patent Appl. PCT WO 96/01683.

ZINC SULPHIDE AND CADMIUM SULPHIDE NANOPARTICLES FOR PHOTOREDUCTION OF CARBON DIOXIDE AND PHOTODECOMPOSITION OF PHENOL

P. Praus, O. Kozák, R. Dvorský, K. Kočí

VŠB-Technical University of Ostrava, 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava-Poruba

Abstrakt

Nanočástice ZnS a CdS byly vysráženy v přítomnosti cetyltrimethylamonium na montmorillonitu za vzniku nanokompozitů ZnS-MMT-CTA a CdS-MMT-CTA. Transmisní elektronová mikroskopie prokázala vznik nanočástic s průměrem kolem 5 nm. Nanokompozity byly použity pro fotochemické reakce oxidu uhličitého a fenolu za přítomnosti UV záření. Pro porovnání byl použit komerční katalyzátor TiO₂ Degussa P25.

Fotoredukce CO₂ s nanokompozity poskytla několikanásobně větší účinnost než s TiO₂. Hlavními reakčními produkty byly vodík a methan. Stanoveny byly také nízké koncentrace methanolu a oxidu uhelnatého. Oba nanokompozity byly také použity k fotooxidaci fenolu ve vodných roztocích. Opět vykazovaly vyšší účinnost než TiO₂. Byla pozorována oxidace fenolu dle reakce pseudo-prvního řádu. Výsledky plynové chromatografie, kapilární izotachografie a měření pH indikovaly oxidaci fenolu na silné organické kyseliny a následně až na oxid uhličitý.

Abstract

ZnS and CdS nanoparticles were precipitated in the presence of cetyltrimethylammonium (CTA) and deposited on montmorillonite (MMT). Transmission electron microscopy (TEM) proved the formation of nanoparticles with diameters about 5 nm. The nanoparticles on montmorillonite formed ZnS-MMT-CTA and CdS-MMT-CTA nanocomposites that were used for the photochemical reactions of CO₂ and phenol under UV irradiation. The commercial TiO₂ photocatalyst Degussa P25 was used for comparison.

The photoreduction of CO₂ with the nanocomposites provided a considerably higher efficiency than using TiO₂. Main reaction products were hydrogen and methane. Low concentrations of methanol and carbon monoxide were also determined. Both nanocomposites were used for the photooxidation of phenol in its aqueous solutions. They again exhibited considerably higher efficiency than TiO₂ under UV irradiation. The phenol oxidation according to pseudo-first order reactions was observed. The results of gas chromatography, capillary isotachopheresis and pH measurements implied that phenol was oxidized to strong carboxylic acids and further to carbon dioxide.

Keywords: ZnS and CdS nanoparticles, montmorillonite, photoreduction of CO₂, photooxidation of phenol.

1. Introduction

In general, semiconductors, such as metal oxides or metal sulphides, have typical physico-chemical properties that make them very photosensitive materials (Schroder, 1998). By the absorption of photons with energy equalled to or higher than their band-gap energy, electrons are excited from valence to conduction bands. Along with electrons, positive holes are generated as well. These generated electrons and holes take part in reduction or oxidation reactions with electron acceptors or donors on the surface of semiconductors (Mills, Le Hunte, 1997; Hoffmann et al., 1995). Therefore, semiconductors have been widely applied in photonics and optoelectronics and also in photocatalysis

Properties of nano-sized semiconductors as well as other nanoparticles strongly depend on their size (Wang, Herron, 1991). Their high specific surface area results in high chemical reactivity. The decrease of their size also leads to an increase of the band-gap energy that is known as a quantum size effect. This effect was described by many authors and can be simply observed by a blue-shift of the absorption spectra of nano-sized semiconductors. Freshly prepared nanoparticles tend to agglomerate and, therefore, are mostly stabilized using various polymers and surfactants or are fixed on solid platforms (Kozák et al., 2010; Praus et al., 2011).

The aim of this work was to prepare ZnS and CdS nanoparticles deposited on a solid platform – clay mineral montmorillonite. The resulting nanocomposites were used for the photoreduction of carbon dioxide and photooxidation of phenol.

2. Materials and methods

2.1. Material and chemicals

The used chemicals were of analytical reagent grade: zinc acetate, cadmium acetate, sodium sulphide, phenol, hydrochloric acid (all from Lachema, Czech Republic), histidine, 4-

morpholineethansulphonic acid and cetyltrimethylammonium bromide (Sigma chemical CO., USA). Water deionized by reverse osmosis (Aqua Osmotic, Czech Republic) was used for the preparation of all solutions. Na⁺-rich montmorillonite SWy 2 (Crook County, Wyoming) with the structural MMT formula (Na_{0.40}K_{0.02}Ca_{0.01}) (Al_{1.31} Mg_{0.39} Fe³⁺_{0.25}Ti_{0.02}) (Si₄)O₁₀(OH)₂ and particle size less than 5 µm was used.

2.2. Preparation of ZnS and CdS nanoparticles

In a typical procedure, 50 ml of the aqueous solution of Na₂S (15 mmol l⁻¹) and CTA (20 mmol l⁻¹) was added drop-wise to 250 ml of the aqueous solution of zinc/cadmium acetate (2 mmol l⁻¹) under vigorous stirring. An optically transparent suspension with a slight blue/yellow coloration originated, respectively. 300 ml of these suspensions containing 0.5 mmol of ZnS/CdS were then shaken with 0.5 g of montmorillonite for 24 hours. The resulting nanocomposites (ZnS-MMT-CTA, CdS-MMT-CTA) were filtered, washed several times with deionized water and dried at 60-70 °C.

2.3. Transmission electron microscopy

Transmission electron microscopy of ZnS-MMT-CTA and CdS-MMT-CTA was performed with a JEM 2010 (Jeol, Japan) electron microscope at 160 kV of the acceleration voltage. For the TEM measurements, a drop of the aqueous dispersions of ZnS-MMT-CTA and CdS-MMT-CTA was deposited on copper grids with carbon layer and dried at room temperatures. Using TEM, the selected area electron diffraction analysis was also performed.

2.4 Photoreduction of carbon dioxide

The reduction was carried out in a stirred batch annular reactor with a suspended catalyst illuminated by the UV 8 W Hg-lamp (254 nm). The CO₂ diffusion from the gas phase through the gas - liquid interface in a laboratory batch slurry reactor was eliminated by saturating the aqueous solutions of 0.2 mmol l⁻¹ NaOH with pure CO₂ before the start of reactions. During this step, pH decreased from 11.8 to 6.6. ZnS-MMT-CTA and CdS-MMT-CTA loadings of 1 g l⁻¹ were chosen to avoid concentration gradients in a bulk of stirred liquid with the dispersion due to a scattering effect of light as a result of the high nanocomposite concentration. A suitable volume of 100 ml of the liquid phase was used to ensure perfect mixing in this photoreactor.

2.5. Oxidation of phenol

The oxidation was performed in a stirred batch reactor in the presence of UV light. The Hg lamp with maximum emission intensity at wavelength of 254 nm was used for all experiments. 0.1 g of the nanocomposites was mixed with 70 ml of the aqueous solution of phenol (0.5 mmol l⁻¹). The mixture was stirred for 10 minutes before the UV lamp was turned on to provide good aeration and homogenization of the suspension. The temperature in the reactor was maintained at 27 °C. The rate of the phenol degradation was determined by the spectrometric method.

2.6. Dynamic light scattering measurements

Dynamic light scattering (DLS) was measured at λ = 633 nm using a Zetasizer Nano ZS instrument (Malvern Instruments). The powdered samples were dispersed in deionized water to obtain 0.1 wt.% dispersions that were consequently forced by cavitation dynamics in a flow with the velocity gradient of 26 m s⁻¹/mm during 4.5 minutes. The dispersions were further forced by ultrasonic cavitation in a field with the density power of 100 W l⁻¹ for 10 minutes. The filtration fraction < 450 nm (membrane filter) was used for the DLS measurements.

2.7. Determination of photoreaction products

CO₂ reduction products were analyzed by a gas chromatograph (GC-Agilent Technologies 6890N) equipped with FID and TCD detectors (GC/FID/TCD) and the Molsieve and HP Poraplot Q columns for the analysis of methane, hydrogen, ethane, carbon monoxide, carbon dioxide and oxygen. The calibration with certified calibration gases (1.5 mol% CH₄, 0.987 mol% H₂, 0.0493 mol% C₂H₆, 2.02 mol% CO, and 99.999 mol% CO₂) was performed before each experimental measurement.

Phenol was determined by the reaction with diazonium salt of *p*-nitroaniline. Absorbances of the resulting azo dye were measured at the wavelength of 470 nm and corresponding concentrations of phenol were calculated according to the calibration curve. The reaction products of phenol degradation were studied using a gas chromatograph (Varian CP-3800) equipped with a mass spectrometer (GC-MS) (Varian Saturn 2000 ion-trap). 60 m long DB5 column with inner diameter 0.25 µm and helium as a carrier gas were used.

Capillary isotachopheresis (ITP) was used for the determination of phenol oxidation products, especially carboxylic acids. ITP separations were performed using an ITP analyzed EA 102 (Villa Labeco, Slovakia) in a column-coupling configuration. The leading electrolyte of 10 mmol l⁻¹ HCl and histidine (pH = 5.5) and the terminating electrolyte of 10 mmol l⁻¹ 4-morpholineethansulphonic acid (pH = 6) were used. The driving current in the pre-separation and analytical capillary were set at 250 µA and 50 µA, respectively. The pre-separation capillary was equipped with a conductivity detector and the analytical capillary was equipped with both conductivity and photometric detectors.

3. Results and discussion

3.1. Precipitation of ZnS and CdS nanoparticles

Both ZnS and CdS nanoparticles were precipitated (separately) in the presence of CTA with the concentration above its critical micelle concentration (1 mmol l⁻¹). Under these conditions positively charged micelles were created. Sulphides acted as counter-ions of ammonium headgroups. By addition of zinc and cadmium ions they created the precipitation nuclei of ZnS and CdS. Originated nanoparticles were encapsulated into CTA micelles forming ZnS-CTA and CdS-CTA ones. These micelles were then adsorbed on the MMT external surface forming ZnS-MMT-CTA and CdS-MMT-CTA nanocomposites.

