

PORÉZNÍ GEOPOLYMERY JAKO PROGRESIVNÍ EKOLOGICKÉ MATERIÁLY

LINDA DIBLÍKOVÁ a ZDENĚK MAŠEK

*Výzkumný a zkušební letecký ústav, a.s. – útvar Kompozitní technologie, Beranových 130, 190 05 Praha 9
diblikova@vzlu.cz*

Došlo 22.10.18, přepracováno 31.1.19, přijato 1.3.19.

Klíčová slova: geopolymer, porozita, lehčení, nadouvadlo, geopolymerní pěna

Obsah

1. Úvod
2. Principy vytváření porozity
 - 2.1. Porézní plniva
 - 2.2. Mechanické napěňování („gelcasting“)
 - 2.3. Lehčení nadouvadly
 - 2.4. Replikační technika
 - 2.5. Vlivy na porozitu geopolymeru
3. Složení a vlastnosti porézních geopolymerů
4. Aplikace porézních geopolymerů
5. Závěr

1. Úvod

Porézní geopolymery jsou materiály na bázi hlinito-křemičitanů aktivovaných reakcí s alkalickým aktivátorem (alkalické roztoky hydroxidů nebo křemičitanů), které ve struktuře obsahují dutinky (póry), díky nimž mají nižší hustotu než původní nelehčený materiál. V literatuře jsou porézní geopolymery nejčastěji označovány jako geopolymerní pěny, ty by však měly dosahovat celkové porozity větší než 70 % (cit.¹).

Vlastní vytvrzené geopolymery jsou definovány strukturou tvořenou prostorově uspořádanými řetězci z tetraedrů atomů hliníku a křemíku, jež jsou propojeny přes své vrcholy atomy kyslíku. Řetězce tetraedrů tvoří nepravidelnou prostorovou síť, v jejichž mezerách se nacházejí alkalické ionty a molekuly vody. Poměr mezi atomy křemíku a hliníku je obvykle jedna a výše, $Si/Al > 1$ a poměr mezi atomy alkálií a hliníku by měl být $0,8 < K_2O/Al_2O_3 < 1,2$ (cit.²).

Příprava geopolymerů porézních i neporézních má návaznost na keramický a cementárenský průmysl, z nichž jsou pro ně přejímány postupy výroby. Současně jsou geopolymery zkoušeny a již i využívány jako náhrada výrobků z těchto průmyslových odvětví. Lehčení geopolymerů

reakcí práškového hliníku či křemíku v alkalickém prostředí za vývoje vodíku pochází z cementárenského, zatímco stabilizace pěny metodou „gelcastingu“ z keramického průmyslu³. U porézních geopolymerů je obvykle dosahováno objemových hmotností menších než 1 g cm^{-3} (cit.⁴). Lze říci, že deska z geopolymerní pěny o objemové hmotnosti $0,5$ až $0,9 \text{ g cm}^{-3}$ by mohla svojí pevností konkurovat podobným lehčeným materiálům s tepelně-izolačními a žáruvzdornými vlastnostmi. Kupříkladu objemová hmotnost pěnového skla se pohybuje okolo $0,15 \text{ g cm}^{-3}$ a pórovitá keramika a pórobeton mají objemovou hmotnost $0,6 \text{ g cm}^{-3}$ (cit.⁵). Výhodou porézních geopolymerních materiálů je nižší energetická náročnost (oproti pěnovému sklu a kalciumsilikátovým žáruvzdorným hmotám) při vyšší pevnosti v tlaku (oproti pěnovému sklu) či ekologičnost (oproti keramice a materiálům na bázi betonu).

Ekologičnost geopolymeru je dána jednak tím, že umožňuje využití popílku jako druhotné suroviny⁶, a pak tím, že při jeho výrobě dochází k významně nižší produkci oxidu uhličitého v porovnání s nároky při výrobě Portlandského cementu⁷.

Cílem tohoto referátu je přiblížit oblast porézních geopolymerů, jejich přípravu, vlastnosti a využití, doplněné o poznatky z vlastního výzkumu těchto moderních ekologických materiálů s velkým aplikačním potenciálem.

2. Principy vytváření porozity

Vytváření porézních geopolymerů lze rozdělit dle několika obecných mechanismů, které jsou známy z výroby lehčených organických polymerů, keramické technologie a technologie hydraulických pojiv. Patří k nim prosté přidání porézního plniva, mechanické vmíchávání vzduchu, lehčení nadouvadly a replikační technika.

2.1. Porézní plniva

Tradičními plnivými s porézní strukturou je expandovaný perlit, vermikulit a skupina látek vzniklých expanzí jílu a břidlice. Nověji jsou používány duté skleněné nebo keramické mikrokuličky, které umožňují předem definovat plánovanou pórovitost produktu.

2.2. Mechanické napěňování („gelcasting“)

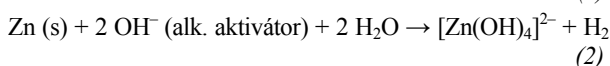
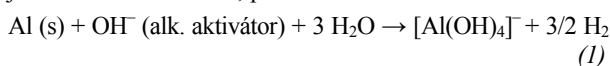
Principem mechanického napěňování neboli metody „gelcasting“ je prudké vmíchání vzduchu do suspenze za přítomnosti surfaktantů pro stabilizaci pěny. Aplikací pro geopolymery se nejvíce zabývá skupina z univerzity v Padově^{1,3,8,9}. Při této metodě má na porozitu pěny vliv rychlost míchání a množství a složení surfaktantu. Autoři

zjistili, že s rostoucí rychlostí míchání klesá průměrná velikost pórů a jejich hustota, zatímco s rostoucím množstvím surfaktantu tyto parametry rostou³.

2.3. Lehčení nadouvadly

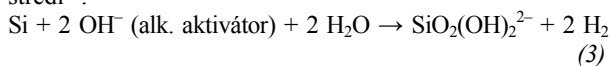
Lehčení nadouvadly spočívá v dispergování vhodného chemického činidla v geopolymerní pryskyřici v průběhu její přípravy. Následným rozkladem činidla dochází k vývoji plynu, který tvoří v geopolymerním póry. Použití nadouvadla je nejčastější formou lehčení geopolymerních vzhledem k široké škále nadouvadla a jednoduchosti jejich aplikace. Avšak pro dosažení homogenně napěněné struktury je nezbytné správně nastavit řadu parametrů, které se navíc liší dle použitého nadouvadla.

Nejdůležitějším parametrem je rychlost reakce mezi nadouvadlem a alkalickým aktivátorem. K rychlému vývoji vodíku dochází při reakci hliníkového prášku^{10,11} dle zobecněné rovnice (1). Zinkový prášek¹¹ reaguje pomaleji a méně prudce dle rovnice (2). Účinnost zinkového prášku, je i dle naší zkušenosti, podstatně menší než hliníkového.



Poznamenejme, že Kränzlein a spol.¹¹ popsali, že při aplikaci zinkového prášku vytvořili v geopolymerním na bázi popílku stonásobně větší póry než při použití hliníkového prášku. Vyšší porozitě ovšem odpovídaly i nižší hodnoty pevnosti v tlaku. U pěnových struktur jde vždy o kompromis mezi jejich pevností a hustotou, tzn. stupeň napěnění je nutné volit v závislosti na zamýšlené aplikaci.

Obdobně jako hliníkový prášek funguje také kovový křemík, vnesený jako nečistota obsažená v pálené silice nebo karbidu křemíku^{12–14}. Křemík je oxidován vodou v zásaditém prostředí za vývoje vodíku dle rovnice (3) založené na elektrochemickém modelu, který bere v úvahu nestabilitu vznikající kyseliny křemičité v alkalickém prostředí¹⁴:



Zároveň s oxidací křemíku musí probíhat geopolymerní reakce, které vedou k nárůstu viskozity a tvorbě gelu. Dvě skupiny autorů^{13,14} potvrzují, že vytvrzování vzorků při teplotě 70 °C podporuje souběh reakcí geopolymerní s reakcí tvorby vodíku, který je žádoucí pro zachycení bublin ve struktuře tuhnutí porézní pěny.

Běžně používaným kapalným nadouvadlem je peroxid vodíku. Alkalický aktivátor opět funguje jako katalyzátor reakce rozkladu peroxidu vodíku a k napěňování dochází expandujícími bublinkami kyslíku¹⁰. Reakce začne probíhat okamžitě po jeho vmíchání do alkalické pryskyřice a trvá 20 až 30 min.

Davidovits² uvádí, že lehčení peroxidem vodíku vyžaduje optimalizaci dvou parametrů, a to kinetiky rozkladu peroxidu s produkcí kyslíku a nárůstu viskozity geopolymerního prekondenzátu.