3.2. Transmission electron study

The size of ZnS nanoparticles was estimated using TEM. The TEM micrographs showed many small spherical nanoparticles put together by means of CTA. These agglomerates were formed by the breakdown of ZnS-CTA and CdS-CTA micelles on the MMT surface. The ZnS and CdS nanoparticle diameters were measured manually; their medians were about 5 nm. The layered MMT structure is shown in Figure 1. The interlayer distance $d(001)$ of original MMT increased from 1.23 nm to 1.83 nm which indicates the intercalation of CTA. Both nanocomposites contained about 30 wt.% of CTA.

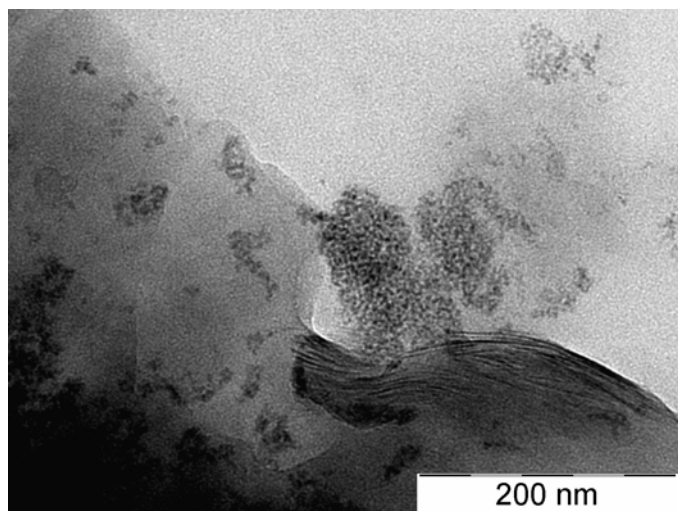


Fig. 1 TEM micrograph of CdS-MMT-CTA

3.3. Dynamic light scattering study

The used DSL technique is based on the measurements of time dependent light intensity fluctuation caused by the Brown movement of particles in dispersions. The interval of recognizable particle hydrodynamic sizes (diameters) is from 0.6 nm to 6000 nm. In diluted dispersions, the densities of particles are very low and therefore mean distances among them are much higher than their size. Therefore, very diluted nanocomposite dispersions (0.1 wt.%) were prepared. The diameters of CTA, ZnS-CTA and CdS-CTA micelles, MMT and MMT nanocomposites are given in Table 1.

Table 1 Modus diameters of particles measured by DLS

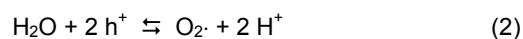
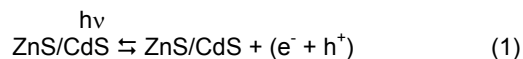
Particle	Diameter (nm)	Particle	Diameter (nm)
CTA micelle	3	MMT	223
ZnS-CTA micelle	16	ZnS-MMT-CTA	306
CdS-CTA micelle	13	CdS-MMT-CTA	292

3.4. Photoreduction of CO₂

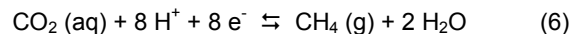
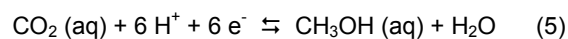
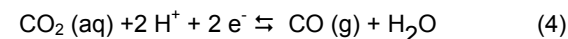
ZnS-MMT-CTA and CdS-MMT-CTA were used for the photoreduction of CO₂ dissolved in NaOH solutions. The dispersions of the nanocomposites and TiO₂ used for comparison were irradiated by the UV lamp during 24 hours. Two main reduction products were determined by

gas chromatography: methane in the gas phase and methanol in the liquid phase. The large amounts of hydrogen and low amounts of carbon monoxide were also observed. Other products, such as formic acid, formaldehyde, ethane and ethylene were not detected in our experiments. The yields of the reaction products were arranged in the order: H₂ > CH₄ > CH₃OH ≥ CO (Fig. 2).

First, electrons and holes were generated from ZnS/CdS nanoparticles by the UV lighting and consequently hydrogen was produced:



Second, dissolved carbon dioxide CO₂ (aq) was reduced by the proton-assisted reactions forming carbon monoxide, methanol and methane when the reactants were in contact with the nanocomposite as



3.5. Photooxidation of phenol

In general, irradiated semiconductors produce hydroxyl radicals acting as strong oxidizing agents. Phenol as well as its radicals can react with OH[•] and HO₂[•] radicals resulting in many intermediates, such as 1,2- and 1,4-dihydroxy-benzenes and consequently *o*- and *p*-benzoquinones. Benzoquinones are gradually oxidized by the radicals through dicarboxylic acids to oxalic acid and further to formic, acetic and other acids that are finally transformed to carbon dioxide (Ahmed et al., 1999). Under UV irradiation, phenol decomposes itself in neutral and acidic solutions in two-steps: first, photon is absorbed to form excited phenol in the single state and, consequently, the second photon is absorbed by phenol in its triple state producing electron and the phenoxyl radical cation (Alapi, Dombi, 2007; Svetlichnyi et al., 2001). The radical cation is rapidly deprotonated yielding the phenoxyl radical. The electron can be trapped by oxygen forming hydroxyl radicals that further react with the phenoxyl radical towards carbon dioxide as given above.

ZnS-MMT-CTA and CdS-MMT-CTA were used for the photooxidation of phenol in its aqueous solutions (Fig. 3). For comparison, the same experiments with TiO₂ and the decomposition by UV light with MMT were performed as well. The photooxidation of 0.5 mmol l⁻¹ phenol solutions was studied. The remaining phenol concentrations were determined by the spectrophotometrical method with *p*-nitroaniline. The residual phenol concentrations after three hours of the irradiation were less than 2 % of the initial concentration when ZnS-MMT-CTA and CdS-MMT-CTA were applied. In case of TiO₂ and only UV irradiation, the oxidation rate was lower and the residual concentrations of phenol after three hours were about 11.6 % and 9 % of the initial one, respectively. To understand the

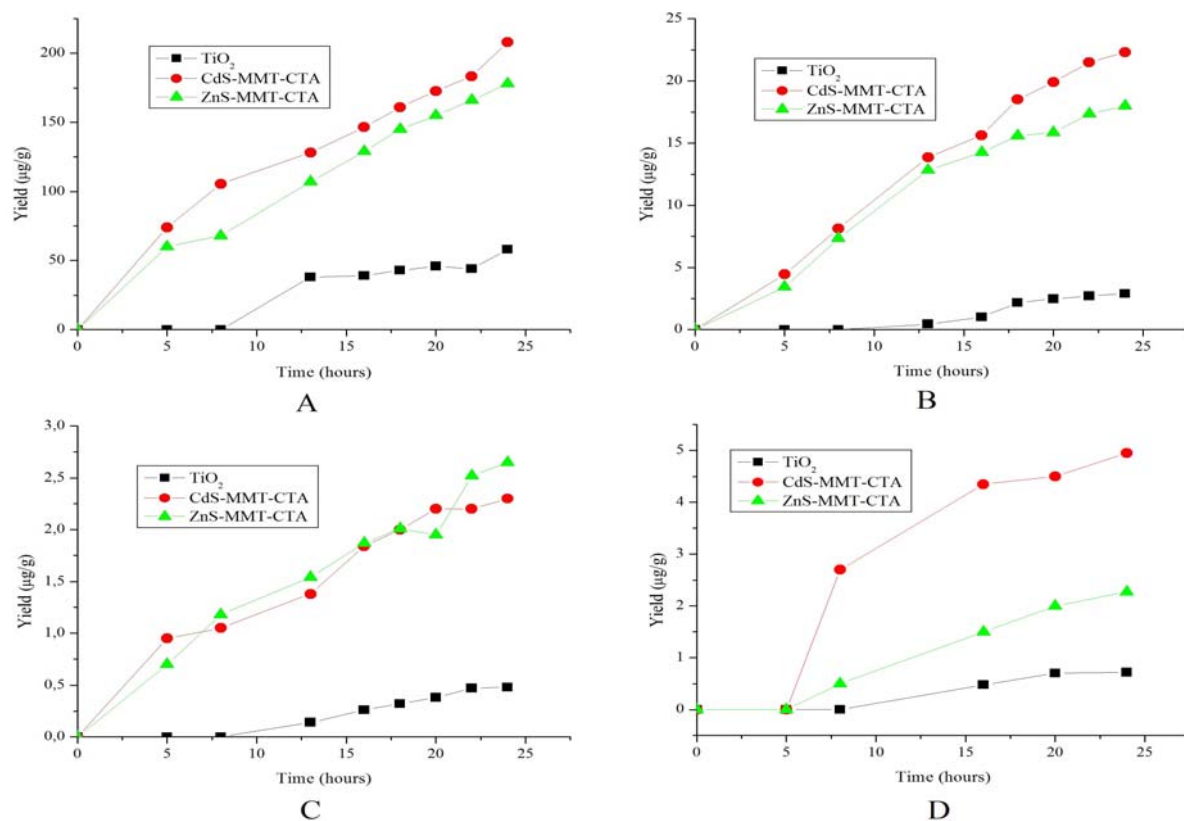


Fig. 2

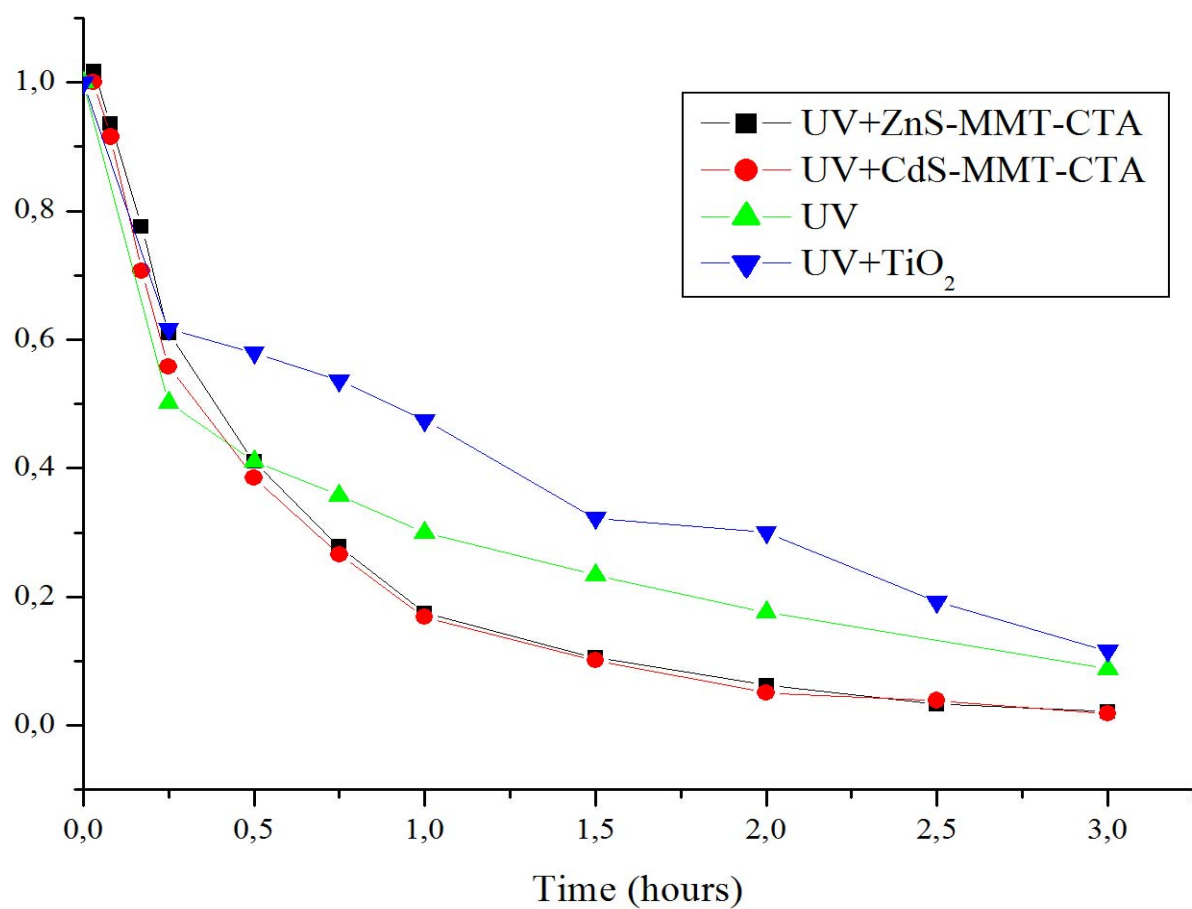


Fig. 3

way of the phenol photooxidation, its reaction kinetics was evaluated.

3.5.1. Photooxidation kinetics

The reaction of phenol and hydroxyl radicals took part on the surface of ZnS and CdS nanoparticles and therefore it can be described by the Langmuir-Hinshelwood model simplified into (Kumar et al., 2008)

$$r = k_{app} \frac{K_P C_P}{1 + K_P C_P} \quad (7)$$

where k_{app} is an apparent kinetic parameter depending on intensity of irradiation, mass and nature of the solid phase (catalyst), K_P is the adsorption constant, and C_P is the concentration of hydroxyl radicals. For low C_P values $K_P C_P \ll 1$, Eq. (7) was reduced to the pseudo-first order reaction

$$r = k_{app} K_P C_P = k_{obs} C_P \quad (8)$$

where k_{obs} is the observed kinetic constant. The calculated reaction orders for all experiments were statistically equal to 1 that indicates the pseudo-first order reactions of phenol. The k_{obs} were calculated and summarized in Table 2.

Table 2 Reaction kinetic parameters of phenol photooxidation

Type of reaction	Reaction order	Kinetic constants $k_{obs}(s^{-1})$
UV+ZnS-MMT-CTA	0.98	$2.92 \cdot 10^{-4}$
UV+CdS-MMT-CTA	0.99	$3.33 \cdot 10^{-4}$
UV+TiO ₂	0.96	$1.54 \cdot 10^{-4}$
UV	1.00	$1.69 \cdot 10^{-4}$

The dispersions and solutions after 1 hour of UV irradiation were analysed by GC-MS. They were extracted into dichloromethane, which is relatively polar organic solvent, and derivatized by acetic anhydride before chromatographic analysis. Some intermediated products, such as dihydroxybenzenes and biphenols, were found in their trace concentrations. After the decomposition by UV irradiation without the nanocomposites, they appeared in higher concentrations. According to these results we assume that the nanocomposites produced more hydroxyl radicals and thus the intermediates were oxidized mostly to carbon dioxide. In addition, some intermediates could also be adsorbed on MMT. The solutions after reactions were also analysed by ITP. No carboxylic acids were observed.

In order to complete the analytical results, pH was measured during the photooxidation. During the stirring of the phenol and the nanocomposites mixtures before the irradiation, pH increased which is probably caused by the H^+ ions adsorption on MMT. During the reactions with ZnS-MMT-CTA, CdS-MMT-CTA and only UV, pH decreased from 6.7 to 3.0 and from 5.7 to 3.5, respectively. Taking into account that dissolved carbon dioxide can acidify aqueous solutions to pH = 4.5, the pH decrease below this limit was explained by the presence of strong carboxylic acids (e.g. oxalic acid)

that largely dissociated and could acidified the reaction solutions before their oxidation to CO₂.

3.6. Role of montmorillonite

Some authors suggested that montmorillonite can produce hydroxyl radical on the external surface when irradiated by the UV lights (Wu et al., 2008; Li et al., 2010). To verify this idea the above described phenol oxidation was performed only in the presence of MMT. MMT was added in various amounts but no enhancement of the phenol decomposition was observed. At higher amounts of MMT the reaction efficiency decreased as a result of light scattering on MMT particles. So we can conclude that MMT served as a carrier of the nanoparticles in our experiments.

4. Conclusion

The nanocomposite of ZnS and CdS with MMT and CTA were prepared. ZnS and CdS nanoparticles were deposited on MMT forming the nanocomposites with the diameters of about 300 nm. The diameter of ZnS and CdS nanoparticles were about 5 nm. ZnS-MMT-CTA and CdS-MMT-CTA were used for the photoreduction of carbon dioxide. It exhibited the several fold higher efficiency than the commercial TiO₂ photocatalyst. Methane, methanol and carbon monoxide were determined as products of the CO₂ reduction. They were produced by the reaction of generated hydrogen with carbon dioxide.

The photooxidation of phenol in the presence of UV light and the nanocomposites was also studied. The efficiency of ZnS-MMT-CTA and CdS-MMT-CTA was considerably higher than those of only UV irradiation and TiO₂. The pseudo-first order reactions of phenol oxidation were observed. Only trace concentrations of the intermediates were determined therefore we assume that phenol was oxidized to strong carboxylic acids and further to carbon dioxide. It was found that montmorillonite served as a carrier in these experiments.

The further research will be conducted to study the nanocomposites of ZnS and CdS nanoparticles and other phyllosilicates. The special attention will be paid to the photocorrosion of the sulphides.

Acknowledgement

The financial supports of the Grant Agency of the Czech Republic (P107/11/1918) and the Regional Material Technology Research Centre (project CZ.1.05/2.1.00/01.0040) are gratefully acknowledged. The authors thank Dr. Panáček (Palacký University, Olomouc) for the TEM micrographs.

5. Literature

- Ahmed S., Rasul M.G., Martens W.N., Brown R., Hashib M.A. (2010): Heterogenous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments. *Desalination*, **261**, 3-18.
- Alapi T., Dombi A. (2007): Comparative study of the UV and UV/VUV-induced photolysis of phenol in aqueous solution. *J. Photochem. Photobiol. A* **188**, 409-418.

- Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W., Bahnemann D.W. (1995): Environmental Applications of semiconductor photocatalysis. *Chem. Rev.* **95**, 69-96.
- Kozák O., Praus P., Kočí K., Klementová M. (2010): Preparation and characterization of ZnS nanoparticles deposited on montmorillonite. *J. Colloid Interface Sci.* **352**, 244-251.
- Kumar K.V., Porkodi K., Rocha F. (2008): Langmuir-Hinshelwood kinetics – A theoretical study. *Catal. Commun.* **9**, 82-84.
- Li J., Wu F., Mailhot G., Deng N. (2010): Photodegradation of chloroform in aqueous solution: Impact of montmorillonite KSF particles. *J. Hazard. Mater.* **176**, 368-374.
- Mills A., Le Hunte S. (1997): An overview of semiconductor photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. A* **108**, 1.
- Praus P., Kozák O., Kočí K., Panáček A., Dvorský R. (2011): CdS nanoparticles deposited on montmorillonite: preparation, characterization and application for photoreduction of carbon dioxide. *J. Colloid Interface Sci.* **360**, 574-579.
- Schroder D. (1998): Semiconductor material and device characterization. John Wiley and Sons, New York.
- Svetlichnyi V.A., Chaikovskaya O.N., Bazyl O.K., Kuznetsova R.T., Sokolova I.V., Kopylova T.N., Meshalkin Y.P. (2001): Photolysis of phenol and para-chlorophenol by UV laser excitation. *High Energy Chem.* **35**, 288-294.
- Vogel F., Harf J., Hug A., Rudolf von Rohr P. (1999): Promoted oxidation of phenol in aqueous solution using molecular oxygen at mild condition. *Environ. Prog.* **18**, 7-13.
- Wang Z., Herron N. (1991): Nanometer-sized semiconductor clusters: materials synthesis, quantum size effects, and photophysical properties. *J. Phys. Chem.* **95**, 525-532.
- Wu F., Li J., Peng Z., Deng N. (2008): Photochemical formation of hydroxyl radicals catalyzed by montmorillonite. *Chemosphere*, **72**, 407-413.