Možnost kontroly rychlosti tvorby pěny řízením teploty se nabízí využitím chlornanu sodného či peroxoboritanu jako nadouvadla. Oproti hliníkovému prášku reagují až po zvýšení teploty geopolymerní pryskyřice nad 30, resp. 35 °C (cit.^{4,14}). Nadouvacími plyny z rozkladu chlornanu jsou kyslík a do určité míry oxid uhličitý vznikající reakcí kyslíku s uhlíkem přítomným v popílku (pokud ten je použit jako zdroj hlinítokřemičitanů)⁴. Böke a spol.⁴ ukázali, že pro získání optimální geopolymerní pěny je podstatné správné nastavení poměrů nadouvadla a popílku a alkalického roztoku (NaOH) a popílku. Poznamenejme, že jejich pokus byl dost specifický vzhledem k velkému množství nadouvadla; poměr NaOCl/popílek byl zvolen 0,5. Vliv koncentrace peroxidu vodíku a peroxoboritanu ve vztahu k poměrům alkalický aktivátor (roztok křemičitanu sodného a hydroxid sodný)/zdroj hlinítokřemičitanů (směs písek, popílek a hydroxid vápenatý) a křemičitan sodný/hydroxid sodný potvrdili i Abdollahnejad a spol.¹⁵. Geopolymerní pěny s peroxoboritanem měly nižší tepelnou vodivost než pěny s peroxidem vodíku, ale k dosažení požadované hustoty a pevnosti v tlaku nebyl typ nadouvadla důležitější než vhodné nastavení složení pryskyřice. Toto doplňuje Davidovits² tvrzením, že nelze definovat standardní formulaci pro syntézu geopolymerní pěny, neboť metodika tvorby pěny musí být přizpůsobena konkrétním lokálním surovinám použitým pro syntézu geopolymerní pryskyřice.

2.4. Replikační technika

Replikační technika, která je také nazývána polymerní (polyuretanová) houbová metoda, byla vyvinuta v roce 1963, kdy ji Schwartzwalder a Somers použili na přípravu keramické buněčné struktury¹⁶. Použití geopolymerního prekurzoru pro přípravu keramické pěny bylo poprvé publikováno českými vědci¹⁷. Principem metody je opakovaná impregnace polymerní houbovitě šablony geopolymerní pryskyřicí, vytvrzení takto připravené struktury a její slinutí při teplotě mezi 1100 až 1300 °C po dobu několika hodin. Při slinutí dojde k vypálení organické šablony. Parametry výsledné geopolymerní pěny závisí na zvoleném tvaru šablony, její porozitě a objemové hustotě. S rostoucí teplotou slinutí roste tlaková pevnost pěny. Během vysokoteplotní úpravy prochází geopolymer fázovou proměnou a krystalizací, takže produkt již spadá do oblasti keramiky.

2.5. Vlivy na porozitu geopolymerního

Vytvrzená geopolymerní matrice obsahuje póry i bez použití metod napěňování v závislosti na její přípravě a složení¹¹. Porézní struktura vzniká např. působením vlhké páry, která odchází z geopolymerní matrice při jejím řízeném sušení. Výsledná struktura je však značně nehomogenní. V předchozí kapitole uvedené postupy umožňují porozitu podstatně navýšit a řídit. Způsob napěňování a složení pryskyřice ovlivňuje velikost a strukturu pórů, tj. zda jsou vzniklé póry uzavřené nebo otevřené. Uzavřené póry vznikají vývojem plynu v matrici, zatímco použité

surfaktantů a metody „gelcasting“ vede spíše ke tvorbě otevřených pórů¹⁸. Většinou jsou však ve struktuře přítomny oba typy pórů. Obecně platí, že mechanické napětí či použití předvytvořené pěny vede k menším pórům než použití nadouvadel¹⁴. Velikost pórů je také možné ovlivnit tlakem, který působí na vznikající pěnu uzavřenou ve formě; teoreticky lze zmenšovat porozitu zvýšením tlaku a naopak¹¹.

Samostatnou kapitolou je vliv vlastního složení pryskyřice na poréznost struktury. Ten je velmi komplexní, proto má smysl analyzovat jen úzce definované skupiny geopolymérů z hlediska složení. Stabilita geopolymerní struktury a tím i stabilita vznikajících pórů je ovlivněna molárním poměrem Na/Al, tedy poměrem mezi ionty alkálie a ionty hliníku, jejichž negativní náboj ve struktuře geopolyméru příslušné kationty kompenzují¹¹. Toto potvrdili již zmínění Böke a spol.⁴, kteří pro požadované napětí geopolyméru považují důležitý jak poměr nadouvadla/popílek, tak poměr alkálie (NaOH)/popílek. Při zvýšení hmotnostního poměru NaOH/popílek z 0,16 na 0,22 zaznamenali snížení podílu makropórů (8–18 μm) a nárůst mesopórů, nárůst specifického povrchu a objemu pórů, což vysvětlili podpůrným vlivem alkalického aktivátoru na tvorbu pórů. Skutečnost, že zvýšením podílu Na₂O/popílek z 5 na 9 % došlo k posunu hlavního píku distribuce velikosti pórů z 1000 nm na 30 nm, tedy k poklesu makropórů a nárůstu mesopórů, dokládají i Škvára a spol.¹⁹. Autoři nevytvářeli geopolymerní pěnu ale beton založený na popílku, vysokopevní strusce a sodném vodním skle, což umožnilo posoudit porozitu bez působení nadouvadla. Popílek byl identifikován jako složka, která generuje póry při samotné alkalické aktivaci, rovněž také jako reologické činidlo, které zvyšuje viskozitu směsi, která musí být více a déle míchána, což vnáší do směsi vzduch. Také vyšší podíl vody vedl ke změně v distribuci velikosti pórů a příměs strusky snižovala celkovou pórovitost.