JÍLOVÉ MINERÁLY JAKO SUBSTRÁTY FOTOKATALYTICKY AKTIVNÍCH NANOČÁSTIC

V. Matějka^{1)*}, K. Kočí¹⁾, P. Kovář²⁾

¹⁾ VŠB-TU Ostrava, 17. listopadu 15/2172, 708 33 Ostrava Poruba

²⁾ ČTCAP a.s., Nábřeží Dr. E. Beneše 24, 751 62 Přerov

* vlastimil.matejka@vsb.cz, tel. 59 732 1519, fax. 59 732 1640

Abstrakt

Nanočástice TiO₂ a CdS nacházejí uplatnění v řadě průmyslových aplikací a jejich ukotvením na vhodné nosiče je možné získat kompozitní materiál, který může funkční vlastnosti požadované na daný nanomateriál dále výrazně vylepšit, zároveň snižuje možná environmentální rizika spojená s jejich nanorozměrem. V tomto příspěvku jsou porovnány účinky kompozitů kaolinit/TiO₂ a vermikulit/CdS pro odbourávání CO₂, účinky těchto kompozitů jsou porovnány s účinky standardu TiO₂, který představuje vzorek Degussa P25.

Klíčová slova: kaolinit, vermikulit, TiO₂, CdS.

1. Úvod

Za nanomateriály jsou obecně považovány takové materiály, u nichž alespoň jeden rozměr je menší než 100 nm, přičemž podle počtu směrů, ve kterých je podmínka splněna, rozdělujeme nanostrukturované materiály na 1d struktury (nanodrátky a nanotrubičky), 2d struktury (nanovrstvy a tabulkovité částice) a 0d struktury (nanoklastry a nanočástice). V současnosti se vyskytují snahy o detailnější rozdělení nanostruktur, které rovněž umožňuje orientovat se v předpokládaných vlastnostech daného materiálu. Příkladem může být dělení Pokrypivneho a Skorkhoda (2007), kteří uvádějí 36 tříd, do kterých lze nanomateriály zařadit. Celá řada technik je v současné době používána pro přípravu nanomateriálů zahrnující jednoduché „kádinkové“ metody až po složité fyzikální metody depozice.

Oxid titaničitý i sulfid kademnatý patří do skupiny polovodičů a jednou z jejich nejvýznamnějších charakteristik je energie zakázaného pásu (Eg), při dodání energie vyšší než je Eg se materiály stávají elektricky vodivými. Zdrojem potřebné energie může být elektromagnetické záření s energií vyšší než je Eg. Hodnota Eg pro CdS je 2,4 eV, pro TiO₂ ve formě anatasu je 3,2 eV a oba nanomateriály mohou, a také nacházejí, uplatnění jako fotokatalyzátory (Carp et al., 2004; Praus et al., 2011).

Navzdory mnohým benefitům, jež materiály ve formě nanočástic poskytují, se stále častěji objevují diskuze v rovině jejich možného negativního vlivu na životní prostředí. Vzhledem ke své velikosti mají schopnost prostupovat buněčnými membránami a mohou způsobit zdravotní problémy. Jen malá část vyrobených materiálů je ve stejném místě využita k výrobě finálního produktu. Většinou vyrobený materiál (tedy i nanomateriál) putuje z místa výroby k dalšímu zpracování. V průběhu dopravy těchto materiálů může dojít k haváriím a následně uvolnění těchto materiálů do okolního prostředí. Řešení, která se nabízí, zahrnují přípravu nanočástic ve formě suspenzí. Další možností je příprava kompozitních materiálů, kdy dané nanočástice jsou fixovány na vhodných substrátech. Právě částice jílových minerálů velmi dobře splňují požadavky na tyto matrice. Nejčastěji využívaným jílovým minerálem je přitom montmorillonit. Fixací TiO₂ na částice montmorillonitu s využitím tetraisopropoxidu titaničitého se zabývá například Kameshima et al. (2009), fixací CdS pak Dékány et al. (1999), oba kompozity vykazují fotodegradační schopnosti vůči vybraným látkám. Příkladem dalších jílových minerálů pro fixaci fotokatalyzátorů jsou kaolinit a vermikulit, přičemž tento příspěvek ukazuje využití obou jílových minerálů jako nosičů nanočástic TiO₂ (kaolinit) a CdS (vermikulit). Kombinace daného nosiče a fotokatalyzátoru vychází z využití kalcinovaného kaolinitu ve stavebním průmyslu, kam také směřuje aplikace kompozitu kaolinit/TiO₂ (KATI); v případě kompozitu vermikulit/CdS (CdS/VER) je sledována možnost využití „odpadního“ vermikulitu po jeho využití k sorpci Cd²⁺ iontů.

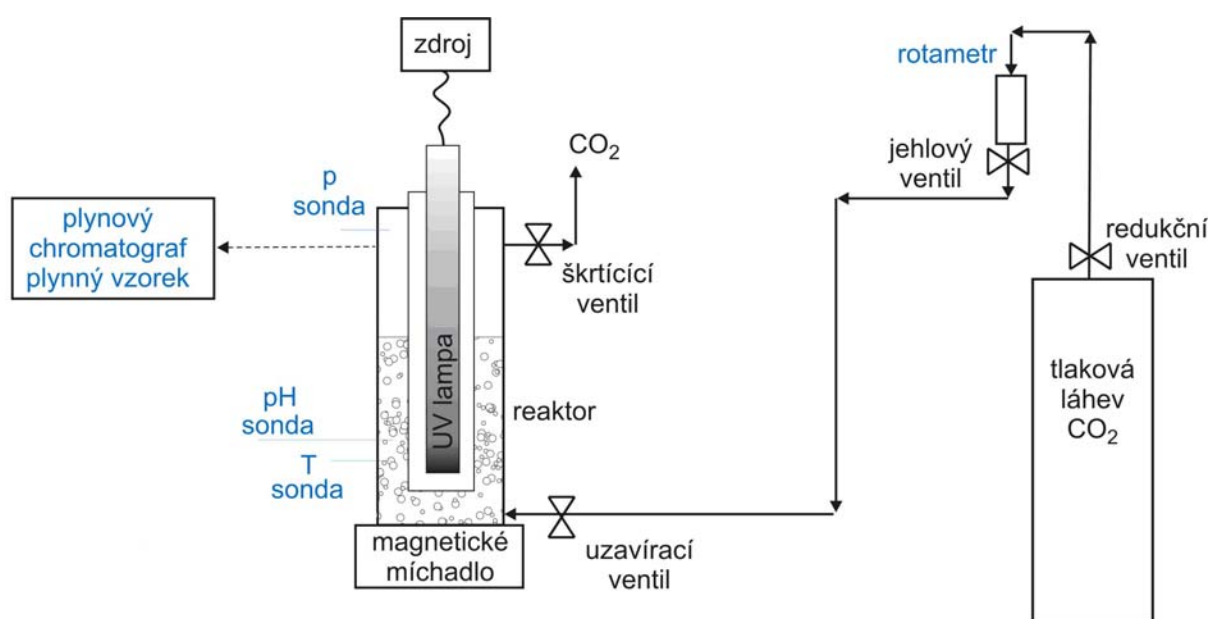
V tomto článku je srovnána schopnost kompozitu kaolinit/ TiO_2 a vermikulit/ CdS odbourávat CO_2 .

2. Použité metody a postupy

K přípravě kompozitu KATI byl použit kaolinit SAK47 (LB Minerals) a titanyl sulfát (Precheza a.s.). Kompozit byl připraven termickou hydrolyzou směsi SAK47 a TiOSO_4 postupem popsaným v práci Mamulové Kutlákové et al. (2010). Kompozit CdS/VER byl připraven probubláváním suspenze Cd^{2+} vermikulitu (ložisko Letovice) sirovodíkem postupem popsaným v práci Matějky et al. (2010). V obou výše zmíněných člancích je rovněž uvedena detailní charakterizace těchto kompozitů.

Morfologie částic kompozitů byla studována pomocí skenovacího elektronového mikroskopu Philips XL30 vybaveného EDX mikroanalýzátorem (EDAX). Před vlastní analýzou byly vzorky pokryty

Před započítím fotokatalytické reakce je reaktor naplněn 0,2 M roztokem NaOH , následně je zapnuto míchání a do reaktoru je vpraven fotokatalyzátor (typická dávka je 1 g fotokatalyzátoru na 1 dm^3 0,2 M roztoku NaOH). Plášť míchaného vsádkového anulárního reaktoru s vnějším průměrem 6 cm a délkou 35 cm je vyroben z nerezové oceli. Ve středu pláště reaktoru je situovaná křemenná trubice s průměrem 3,5 cm, ve UV lampy. Sedimentace fotokatalyzátoru během experimentu je potlačena mícháním pomocí míchadla umístěného uvnitř reaktoru a elektromagnetické míchačky. V průběhu experimentu je plyný vzorek odebírán přes septum plynotěsnou stříkačkou a je analyzován pomocí plynového chromatografu Agilent Technologies model 6890 N s dávkovací smyčkou a split/splitless injektážním systémem. K detekci je použit detektor FID.



Obr. 1 Schéma experimentální aparatury pro fotokatalytickou redukci CO_2

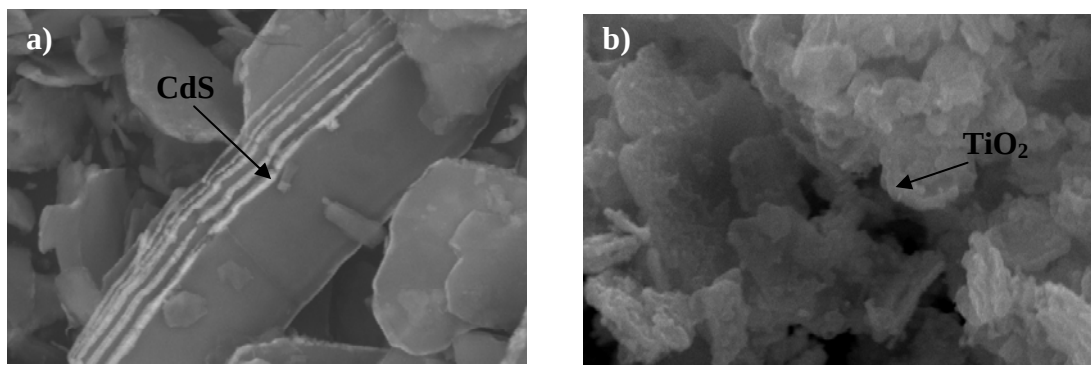
vrstvou Au/Pd , k pozorování vzorků byl použit detektor sekundárních elektronů.

Fázové složení vzorků bylo studováno na práškových preparátech pomocí rentgenového difraktometru Bruker D8 Advance vybaveném Cu lampou. Vzorek byl nanesen v tenké vrstvě na bezdifrakční křemíkový nosič a měřen v rozsahu $5 - 100^\circ 2\theta$ ($\text{CoK}\alpha$), velikost kroku byla $0,03^\circ$, doba setrvání na kroku 1 s. Pro detekci byl použit pozičně citlivý detektor VANTEC 1. Zpracování difrakčních záznamů bylo provedeno pomocí programu EVA (Bruker AXS), identifikace fází byla provedena s využitím databáze PDF2.

Schopnost obou typů kompozitů odbourávat CO_2 byla testována metodou popsanou v práci Kočí et al. (2010). Schéma použité aparatury je uvedeno na Obr. 1. Aparatura se sestává ze tří sekcí: dávkování plynu, reakční zóny a analytické jednotky.

3. Výsledky a diskuze

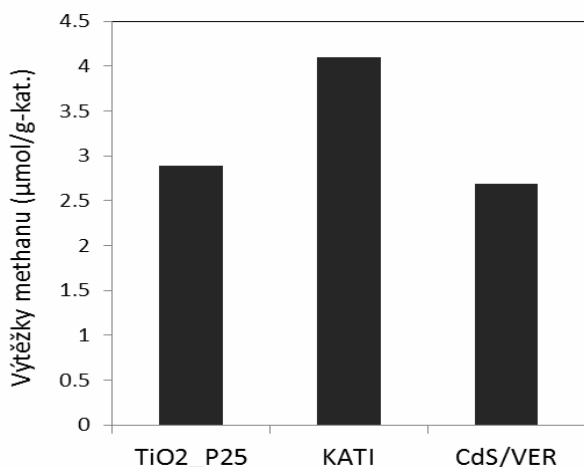
Pro testování odbourávání CO_2 byl vybrán kompozit KATI s obsahem 60 hm.% TiO_2 kalcinovaný po 2 hod. při 600°C , a kompozit CdS/VER s obsahem 6 hm.% CdS sušený při 60°C do konstantní hmotnosti. Rtg. difrakční analýzou bylo prokázáno, že kompozit KATI obsahuje TiO_2 v anatasové formě. Pomocí skenovací elektronové mikroskopie bylo prokázáno, že částice TiO_2 jsou deponovány převážně na hranicích kaolinitových částic. V případě kompozitu CdS/VER se na rtg. difrakčním záznamu tohoto vzorku nepodařilo prokázat přítomnost ani jedné z forem CdS . Skenovací elektronovou mikroskopií bylo potvrzeno, že CdS se vyskytuje ve shlucích na okrajích částic vermikulitu. Na základě rentgenstrukturní analýzy, resp. velikosti mezirovinné vzdálenosti 001 roviny vermikulitu, bylo nepřímo zjištěno, že částice CdS se vyskytují rovněž v mezivrstvách. Transmisní elektronovou mikroskopií bylo potvrzeno, že částice



Obr. 2 Detail částic testovaných jílových nosičů s deponovanými částicemi fotokatalyzátoru: a) vermikulit s částicemi CdS, b) kaolinit s částicemi TiO₂.

CdS se rovněž vyskytují v podobě izolovaných nanočástic na povrchu vermikulitových částic. Obrázky ze skenovacího elektronového mikroskopu (Obr. 2) ukazují převažující uspořádání CdS a TiO₂ na hranicích částic příslušných nosičů.

Oba kompozity byly použity pro testování jejich schopnosti odbourávat CO₂. Během experimentu byl jako produkt rozkladu CO₂ v přítomnosti testovaných katalyzátorů po UV osvětlení ve vodném prostředí analyzován metan. Na obr. 3 je provedeno porovnání závislosti výtěžku CH₄ při fotokatalytické redukci CO₂ po 24 hodinovém ozařování UV lampou s vlnovou délkou 254 nm při použití obou kompozitů. Pro možnost porovnání byl identický experiment proveden rovněž s čistým TiO₂ Degussa P25 (TiO₂_P25).



Obr. 3 Závislost výtěžku CH₄ při fotokatalytické redukci CO₂ (po 24 hodinách ozařování) v přítomnosti různých typů katalyzátorů.

Z uvedeného obrázku je patrné, že kompozity mají stejnou (CdS/VER) nebo vyšší (KATI) účinnost při rozkladu CO₂ v porovnání s komerčně dostupným fotokatalyticky aktivním TiO₂ P25, který je často používán jako standard pro srovnání fotokatalytických účinků. Uvedené výsledky jasně naznačují potenciál kompozitů typu jílo/fotokatalyzátor pro odbourávání CO₂, který představuje významnou složku podílející se na znečištění ovzduší a tvorbě skleníkových plynů.

Výsledky zároveň poukazují na potenciál těchto kompozitů pro produkci sloučenin, mezi něž patří i metanol.

4. Závěr

Nanotechnologie, a s nimi ruku v ruce nanomateriály, nacházejí stále větší uplatnění v novodobé technické praxi. Fixací nanočástic lze významně ovlivnit environmentální i zdravotní rizika nanočástic, přičemž mnohdy zároveň dochází k výraznému zlepšení funkčních vlastností těchto nanočástic. Případný synergický efekt matrice a fotokatalyticky aktivní složky může významně rozšířit aplikační využití těchto kompozitů. V tomto příspěvku byla hodnocena schopnost kompozitů vermikulit/CdS a kaolinit/TiO₂ odbourávat CO₂. Bylo zjištěno, že kompozit kaolinit/TiO₂ vykazuje výrazně vyšší schopnost odbourávat CO₂ v porovnání se srovnávacím vzorkem TiO₂, kompozit vermikulit/CdS pak vykazuje srovnatelné výsledky. Dále je třeba nutno poznamenat, že množství vzorků použitých během experimentů odbourávání CO₂ bylo vždy stejné, přičemž obsah vlastní fotokatalyticky aktivní složky je u kompozitů výrazně nižší (6 hm.% CdS u kompozitu vermikulit/CdS a 60 hm.% TiO₂ u kompozitu kaolinit/TiO₂). Při zohlednění této skutečnosti jasně plyne potenciál připravených kompozitů pro testovanou aplikaci.

Poděkování

Autoři děkují projektu MSM6198910016 a MSM6198910019 za podporu výzkumu prezentovaného v tomto příspěvku.

5. Literatura

- Carp O., Husman C.L., Keller A. (2004): Photoinduced reactivity of titanium dioxide, *Progress in Solid State Chemistry*, **32**, 33-177.
- Dékány I., Turi L., Kiraly Z. (1999): CdS, TiO₂ and Pd⁰ nanoparticles growing in the interlamellar space of montmorillonite in binary liquids. *Applied Clay Science*, **15**, 221-239.
- Kameshima Y., Tamura Y., Nakajima A., Okada K. (2009): Preparation and properties of TiO₂/montmorillonite composites, *Applied Clay Science*, **45**, 20-23.

- Kočí K., Matějka V., Kovář P., Lacný Z., Obalová L. (2010): Comparison of the Pure TiO₂ and Kaolinite/TiO₂ Composite as Catalyst for CO₂ Photocatalytic Reduction. *Catalysis Today*, **161**, 105-109.
- Mamulová Kutláková K., Tokarský J., Kovář P., Vojtěšková S., Kovářová A., Kukutschová J., Čapková P., Matějka V. (2011): Preparation and characterization of photoactive composite kaolinite/TiO₂. *Journal of Hazardous Materials*, **188**, 212-220.
- Matějka V., Šupová M., Klem V., Rafaja D., Valášková M., Tokarský J., Lešková J., Plevová E. (2010): Vermiculite interlayer as a reactor for CdS ultrafine particles preparation. *Microporous and Mesoporous Materials*, **129**, 118-125.
- Pokropivny V.V., Skorokhod V.V. (2007): Classification of nanostructures by dimensionality and concept of surface forms engineering in nanomaterial science. *Materials Science and Engineering: C*, **27**, 990-993.

PODZIMNÍ SEMINÁŘ

Česká společnost pro výzkum a využití jílu pořádá ve čtvrtek dne 30. 11. 2011 v 10,30 hod. v posluchárně Ústavu struktury a mechaniky hornin AV ČR, v.v.i., V Holešovičkách 41, Praha 8 odborný seminář.

Program semináře:

P.g. Jiří K. Novák, PhD.

(Geologický ústav AV ČR, v.v.i., Praha):

Korekční a pucolánové suroviny Jamajky pro obnovu cementářské výroby a příměsí do betonu

Mgr. Lenka Lisá PhD.

(Geologický ústav AV ČR, v.v.i., Praha):

Jílové minerály v kontextu antropogenně ovlivněných sedimentů

INFORMACE O 19. JÍLOVÉ KONFERENCI V ČR KONANÉ OD 28. 8. DO 31. 8. 2011 V BYSTRICI NAD PERNŠTEJNEM

19. jílová konference v ČR v Bystřici nad Pernštejnem byla organizována Českou společností pro výzkum a využití jílu, Bystřicko a.s., Matematicko fyzikální fakultou Univerzity Karlovy v Praze a ve spolupráci s DIAMO s.p. Konference byla zahájena v neděli 28.8.2011 v 16 hodin úvodní přednáškou pana Josefa Vojty, místostarosty Bystřice nad Pernštejnem, který účastníky seznámil s regionem Bystřicka a možnostmi jeho dalšího rozvoje. Následovaly dvě odborné přednášky. Přednáška dr. Petera Komadela, prezidenta Evropské asociace jílových skupin (ECGA) a Ing. Josefa Lazárka, náměstka DIAMO s.p.