Positivní vliv na lehčení geopolymerní pryskyřice má přidávek surfaktantu. Používá se např. laurylsulfonát sodný či sloučenina dodecylbenzensulfonátu sodného a glutinu²⁰ a komerční surfaktant, jako je Tween 80 (cit.³), Triton X-100 (cit.³) či Sika® Lightcrete 02 (cit.⁷). Vzhledem k tomu, že v geopolymerních roztocích jsou přítomny kladné i záporné ionty, mají lepší účinnost neionické surfaktanty, které obsahují hydrofilní skupiny bez elektrického náboje³. Surfaktant brání koalescenci bublinek plynu hned po jejich vzniku. Zároveň je jeho působení založeno na skutečnosti, že v geopolymerní pryskyřici usnadňuje zachycení vzduchu, který se skládá převážně z dusíku a pomaleji difunduje ven na rozdíl od vodíku a kyslíku, což jsou plyny vznikající reakcí nadouvadel⁷. Surfaktant působí i na tvar dutin, které jsou díky němu kulatější, což může mít následně vliv na lepší pevnost geopolymerní pěny²¹. Masi a spol.⁷ popsali tvorbu homogenně distribuovaných makropórů a snížení hustoty z 1,72 až na 1,18 g cm⁻³ přidávkem samotného surfaktantu do geopolymerní pryskyřice. Při použití peroxidu vodíku jako nadouvadla napomáhal surfaktant ke stabilizaci pěny a snazší

kontrolu tlakové pevnosti pěny, která byla 4,6 MPa při hustotě 0,94 g cm⁻³.

Tendenci geopolymerních pěn k hroucení struktury je možné předcházet také přidávkem stabilizátorů, jako je vápno či Portlandský cement⁸.

I naše zkušenosti ukazují, že úspěšná tvorba porézní struktury závisí na stabilitě pěny v průběhu vytvrzování a že dosáhnout stability geopolymerní pěny je komplikovanější než v případě běžných reaktoplastických pěn. Požadavky pro tvorbu stabilní pěny lze na základě fyzikálně-chemických principů popsat čtyřmi podmínkami: a) nízké povrchové napětí pryskyřice, b) pseudoplastické chování s mezí toku (vysoká zdánlivá viskozita v oblasti nízkých rychlostí deformace), c) tixotropie (po ukončení míchání pryskyřice se zdánlivá viskozita zvyšuje) a především musí být d) doba vytvrzení kratší než doba živostnosti pěny. Požadavek nízkého povrchového napětí se naplňuje použitím surfaktantů. Reologické chování geopolymerní pryskyřice může být upraveno přidávkem vhodných plniv, které vnášejí do suspenze pseudoplasticitu a tixotropii, např. kaolin, montmorilonit nebo mastek. Doba vytvrzení je obvykle specifická pro každé jednotlivé složení geopolymerní pryskyřice. Obecně však se s rostoucí teplotou doba vytvrzení zkracuje.

Porozita geopolymerních pěn samozřejmě ovlivňuje jejich aplikovatelnost. Přítomnost uzavřených pórů společně s otevřenými poskytuje lepší izolační vlastnosti v porovnání s lehčenými geopolymery, které mají ve struktuře pouze póry otevřené²². Na druhou stranu k využití pěn pro filtraci nebo adsorpci je požadována plně propojená porézní síť⁸, neboť tak lze docílit lepší permeability kapalin a plynů³.

3. Složení a vlastnosti geopolymerních pěn

Geopolymerní pěny se mohou lišit jak složením geopolymerní pryskyřice, tak typem nadouvadla, případně dalšího přidaného činidla.

Podle striktní formulace Davidovitse je geopolymérem produkt anorganické polykondenzace alkalicky aktivovaného čistého metakaolinu, který se vyznačuje přítomností atomu hliníku v koordinaci čtyři, což musí být prokázáno přítomností píku ²⁷Al NMR pouze při cca 55 ppm ve spektru nukleární magnetické rezonance²³. Širší definice do pojmu geopolymér zahrnuje produkty polykondenzace alkalicky aktivovaných hlinitokřemičitanů a rovněž produkty reakce kyseliny fosforečné s oxidy typu X₂O₃ a M₂O (kde X = Al, Fe, Mn a M=Ca, Mg) nebo aluminosilikátem, které se vyznačují tím, že atomy jsou kovalentně spojeny do řetězců nebo prostorové sítě s amorfní strukturou²⁴.