Peter Komadel: Čo vplýva na rozpúšťanie ílov v kyselinách, možnosti porovnávania laboratórnych experimentov

Josef Lazárek: Těžba uranu na ložisku Rožná ve vztahu k dotčeným obcím a možnosti dalšího průmyslového a energetického využití horninového prostředí po ukončení těžby.

V průběhu pondělí a v úterý byly předneseny čtyři plenární přednášky:

Iveta Štyriaková: Biologicko-chemické odstraňovanie jemnozrnných železitých a ílových minerálov z nerudných surovín

Ivan Kraus: Slovenské vinohradníctvo a jeho terroir očami geológa

Barbora Doušová: Vliv strukturně a povrchově vázaného železa na sorpční vlastnosti některých jílu

Petr Duchek: Použití montmorillonitu v kompozitních biodegradabilních materiálech a 6 zvaných přednášek:

Annamaria Mockovčiaková: Bakteriálna regenerácia bentonitu pokrytého oxidmi železa po sorpcii Cu(II)

Petr Praus: Interkalace montmorillonitu ionty stříbra, mědi a zinku - antibakteriální a antifungální vlastnosti těchto interkalátů

David Koloušek: Příprava „nanozeolitů“ v geopolymerních pojivech

Martin Pentrák: Infračervená spektroskopie při výskume jílových minerálů

Miroslav Pospíšil: Molekulární simulace jílových minerálů

Petr Kovář: Inorganic-organic hybrid materials: layered zinc hydroxide salts with intercalated porphyrin sensitizers

V pondělí navečer se uskutečnila posterová sekce, na které byly prezentovány následující příspěvky:

P01 Hájek Pavel: Mineralogická charakteristika dislokačních jílu hornin staršího Barrandienu (ordovik – silur)

P02 Krejčová Stanislava: Vliv obsahu jílových minerálů na vlastnosti půd

P03 Krupskaya Victoria: Composition of palygorskite-montmorillonite clays as a key for reconstruction of sedimentary environments (Moscow region, Russia)

P04 Kvapilová Štěpánka: Výzkum tepelně a elektricky vodivých materiálů na bázi geopolymérů

P05 Schweigstilová Jana: Clay layer above the sandstone cave as a source of CaCO₃ in secondary cave carbonates: composition and origin (Bohemian Paradise, Czech Republic)

P06 Šimánek Milan: Výpočty struktur substituovaných porfyrinů s těžkým kovem uvnitř jádra ab-inicio metodami

P07 Šustek Stanislav: Modifikace hydrogelu pomocí kolagenu a nanostrukturovaného jílu

P08 Veteška Marek: Sorpce fenolu a anilinu na povrchu MMT

P09 Zapivovarski-Votipka Zorica Intercalation of timoprazole into hydrotalcite-like host

P10 Šťastný Martin, René Miloš: Corrensit v alterovaných horninách

V průběhu konference bylo uděleno čestné členství Společnosti **Ing. Ivetě Štyriakové, Ph.D.** a **Prof. RNDr. Ivanu Krausovi, DrSc.** Gratulujeme. Jejich profesní životopisy uvedeme v příštím čísle.



Obr. 1 Účastníci konference před kostelem ve Vítochově

Součástí konference byl bohatý doprovodný program. Exkurze do uranového dolu s možností sfárat do hloubky 1050 m pod povrch a udělení certifikátu, exkurze do chemické úpravy uranu a exkurze do hrázného systému vodního díla Víř. Společenský program konference byl rovněž velmi pestrý a zahrnoval nedělní uvítací raut, pondělní degustaci slovenských vín, pod vedením prof. Krause, kdy bylo možno prakticky vyzkoušet vliv podloží na chuťové vlastnosti vín. Úterní koncert sborového zpěvu a dechového kvarteta v románském kostele sv. Michaela archanděla ve Vítochově patřící do římskokatolické farnosti Bystřice nad Pernštejnem byl následován závěrečnou slavnostní konferenční večeří.

Konference se zúčastnilo 31 účastníků, z toho 5 ze Slovenské republiky a 1 z Ruské federace. V rámci konference se rovněž uskutečnila schůze členů ČSVVJ. Abstrakty příspěvků byly vydány v časopise Informátor číslo 46. Na fotografii jsou zachyceni účastníci úterního koncertu v románském kostele sv. Michaela archanděla ve Vítochově.

Centrum konference bylo v pěkném a přátelském prostředí hotelu Skalský dvůr, jehož personál pro konferenci zajistil naprosto perfektní zázemí a služby na velmi vysoké úrovni. Zároveň bych velmi rád poděkoval Ing. Josefu Mitášovi za velkou pomoc při zařizování exkurzí a při organizaci samotné konference v místě jejího konání a rovněž všem dalším spoluorganizátorům, kteří dle svých možností pomohli zajímavý program konference připravit a zajistit.

RNDr. Miroslav Pospíšil, Ph.D.

EUROCLAY 2011

V pořadí 12. evropská jílová konference se uskutečnila v Turecku, v Antalyi ve dnech 26.6. – 1.7.2011. Konference se konala na břehu Středozemního moře v překrásné oblasti zvané Turecká riviéra v hotelu Dedeman, Antalya.

Na konferenci byly předneseny následující hlavní přednášky:

- THE GEORGE BROWN LECTURE-EUROCLAY 2011 přednesl **Hendrik HEINZ**, *The University of Akron, United States*, Clay Minerals for Nanocomposites and Biotechnology: Surface Modification, Dynamics, and Responses to Stimuli

Zvané přednášky:

- **Ahmet Mermut**, *Harran University, Turkey*, Charge on 2:1 Silicate Clay Minerals
- **Atsuyuki Inoue**, *Chiba University, Japan*, Hydrothermal Alteration Around Toyoha Polymetallic Vein-Type Ore Deposit, Hokkaido, Japan
- **Faiza Bergaya**, *CNRS, Orléans, France*, Intercalation Properties of Clay Minerals
- **Faruk Civan**, *University of Oklahoma, United States*, Applications and Problems of Clays and Clay Minerals in Petroleum Industry
- **Fernando Nieto García**, *Universidad de Granada, Spain*, Burial Diagenesis and Deformational Metamorphism, Something

- More Than Temperature and Stress. The Role of Fault-Driven Fluids
- **Fred Longstaffe**, *The University of Western Ontario, Canada*, Oxygen and Hydrogen Isotopic Crystal Chemistry of Clay Minerals: Lessons Learned (?) From Natural and Artificial Systems
 - **George Christidis**, *Technical University of Crete, Greece*, Layer charge systematics of smectites: A novel approach to unravel the mechanism of genesis and to interpret physical properties of bentonites
 - **Jan Srodon**, *Polish Academy of Sciences, Poland*, Role of Clays in Diagenetic History of Nitrogen and Boron
 - **Jock Churchman**, *The University of Adelaide, Australia*, The Key Role of Micromorphology in Studies of the Genesis of Clay Minerals and Their Associations in Soils
 - **Marie-Agnes Courty**, *IPHEs CNRS, Spain*, Geogenic Markers Linking Episodes of Clay Illuviation in Holocene And Pleistocene Soils With Clay Minerals of Exceptional Origin
 - **Nicolas Fedoroff**, *France*, Revisiting the Process of Clay Illuviation and the Genesis of Argillic Horizons
 - **Ömer Bozkaya**, *Cumhuriyet University, Turkey*, Diagenetic and Very Low-Grade Metamorphic Characteristics of the Paleozoic Units of the Istanbul Terrane (NW Turkey)
 - **Paul Schroeder**, *University of Georgia, United States*, Spatial Versus Spectral Resolution: What Works for Evaluating Clay Mineral Assemblages in Caldera Uzon, Kamchatka, Russia
 - **Peter Komadel**, *Slovak Academy of Sciences, Slovakia*, Chemical Modifications of Dioctahedral Smectites
 - **Rafael Ferreira Mählmann**, *Technische Universität Darmstadt, Germany*, Thermo-Barometric Use of Coal and Clay Mineral Indicators, Comparative Application From Diagenesis to Sub-Greenschist and Sub-Blueschist Facies
 - **Sebastian Potel**, *Institut Polytechnique LaSalle, France*, Application of Short Wavelength Infrared Spectroscopy For Very Low-Grade Petrology of Chlorites
 - **Selim Kapur**, *Çukurova University, Turkey*, Micromorphological Characterisation of Soil Rhizosphere in a Traditional Olive Crop On Mediterranean Terra Rossa
 - **Warren D. Huff**, *University of Cincinnati, United States*, Clays On Mars

Konference byla velmi dobře připravena a domnívám se, že Turecko bylo pro většinu účastníků velmi příjemnou zemí, kam se budou rádi vracet. Velké poděkování náleží Prof. Dr. Asuman Günel Türkmenoğlu, prezidentce EUROCLAY 2011, za její pracovní nasazení při přípravě konference, jakož i celému organizačnímu týmu. Z České republiky se konference zúčastnilo 10 účastníků.

Příští EUROCLAY 2015 se uskuteční ve městě Edinburgh. Česká společnost pro výzkum a využití jílů rovněž podala kandidaturu na uspořádání EUROCLAY 2015 v Praze. Nakonec však byl

vybrán Edinburgh, neboť se tak EUROCLAY bude moci poprvé uskutečnit ve Velké Británii. V Praze se již EUROCLAY konala, a to v pořadí pátá, pořádaná v roce 1983.

Miroslav Pospíšil

53. FORUM PRO NERUDY (Geologie jižní Moravy)

Tak jako každý rok pořádala Česká asociace ložiskových geologů od 10.5. do 12.5.2011 Forum pro nerudy. Letošní setkání bylo již 53. v pořadí.

Sraz účastníků ze všech přilehlých slovanských stran se uskutečnil v restauraci Popocatepetl v Břeclavi. Po vydatném obědě následovala prohlídka podzemního zásobníku zemního plynu v Dolních Bojanovicích. Většina zásob uhlovodíků je vázána na lábský obzor středního badenu. Lábský obzor je tvořen několika druhy písků. Písky s pozitivitou jsou odštěpnými zlomy rozděleny do několika mezíker se samostatným hydrodynamickým režimem a různým stupněm nasycení uhlovodíky. To umožnilo rozdělit ložisko na dosud těženou část a podzemní zásobník plynu.

Od zásobníku jsme se přesunuli do muzea těžby ropy a plynu v Hodoníně. Zde jsme měli možnost seznámit se s expozicí věnované nejen historii těžby ropy a zemního plynu v širším regionu (Česká republika, Slovensko, Rakousko), způsobům dobývání a geologii, ale také s expozicí technologické stránky těžby přírodních uhlovodíků. Nejstarší ložisko ropy v ČR bylo objeveno v r. 1919 (Nesyt u Hodonína). Muzeum je doplněno unikátní sbírkou hornin a zkamenělin z neogénu a jury.

Jako další bylo v programu muzeum těžby lignitu v Dubňanech. Muzeum je umístěno v budově Základní umělecké školy. Stálá expozice se netýká jen historie hornictví, ale také historie sklářství. Území se nachází v jihomoravském lignitovém revíru, který je součástí vídeňské pánve (neogenní struktura). Dubňanská sloj (pont) je na bázi uhelné série (Papp, 1951), v jejímž nadloží se vyskytují tři nadložní lignitové sloje. Tato sloj je vyvinuta ve dvou částech jihomoravského lignitového revíru: v moravské ústřední prohlubni a v rohatecko-bzenecko-strážnické části.

Po tomto zahlcení našich HD informacemi jsme na sklonku odpoledne dorazili do penzionu Hájovna v Dolních Věstonicích, kde jsme byli ubytováni. Penzion vznikl rozsáhlou rekonstrukcí původně Dietrichsteinské hájovny. Ve večerních hodinách následoval odjezd do sklípku ve Velkých Pavlovicích, kde proběhlo oficiální zahájení 53. Fora pro nerudy spojené s degustací vín místní výroby (pan Zdeněk Bála).



Obr. 1 Pohled na ložisko Novosedly

Ve středu po snídani jsme odjeli do cihelny v Novosedlech. Zde jsme si prohlédli ložisko cihlářských surovin. Ložisko je součástí sedimentární výplně miocénního stáří karpatské předhlubně a je tvořeno slabě až silně písčitými vápnitými jíly s vložkami jemných jílovitých písků. Cihlářskou surovinu představují různě písčité jíly (karpat; převládá illit). Obsah CaCO_3 kolísá okolo 20 % v celé mocnosti ložiska.

Následujícím bodem programu byla prohlídka jeskyně na Turoldu. Jeskyně v této oblasti jsou známé již od 17. století. Lom na Turoldu s jurskými, vysoce čistými vápenci byl již z velké části odtěžen, i přes stopy všech 14 kultur, které byly na tomto nenápadném vrchu zachyceny. Jeskyně se nachází v jurských vápencích nasunutých na Moravu ze Slovenska během třetihor. Krápníková výzdoba je vzácná. V hloubce 37 m se nachází jezerní dóm s 8 m hlubokým jezerem. V jeskyních přebývá osm druhů netopýrů. Cesta k jeskyni je lemována naučnými tabulemi a před jeskyní je pro návštěvníky připraven geopark Turolď s geologickou historií České republiky. Po prohlídce jsme se naobědvali v pivnici Sportcentra v Mikulově.

Siestu jsme strávili v zatopeném lomu u Janičova vrchu (lom U Mariánského mlýna) – viz obr. 3. Někteří si zde omyli nejen ruce a až o měsíc později se ukázalo, že je jezírko obývané jihoamerickou



Obr. 2 Jeskyně Turolď

piraňou. Ložisko je tvořeno jedním tělesem vápence, jehož pravá mocnost dosahuje až přes 130 m. Na místě dnešního zatopeného lomu byl kopec zvaný Janičův vrch (322 m n.m., těžbou vápence byl snížen asi o 70 m).

Po této exkurzi jsme si prohlédli krásy města Mikulov, pocházejícího pravděpodobně z počátku 12. století. Městem se stal v r. 1410. Na místě románského a gotického hradu vznikl v 17. století zámek. Od konce 13. století do konce 16. století patřil Liechtensteinům, poté až do 20. století Dietrichsteinům. Většina z nás navštívila přilehlý Svatý kopeček (363 m n.m.), vychutnala si pohled na městečko (i komunistické silo v pozadí mikulovského zámku), lemované řepkou olejkou a bílými mráčky – počátek letošního léta. Tato přírodní dominanta Mikulovska je tvořena bradlem z jurských vápenců (viz obr. 4).

Se středečním večerem byla spojená Valná hromada ČALG, opékání a grilování a degustace vín ze sklípku firmy Věstonické sklepy s.r.o. (viz obr. 5)

Ve čtvrtek ráno jsme se po pravěkém hodování vrátili do dob neandrtálských prohlídkou archeologického muzea v Dolních Věstonicích. Expozice nás seznámila s archeologickými nálezy ze starší doby kamenné. Nejdůležitějším nálezem z r. 1925 je Venuše z D. Věstonic, která je považována za nejstarší keramický artefakt na světě (cca 25.000 let př.n.l.). Je vyrobena z pálené hlíny (směs jemné hlíny a vápence? či úlomků kostí?) a pochází z mladšího paleolitu. Nedaleko od muzea se v bývalé cihelně nachází tzv. kalendář věků – geologický profil, obsahující pohřbené půdní horizonty z období teplejších výkyvů poslední doby ledové.

Poté nás čekala pískovna ve Valticích, která je založena na ložisku štěrkopísku (viz obr. 6). Mořská sedimentace se jihomoravské části mladotřetihorní vídeňské pánve během svrchního miocénu (panon) změnila na jezerní a jezero se dále zanášelo sedimenty. Jezero se až do pliocénu postupně změlčovalo a měnilo na síť říčních koryt. Sedimentace dále pokračovala až do holocénu na říčních terasách nebo lokálních jezerních depresích. Pískovna představuje sedimentární výplň kvartérní jezerní deprese, do které pronikl meandr fosilního toku. Výsledkem je granulometrická pestrost a kvalitativní variabilita sedimentů ložiska o mocnosti převážně od 2 do 10 m.

Návštěva pískovny způsobila, že některým skřípaly zuby ještě při obědě v restauraci u Tlustých v Lednici, ačkoli kdysi obdržela kladné hodnocení od Zdeňka Pohlejša. Na závěr Fora pro nerudy byla připravena prohlídka zámku a parku v Lednici. Zámek sloužil jako letní sídlo rodiny Lichtensteinů. Zámecký park je známý zejména díky minaretu, který tu nechal vystavět Alois Josef I. z Lichtensteina.



Obr. 3 Zatopený vápencový lom u Janičova vrchu (lom U Mariánského mlýna)



Obr. 4 Pohled ze Svatého kopečka (363 m n.m.) na město Mikulov



Obr. 5 Opékání a grilování a degustace vín ze sklípku firmy Věstonické sklepy s.r.o.



Obr. 6 Pískovna ve Valticích, která je založena na ložisku štěrkopísku

Podle svých vzpomínek, internetu a průvodce zpracovala Jana Schweigstillová

6. MEZINÁRODNÍ KONFERENCE CROP MANAGEMENT PRACTICES. INTERNATIONAL SOIL TILLAGE RESEARCH ORGANIZATION, BRANCH CZECH REPUBLIC

31.8. - 2.9.2011 se konala mezinárodní konference české pobočky International Soil Tillage Research Organization. Seznam přednášek v jednotlivých sekcích uvádíme níže.

Sekce 1: Changes of soil fertility (soil quality, physical, chemical and biological aspects, erosion)

Kutílek M.: Soil physics and climate change

Gonet S.: Carbon sequestration in soils under different management

Kisic I., Basic F., Birkas M.: Effects of soil tillage on quality of soil loss

Jandák J., Hybler V., Viček V., Hladký J.: Tillage effect on saturated hydraulic conductivity of the topsoil and upper subsoil

Záhora J., Fišerová H., Novosadová I., Sinoga J.D.R.: Microbial activities related to the soil nitrogen transformation in humid mediterranean conditions

Muhlbachova G., Vavera R., Růžek P.: Differences in microbial characteristics, organic carbon and nutrients contents and CO₂-fluxes in soils under different tillage practices

Šarapatka B., Čáp L.: The effect of different forms of tillage on selected soil biological and biochemical characteristics

Sekce 2: The effect of different agronomic measures on biotic organisms (occurrence, harmfulness of diseases, pests and weeds)

Smutný V., Winkler J., Dvořák J.: Weed spectrum changes under different cropping systems

Sekce 3: Perspective soil tillage practices (mechanization of agriculture, energy inputs, economy)

Weisskopf P., Keller T., Anken T., Holpp M.: Controlled Traffic farming as a strategy to reduce compaction risks

Rosner J., Klik A. et al.: Minimum tillage and environmental aspects

Novosadová I., Kubíková Z., Procházka J.: Soil tillage methods and their effect on soil parameters

Sekce 4: Crop production and climate change (extreme events - drought and flood)

Várallyay G.: Soil as moderator of extreme hydrological events: drought - flood/waterlogging

Hlavinka P., Trnka M., Šemerdová D., Balek J., Mozny M., Eitzinger J., Žalud, Z.: Agricultural drought and its impact within yields of selected crops in Czech Republic

Sekce 5: Cropping systems (modification crop management practices adapted to the soil conditions - crops and crop varieties, crop rotation, fertilization in conventional, organic and precision agriculture)

Birkas M., Jug D., Kisic I., Smutný V., Jolankai M.: Step-by-step adoption of adaptable soil tillage in Central Europe

Sharma U. C., Sharma V.: Cropping systems adaptable to acidic soils and high rainfall conditions in the north-eastern region of India

Tyburski J., Rychcik B.: Yielding of selected varieties of winter wheat

V posterové sekci bylo prezentováno 23 sdělení. Poslední den konference patřil exkurzi s prohlídkou památníku Karla Čapka ve Strži, zámku v Dobříši, farmy v Petrovčích a pivovaru ve Velkých Popovicích.