Nejrozšířenější jsou geopolymery, které vznikají reakcí mezi pevnými hlinitokřemičitany a alkalickými roztoky na bázi hydroxidů a/nebo křemičitanů. Zdrojem hlinitokřemičitanů jsou nejčastěji různé typy popílku^{10,25} a kaolinitové jíly^{11,26}. Vytvoření geopolymerní pěny je komplexní proces, který musí pro dosažení požadovaných parametrů pěny vhodně kombinovat složení geopolymerní pryskyřice

ce, typ nadouvadla a optimálně zvolený režim vytvrzování. Následující text popisuje vliv postupu přípravy pěny na její výsledné parametry pro nadouvadla uvedená v podkapitole 2.3.

Pro přípravu geopolymerní pěny metodou „gelcasting“ zvolili Cilla a spol.³ následující postup. Do geopolymerní pryskyřice na bázi metakaolinu s popílkem, u které byla nejprve urychlena polymerizační reakce působením 80 °C po dobu 20 min, přidali komerční surfaktant (Tween 80 a Triton X-100) a poté po dobu 5 min vmíchávali vzduch při různých rychlostech (800, 1500, 2000 ot/min). Vytvořená mokrá pěna byla nalita do formy a vytvrzena jednu hodinu při 80 °C v plastovém obalu a následně 4 h mimo něj. Výsledky ukázaly, že s rostoucí rychlostí míchání klesá průměrná velikost pórů a jejich hustota, zatímco s rostoucím množstvím surfaktantu tyto parametry rostou. Roli hrálo i chemické složení surfaktantu a zastoupení pevného podílu v geopolymerní pryskyřici, kdy s rostoucím pevným podílem celková porozita klesala.

Palmero a spol.²⁷ testovali přídavky 1 až 6 hm.% peroxidu vodíku do geopolymerní pasty založené na metakaolinu homogenizovaném 15 min s roztokem křemičitanu sodného. V roztoku byl nastaven molární poměr SiO₂/Na₂O 1,64 a H₂O/Na₂O 13. Ihned po minutovém míchání byla pasta nalita do hranolových forem, utěsněna a vytvrzena při 65 °C po 24 h. Analýze obrazu podrobená digitální fotografie srovnávající napěněné vzorky ukázala, že s nárůstem koncentrace nadouvadla se póry zvětšovaly a stejně tak distribuce velikostí pórů. Póry vzorku s nejvyšší koncentrací peroxidu dosahovaly velikosti až přes 5 mm. S rostoucí porozitou klesala hustota pěny a samozřejmě i pevnost v tlaku a ohybu. Při krajních hustotách 0,59 a 0,33 g cm⁻³ byla pevnost v ohybu 1,48, resp. 0,48 MPa a pevnost v tlaku 5,21, resp. 1,83 MPa. Dalším parametrem klasifikujícím pěnové materiály je tepelná vodivost, jež se zde pohybovala mezi 0,17–0,11 W m⁻¹ K⁻¹.

Další autoři¹⁰ porovnali působení různých koncentrací H₂O₂ a hliníkového prášku na napěnění geopolymerní pryskyřice založené na popílkem a alkalickém roztoku křemičitanu (sodné vodní sklo a hydroxid sodný). Do obou směsí byly přidány komerční stabilizátory pěn a jejich vytvrzení proběhlo při 70 °C po 24 h pro urychlení polymerizační reakce. Mikrotomografická analýza ukázala homogenně distribuované póry u obou nadouvadla. V případě hliníkového prášku bylo dosaženo většího množství i velikosti pórů, přičemž hustoty byly lehce vyšší; důvodem byla koalescence a mírné zhroucení pórů při vyšších koncentracích nadouvadla. Pevnostní vlastnosti obou typů pěn se zhoršovaly s rostoucí koncentrací nadouvadla. Výsledky také ukázaly, že naměřená pevnost závisela na hustotě bez ohledu na aplikované nadouvadlo. Vzorky s vybraným optimálním složením, kde byla koncentrace hliníkového prášku 0,2 hm.% a peroxidu 1,0 hm.%, dosáhly velmi blízké pevnosti v tlaku 3,3 a 3,6 MPa při hustotách 0,73, resp. 0,71 g cm⁻³.

Geopolymerní pěnu lehčenou chlornanem sodným navrhli Böke a spol.⁴. Směs chlornanu s popílkem smíchali s hydroxidem sodným tak, že hmotnostní poměr NaOH/

popílek byl v rozmezí 0,16 až 0,24, H₂O/FA 0,44 a NaOCl/FA 0,5. Po 30 min homogenizace mícháním nalili geopolymerní pryskyřici do forem, které uzavřeli a utěsnili v plastovém obalu pro zamezení výměny vlhkosti s okolní atmosférou. Vlastní napěňování probíhalo za pozvolně zvyšované teploty ze 30 na 90 °C po dobu čtyř dní, aby nedošlo k okamžité expanzi pryskyřice a aby byly podpořeny rozpouštěcí a polykondenzační reakce. Následně bylo vypěněné těleso vyndáno z obalu a ponecháno ještě jeden den při 30 °C. Rtuťovou porozimetrií a héliovou pyknometrií byla charakterizována porozita a velikostní distribuce pórů. Obě metody potvrdily nárůst porozity do hmotnostního poměru NaOH/popílek 0,22. Jako optimální určili autoři porozitu 55 % při hmotnostním poměru 0,20, kdy vzorek dosáhl pevnosti v tlaku 3,1 (±18 %) MPa.

4. Využití geopolymerních pěn

Význam porézních geopolymerních materiálů je dán jejich nízkou tepelnou vodivostí, vysokou tepelnou odolností a nehořlavostí, které při doplnění o optimální mechanickou pevnost umožňují jejich aplikaci zejména ve stavebním průmyslu jako izolačních materiálů. Komerčně pod názvem Trolit[®] byly prodávány geopolymerní pěny lehčené peroxidem vodíku². Při objemových hustotách 200 až 800 kg m⁻³ poskytovaly pevnost v tlaku a ohybu 0,5 až 3,0 MPa, resp. cca 250 MPa, tepelnou vodivost minimálně 0,037 W m⁻¹ K⁻¹ (závisí na hustotě) a tepelnou odolnost do 1000 °C a nehořlavost třídy A1 dle DIN 4102 (cit.²). Při porovnání s klasickým izolačním materiálem, kterým je polystyren, vychází, že při vodivosti 0,0675 W m⁻¹ K⁻¹ by měla deska z geopolymerní pěny tloušťku 10 cm oproti 6 cm pro polystyrenovou desku, avšak tepelná odolnost polystyrenu je pouze do 80 °C. U Trolitu je uváděna dokonce možnost použití jako tlumičů pro auta². Nehořlavost geopolymerních pěn je také předurčuje jako alternativu materiálů v aplikacích, kde nesmí docházet k uvolňování toxických zplodin při hoření.

Přítomnost kationtů, jako je Na⁺, K⁺ nebo Ca²⁺ kompenzujících záporný náboj hlinitokřemičitanové struktury, dává geopolymerním schopnost fungovat jako měniče iontů²⁸. Výzkum v této oblasti se zabývá převážně sorbenty připravenými z vytvrzených geopolymerních pryskyřic rozdrcených na útvary o velikosti desítek nebo stovek mikrometrů²⁹, jež mají vlastní porozitu, která ale není řízená přídavkem nadouvadla. Cíleně vytvořené porézní struktury geopolymerního využili Ge a spol.³⁰ a Novais a spol.³¹, kteří z matrice lehčené peroxidem vodíku připravili sorbenty ve formě kuliček o průměru 2 až 4 mm pro ionty Cu²⁺, resp. disky o průměru 22 mm a tloušťce 3 mm pro methylenová modř. Autoři uvedli, že maximální absorpční kapacita kuliček byla 52,63 mg barviva na gram kuliček při porozitě 60,3 % a membránových disků 15,4 mg g⁻¹ při porozitě 80,6 %. S takovými parametry se nabízí jejich aplikace jako molekulová síta i v průtočných kolonách, resp. jako membrány pevných loží. Je také možné je desorbovat a opětovně použít.

Zajímavým aplikačním směrem je absorpce zvuku geopolymerní pěnou. Principem je zde absorpce zvuku materiálem na základě odporu, který materiál klade proudění vzduchu. To souvisí se třením v daném materiálu a tudíž s jeho porozitou; čím vyšší porozita, tím lepší absorpce zvuků. Zároveň platí, že póry musí být propojené a nejlépe vytvářet ve struktuře klikaté cestičky³². Měření je v pracích prováděno pomocí Kundtovy impedanční trubice dle norem ASTM E1050 či EN ISO 10534-2 a ukazuje, že absorpce geopolymery je účinná ve dvou oblastech frekvencí, přičemž přesné rozmezí je závislé na složení geopolymery. Papa a spol. uvádějí 500 až 3000 Hz a 3000 až 6500 Hz (cit.¹²), zatímco Zhang a spol. 40 až 150 Hz a 800 až 1600 Hz (cit.³³), a Luna-Galiano a spol. 200 až 1000 Hz a 1500 až 3000 Hz (cit.³⁴). Všichni potvrzují pozitivní vliv porozity a velikosti pórů. Nejvyšší absorpční koeficient přes 0,9 v nízkých a 0,8 ve vysokých frekvencích měla geopolymerní pěna připravená z pryskyřice obsahující směs pálené siliky a metakaolinu a křemičitan draselný¹².