Anna Žigová

14. PEDOLOGICKÉ DNY

Ve dnech 21. - 22. 9. 2011 proběhly v Chodové Plané Pedologické dny na téma „Hydromorfní půdy České a Slovenské republiky, jejich využití a ochrana“. V třech sekcích odznelý následující přednášky

1. sekce: Klasifikace půd

Novák P.: Hydromorfismus půd - příčiny, důsledky, diagnostika, klasifikace

Kobza J.: Niektoré genetické aspekty pôd formujúcich sa v (semi) hydromorfných podmienkach

Novotný I., Pírková I.: Digitalizace mapových a textových elaborátů KPP - současnost a budoucnost

Smejkal J.: Hydromorfní půdy v systému ÚHUL

Vašků Z., Sobotková A.: Koncepce hydromorfních a semihydromorfních půd

2. sekce: Úprava vodního režimu půd

Prax A., Hybler V.: Odvodnění zemědělských půd

Kulhavý Z.: Katalog opatření pro eliminaci negativních funkcí drenážního odvodnění v rámci projektu MŽP

Matula S.: Evaluation of selected FDR soil moisture sensors in the laboratory conditions: Theta Probe, ECH2O EC-5, EC-10, EC-20, and EC-5 TE

Krámp P.: Změny půd českých monolitologických povodí. Výzkumy v rámci evropského projektu SoilTrEC

Klement A.: Vliv vlhkosti na spektrální znaky půd

Penížek V.: Vymezení hydromorfních půd pomocí vlastností reliéfu

3. sekce: Ochrana půdy ve vztahu k ochraně vod

Vácha R.: Rizika zemědělského využívání fluvizemí

Sobocká J.: Dopady "soil sealing" na pôdu a možné riešenia

Kulhavý J., Menšík L.: Význam zalesněných aluvií v ochraně povrchových vod před eutrofizací

Madaras M.: Ochrana pôd a ekosystémov vápnitých slatín s vysokým obsahom pyritu

V posterové sekci bylo prezentováno 43 sdělení.

Druhý den jednání proběhla terénní exkurze v Železně s demonstrací půdních profilů gleje fluvického, pseudogleje luvického a stagnogleje modálního.

Anna Žigová, Geologický ústav AV ČR, v.v.i.,
zigova@gli.cas.cz

KNIHY A ČASOPISY

Singer A., Galan E. (2011): **Developments in Palygorskite-Sepiolite Research: A New Outlook on These Nanomaterials**. 520 stran, Springer, ISBN: 9780444536075.

V edici *Developments in Clay Science* vychází třetí svazek, a to monografie věnovaná palygorskitu a sepiolitu (první svazek **Bergaya F., Theng B.K.G., Lagaly G. (2006): Handbook of Clay Science**, kterému jsme věnovali pozornost na 18. jílové konferenci, druhý svazek **Murray H. (2006): Applied Clay Mineralogy**). Editory této knihy jsou **Arieh Singer**, z Hebrejské University Jerusalem, Rehovot, Izrael a **Emilio Galan**, z University v Seville, Španělsko. Je to již třetí monografie věnovaná těmto dvěma minerálům.

Cílem této knihy je komplexně prezentovat nejdůležitější výsledky dosažené ve výzkumu jílových minerálů, konkrétně palygorskitu a sepiolitu. Oba minerály se ukázaly jako užitečné v celé řadě průmyslových a lékařských aplikacích. Výzkum těchto jílu zesílil v posledních dvou desetiletích a byl učiněn významný pokrok v jejich charakterizaci. Kniha obsahuje příspěvky významných vědců v této oblasti.

Kniha má celkem 18 kapitol, které se věnují pokrokům ve studiu struktury a mikrostruktury minerálů skupiny palygorskit-sepiolit, pokroku v krystalové chemii, stručnému přehledu vlivu prostředí na jejich výskyt, úvodu do geologie výskytů palygorskitu a sepiolitu, palygorskitu v mořských sedimentech jako záznamu extrémních klimatických podmínek, ložiskům palygorskitu a sepiolitu v kontinentálních podmínkách (popis, geneze, uložení), výskytu palygorskitu v Turecku, genezi a distribuci palygorskitu v půdách a sedimentech v Íránu, důkazům biogenního původu sepiolitu, přehledu čínských palygorskitových zdrojů, jejich geologii, mineralogii, uložení, aplikaci a zpracování, sepiolitu z Amargazy, geologii, mineralogii a trhům, současné průmyslové aplikace palygorskitu a sepiolitu, využití vláknitých jílu v kosmetickém a farmaceutickém průmyslu, vlivu palygorskitu na chemické a fyzikálně-chemické vlastnosti půd, povrchové adsorpci, barvivům a herbicidům na základě sepiolitu a palygorskitu, úpravě, aplikaci a modelování, sepiolitu a palygorskitu jako těsnícímu materiálu pro geologické ukládání oxidu uhličitého, moderním materiálům a novým aplikacím sepiolitu a palygorskitu, Maya modrý pigment.

Martin Šťastný

ČLENSKÉ PŘÍSPĚVKY NA ROK 2012

Vážení přátelé, jak je obvyklé touto dobou, obracíme se na Vás se žádostí o zaplacení členského poplatku na další rok, tedy rok 2012.

Výše poplatku na rok 2012 zůstává na stejné výši:

roční poplatek pro řádného člena - 300,- Kč
roční poplatek pro důchodce - 100,- Kč
roční poplatek pro studenta 120,- Kč
roční poplatek za kolektivní členství organizace - 1.500,- Kč

Žádáme Vás o včasné zaslání částky na přiložené složence, popř. bankovním převodem na účet Společnosti č. 479112193/0300 u ČSOB. V případě, že jste neuhradili poplatek za rok 2011, bude na složence připočten v původní výši

V souvislosti s členskými poplatky výbor již v minulém roce rozhodl o zpoplatnění papírové verze Informátora, a to částkou 40,- Kč, proto znovu vyzývám všechny, kteří mají e-mailovou adresu, aby nám ji zaslali, dostávali by Informátora v elektronické podobě bez poplatku. Jinak je možné si jednotlivá čísla stáhnout z našich internetových stránek www.czechclaygroup.cz

Martin Šťastný

AKTUALITY

27. Alabama Clay Conference

16.-19. února 2012

Birmingham Jefferson Convection Complex, USA

Kontakt: Scott Bennett. Chair, ALCC 27

Birmingham, Alabama

scott@reddotgallery.com

205 870-7608

4th Maghrebian Symposium on Clays Minerals

22.- 24. března 2012

Hammamet, Tunisko

Kontakt: Pr. Fakher Jamoussi

Technopôle de Borj Cédria

BP 273, 8020 Soliman, Tunisie

Tel : 00 216 24 326 536

Fax : 00 216 79 325 314

e-mail : tunisianclaygroup@yahoo.fr,

fakher.jamoussi@certe.rnrt.tn

website: www.tcg.tn

10. mezinárodní symposium o keramických materiálech a komponentech pro energetické a environmentální aplikace

20.-23. května 2012

Drážďany, Německo

Kontakt: Fraunhofer Institute for Ceramic Technologies and Systems IKTS

Winterbergstrasse 28

01277 Dresden, Germany

info@cmcee12.de

Deutsche Keramische Gesellschaft e.V. Am Grott 7

51147 Köln, Germany

cmcee@dkg.de

11. mezinárodní symposium o sesuvech a projektovaných svazích a 2. severoamerické symposium o sesuvech

2.-8. června 2012

Banff, Alberta, Kanada

Kontakt: chair@isl-nasl2012.ca nebo Corey.

Froese@ercb.ca, www.ISL-NASL2012.ca

4. mezinárodní kongres EUROSOLS 2012

2.-6. července 2012

Fiera del Levante, Bari, Itálie

17. mezinárodní zeolitová konference

7.-12. července 2013

Moskva, Rusko

4. mezinárodní keramický kongres

15.-19. července 2012
Sheraton Chicago Hotel a Towers, Illinois, USA
Kontakt: www.Ceramics.org/icc4

34. mezinárodní geologický kongres

5.-10. srpna 2012
Brisbane, Austrálie
Kontakt: info@34igc.org, www.34igc.org

6. střeoevropská jílová konference

4.-9. září 2012
Průhonice, Praha, Česká republika
Organizuje Česká společnost pro výzkum a využití
jílů ve spolupráci se slovenskou, polskou,
maďarskou, slovinskou a německo-rakousko-
švýcarskou jílovou společností
Kontakt: www.mecc2012.org
e-mail: pospisil@karlov.mff.cuni.cz

First European Mineralogical Conference

2.-6. září 2012
Frankfurt nad Mohanem (Německo)

Clays in Natural and Engineered Barriers for Radioactive Waste Confinement"

22.-25. října 2012
International Conference Centre "Le Quorum" v
Montpellier (Francie)
Setkání organizuje Andra (Francie), ve spolupráci s
Nagra (Švýcarsko), Ondraf/Niras (Belgie) a SKB
(Švédsko)
Kontakt: Catherine BERGDOLL
E-mail: secretariat.montpellier2012@andra.fr
Fax: 33 1 46 11 84 10

15. mezinárodní jílová konference (15ICC) AIPEA

23.-28. června 2013
Rio de Janeiro, Brazílie
Organizuje Brazílská jílová skupina pro AIPEA
Kontakt: [www.stranky se pripravuji](http://www.stranky.se.pripavuji)
e-mail: mcumann@cetem.gov.br

7th Mid-European Clay Conference MECC2014

Drážďany, Německo, 2014

20th World Congress of Soil Science

Soul, Jižní Korea, 2014

Vydává:

Česká společnost pro výzkum a využití jílů
V Holešovičkách, 41
182 09 Praha 8 - Libeň
tel.: 266 009 490, 410 fax: 268 866 45

Registrační číslo: MK ČR E 17129

Editor:

RNDr. Martin Šťastný, CSc.
e-mail: stastny.cm@seznam.cz

Členové redakční rady:

Prof. RNDr. Jiří Konta, DrSc.
RNDr. Karel Melka, CSc.
RNDr. Miroslav Pospíšil, Ph.D.
Mgr. Jana Schweigstillová, Ph.D.

Technický redaktor:

Jana Šreinová

Vychází: 29.11.2011

Tištěná verze: ISSN 1802-2480

Internetová .pdf verze: ISSN: 1802-2499