Zatím jako okrajová aplikace je zkoumáno použití geopolymerní pěny jako nosiče katalyzátoru. V publikaci Strini a spol.³⁵ nelze spolehlivě ohodnotit vliv pěnové struktury, protože přídavek dimethylsiloxanu jako organické složky pro geopolymerní hybrid zhoršil fotokatalytické účinky TiO₂ na snížení koncentrace oxidu dusnatého. Ale u nelehčených struktur autoři zjistili řádově lepší snížení množství oxidu, pokud byl geopolymery připraven z popílku oproti metakaolinu, a pokud bylo vytvrzení provedeno při teplotě laboratoře oproti 60 °C. Při srovnání s účinností katalyzátoru zapracovaného do portlandského cementu vyšel dvojnásobně lépe tento konvenční materiál než geopolymery. Sharma a spol.³⁶ zvolili jiný postup než předchozí autoři a nepřimíchali katalyzátor do geopolymerní pryskyřice při její přípravě, ale věnovali Ca²⁺ ionty do její struktury tak, že vytvrzenou a rozešleťou geopolymerní pěnu na bázi metakaolinu impregnovali roztokem dusičnanu vápenatého, usušili a kalcinovali 10 h při 550 °C. Při koncentraci 7,5 hm.% Ca²⁺ v geopolymerním katalyzátoru dosáhli autoři 100% transesterifikace sójového oleje methanolem na bionaftu během jedné hodiny kontinuálního zpětného toku přes katalyzátor. Ten je dle nich navíc 5× recyklovatelný bez ztráty původní aktivity.

5. Závěr

Porézní geopolymery rozšiřují aplikační potenciál pojivových materiálů na bázi hlinitokřemičitanů. Geopolymerní pojivo předčí cementové pojivo v tepelně izolačních a žáruvzdorných vlastnostech a jeho využití je směřováno zejména do oblasti stavebnictví, kde je na ně nahlíženo jako na ekologickou náhradu klasických cementových pojiv. Pěnová struktura o definované porozitě přináší snížení objemové hmotnosti obvykle pod 1 g cm⁻³ při průměrné pevnosti v tlaku kolem 5 MPa. Porézní kompozity založené na geopolymerním pojivu tedy mohou představovat alternativu k pěnovému sklu, kalciumsilikátovým žáruvzdorným hmotám, pórovitě keramice a pórobetonu.

Nevýhodou lehčených geopolymery je komplikovanost jejich přípravy, kdy je nezbytné vhodně zvolit řadu parametrů tak, aby bylo docíleno stability porézní struktury během vytvrzování geopolymerní pryskyřice. Obecnou slabinou geopolymerního pojiva je chybějící standardizace jeho technologických vlastností, jak ji známe z oblasti cementových pojiv. V tomto referátu jsme na základě vlastních zjištění a poznatků z literatury popsali vliv parametrů ovlivňujících vlastnosti pěny a uvedli konkrétní příklady, jak porézní geopolymery s definovanými vlastnostmi připravit.

Tento článek vznikl za podpory Ministerstva průmyslu a obchodu na dlouhodobý koncepční rozvoj výzkumné organizace.

LITERATURA

1. Bai C., Franchin G., Elsayed H., Zaggia A., Conte L., Li H., Colombo P.: *J. Mater. Res.* 32, 3251 (2017).
2. Davidovits J.: *Geopolymer Chemistry and Applications*, 3. vyd. Institute Géopolymère, Saint-Quentin 2011.
3. Cilla M. S., Colombo P., Morelli M. R.: *Ceram. Int.* 40, 5723 (2014).
4. Böke N., Birch G. D., Nyale S. M., Petrik L. F.: *Constr. Build. Mater.* 75, 189 (2015).
5. *Učební materiál ČVUT v Praze*, 15122.fa.cvut.cz/?download=_predmet.nk3/pomucky/objem_hmot.pdf, staženo 24.7.2018.
6. Andini S., Cioffi R., Colangelo F., Grieco T., Montagnano F., Santoro L.: *Waste Manage* 28, 416 (2008).
7. Masi G., Rickard W. A. D., Vickers L., Bignozzi C. M., Riessen A.: *Ceram. Int.* 40, 13891 (2014).
8. Cilla M. S., Morelli M. R., Colombo P.: *J. Eur. Ceram. Soc.* 34, 3133 (2014).
9. Cilla M. S., Morelli M. R., Colombo P.: *Ceram. Int.* 40, 13585 (2014).
10. Ducman V., Korat L.: *Mater. Charact.* 113, 207 (2016).
11. Kränzlein E., Pöllmann H., Kremer W.: *Cem. Concr. Compos.* 90, 161 (2018).
12. Papa E., Medri V., Kpogbemabou D., Morinière V., Laumonier J., Vaccari A., Rossignol S.: *Energy Build.* 131, 223 (2016).
13. Delair S., Prud'homme J., Peyratout C., Smith A., Michauda P., Eloy L., Joussein E., Rossignol S.: *Corros. Sci.* 59, 213 (2012).
14. Gualtieri M. L., Cavallini A., Romagnoli M.: *J. Eur. Ceram. Soc.* 36, 2641 (2016).
15. Abdollahnejad Z., Pacheco-Torgala F., Felix T., Tahric W., Barroso J.: *Constr. Build. Mater.* 80, 18 (2015).
16. Schwartzwalder K., Somers A. V.: US Patent 3,090,094 (May 21, 1963), <https://patentimages.storage.googleapis.com/38/a2/dd/65c66c3a7cac4c/US3090094.pdf>, staženo 7.8.2018.

17. Kovářik T., Křenek T., Rieger D., Pola M., Říha J., Svoboda M., Beneš J., Šutta P., Bělský P., Kadlec J.: *Mater. Lett.* **209**, 497 (2017).
18. Bai C., Conte A., Colombo P.: *Mater. Lett.* **188**, 379 (2017).
19. Škvára F., Doležal J., Svoboda P., Šulc R.: *Concrete based on fly ash geopolymers*, http://old.vscht.cz/sil/pojiva/Poster_1.62_CD.pdf, staženo 5.9.2018.
20. Zhao Y., Ye J., Lu X., Liu M., Lin M., Gong W., Ning G.: *J. Hazard. Mater.* **174**, 108 (2010).
21. Hajimohammadi A., Ngo T., Mendis P., Sanjayan J.: *Mater. Des.* **120**, 255 (2017).
22. Lach M., Korniejenko K., Mikula J.: *Proc. Eng.* **151**, 410 (2016).
23. Škvára F.: *Alkali activated material – Geopolymer*, http://www.geopolymery.eu/aitom/upload/documents/publikace/2007/2007_praha_skvara.pdf, staženo 5.9.2018.
24. Informace dle Geopolymer Institute: <https://www.geopolymer.org/science/introduction/>, staženo 5.9.2018.
25. Hlaváček P., Šmilauer V., Škvára F., Kopecký L., Šulc R.: *J. Eur. Ceram. Soc.* **35**, 703 (2015).
26. Kullová L., Kovářik T., Rieger D., Čekalová M.: *Chem. Listy* **110**, 581 (2016).
27. Palmero P., Formia A., Antonaci P., Brinic S., Tulliani J.-M.: *Ceram. Int.* **41**, 12967 (2015).
28. Luukkonen T., Runtti H., Niskanen M., Tolonen E.-T., Sarkkinen M., Kemppainen K., Rämöc J., Lasriad U.: *J. Environ. Manage.* **166**, 579 (2016).
29. Siayl A. A., Shamsuddina R. M., Khan M. I., Rabat N. E., Zulfiqar M., Man Z., Siamec J., Azizli K. A.: *J. Environ. Manage.* **224**, 327 (2018).
30. Ge Y., Cui X., Kong Y., He Y., Zhou Q.: *J. Hazard. Mater.* **283**, 244 (2015).
31. Novais R. M., Ascensão G., Tobaldi D. M., Seabra M. P., Labrincha J. A.: *J. Clean. Prod.* **171**, 783 (2018).
32. Arenas C., Luna-Galiano Y., Leiva C., Vilches L. F., Arroyo F., Villegas R., Fernández-Pereira C.: *Constr. Build. Mater.* **134**, 433 (2017).
33. Zhang Z., Provis J. L., Reid A., Wang H.: *Cem. Concr. Compos.* **62**, 97 (2015).
34. Luna-Galiano Y., Leiva C., Arenas C., Fernández-Pereira C.: *J. Non-Cryst. Solids* **500**, 196 (2018).
35. Strini A., Roviello G., Ricciotti, Ferone C., Messina F., Schiavi L., Corsaro D., Cioffi R.: *Materials* **9**, 513 (2016).
36. Sharma S., Medpelli D., Chen S., Seo D.-K.: *RSC Adv.* **5**, 65454 (2015).

L. Diblíková and Z. Mašek (*Czech Aerospace Research Centre, Prague*): **Porous Geopolymers as Advanced Ecological Materials**

Porous geopolymers are lightweight materials based on alkali-activated aluminosilicates. When their total porosity is higher than 70 %, they are called geopolymer foams. In this review article, we describe methods used to introduce porosity into geopolymer structure, such as the use of lightening fillers and foaming agents, gelcasting or replica technique. We also present the composition and properties of the prepared materials. Effects on the porosity and its stability are discussed also with regard to our own practical experience. The significance of porous geopolymers is based on their low thermal conductivity, high thermal resistance and non-flammability, as well as on their environmental aspect. When these properties are combined with optimal mechanical strength, the porous geopolymer may represent an alternative to foamed glass, fireproof calcium silicate materials, porous ceramics or aeroconcrete. Applications of porous geopolymers as catalyst support matrices, materials for acoustic absorption or ion exchangers are also studied.

Keywords: geopolymer, porosity, lightening, foaming agent, geopolymer foam

Acknowledgements

This work was supported by grants of the Ministry of Industry and Trade for long-term conceptual development of a research organization.