

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická

Texturní a acidobazické vlastnosti geopolymerních materiálů  
Kristýna Marklová

Bakalářská práce  
2019

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická  
Akademický rok: 2017/2018

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Kristýna Marklová**  
Osobní číslo: **C15051**  
Studijní program: **B2802 Chemie a technická chemie**  
Studijní obor: **Chemie a technická chemie**  
Název tématu: **Texturní a acidobázické vlastnosti geopolymerních materiálů**  
Zadávací katedra: **Katedra fyzikální chemie**

### Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Na základě informací z dostupných literárních zdrojů shrňte základní znalosti o materiálech připravených alkalickou aktivací z přírodních hlinitokřemičitanů.
2. Předložené geopolymery připravené alkalickou aktivací metakaolinu převedte pomocí iontové výměny na amonnou formu.
3. Změřte a vyhodnoťte na předložených vzorcích geopolymerů jejich texturní vlastnosti pomocí fyzikální adsorpce dusíku.
4. Experimentálně prostudujte charakter kyselých center na povrchu předložených geopolymerů pomocí IČ spektroskopie vibrací OH vazeb a jejich interakcí s bazickými testovacími molekulami (CO a acetonitril).
5. Kvantitativní stanovení kyselých center Brønstedova typu proveďte pomocí teplotně programované desorpce amoniaku z amonné formy geopolymerů.
6. Zhodnoťte získaná experimentální data a diskutujte je s dostupnými informacemi z odborné literatury.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

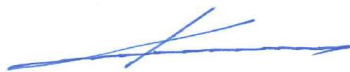
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Vedoucí bakalářské práce: **prof. Ing. Roman Bulánek, Ph.D.**  
Katedra fyzikální chemie

Datum zadání bakalářské práce: **28. února 2018**

Termín odevzdání bakalářské práce: **4. července 2018**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.  
děkan

L.S.



prof. Ing. Libor Čapek, Ph.D.  
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2018

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 9/2012, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 28. 6. 2019

Kristýna Marklová

## **PODĚKOVÁNÍ**

Ráda bych poděkovala vedoucímu mé bakalářské práci prof. Ing. Romanu Bulánkovi, Ph. D. za jeho odborné vedení, cenné rady a připomínky během vypracování bakalářské práce.

## **ANOTACE**

Tato bakalářská práce je zaměřena na zkoumání texturních a acidobazických vlastností geopolymérů. První část popisuje historii a obecné informace o alkalicky aktivovaných materiálech. V další části jsou popsány metody, které byly použity pro stanovení texturních a acidobazických vlastností geopolymérů. Poslední část je zaměřena na výsledky vlastního měření pomocí teplotně programované desorpce (TPD) a infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR) a jejich diskuzi.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Geopolymery, alkalicky aktivované materiály, alkalická aktivace, FTIR, TPD.

## **TITLE**

Textural and acid-base properties of geopolymer materials.

## **ANNOTATION**

This bachelor thesis is focused on exploring textural and acid-base properties of geopolymers. The first part describes the history and general information about alkali-activated materials. The next chapters describe the methods used for the determination of textural and acid-base properties of geopolymers. The last part is focused on results of temperature programmed desorption (TPD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) measurements and their discussion.

## **KEYWORDS**

Geopolymers, alkali-activated materials, alkaline activation, FTIR, TPD.

# OBSAH

<b>Seznam obrázků .....</b>	<b>9</b>
<b>Seznam tabulek .....</b>	<b>10</b>
<b>Seznam zkratk .....</b>	<b>11</b>
<b>Úvod .....</b>	<b>12</b>
<b>1 Teoretická část .....</b>	<b>13</b>
1.1 Co je to geopolymery? .....	13
1.2 Historie alkalicky aktivovaných materiálů tzv. geopolymery .....	13
1.2.1 Období starověku .....	14
1.2.2 Dvacáté století .....	14
1.2.3 Současnost .....	16
1.3 Materiály vhodné pro alkalickou aktivaci .....	17
1.3.1 Kaolinické hlíny .....	17
1.3.2 Metakaolin .....	17
1.3.3 Bentonit .....	17
1.3.4 Popílky .....	18
1.3.5 Struska .....	18
1.4 Struktura .....	19
1.5 Obecné vlastnosti geopolymery .....	20
1.6 Příprava geopolymery .....	21
1.7 Alkalická aktivace .....	21
1.7.1 Reakční mechanismus .....	22
1.8 Alkalické aktivátory .....	22
1.8.1 Hydroxidy .....	23
1.8.2 Uhličitany .....	24
1.8.3 Vodní sklo .....	24
<b>2 Teorie použitých metod .....</b>	<b>25</b>
2.1 Infračervená spektrometrie .....	25
2.2 Teplotně programovaná desorpce (TPD) .....	26
<b>3 Experimentální část .....</b>	<b>28</b>

3.1	Použité chemikálie .....	28
3.2	Studované materiály .....	28
3.3	Infračervená spektroskopie .....	31
3.3.1	Příprava tenkých destiček .....	31
3.3.2	Vlastní měření infračervených spekter .....	31
3.4	Teplotně programovaná desorpce (TPD).....	32
<b>4</b>	<b>Diskuze a výsledky .....</b>	<b>33</b>
4.1	Množství kyselých center (NH <sub>3</sub> – TPD) .....	33
4.2	FTIR spektroskopie adsorbovaného CO.....	35
4.3	FTIR spektroskopie adsorbovaného acetonitrilu .....	37
	<b>Závěr .....</b>	<b>39</b>
	<b>Použitá literatura .....</b>	<b>40</b>



## SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1. Struktura geopolymery podle Davidovitse [12]. .....	13
Obrázek 2. Stavba z „gruntosilikátových“ bloků na Ukrajině (1958) [11]. .....	15
Obrázek 3. Struktura sodného geopolymery [18]. .....	19
Obrázek 4. Typy polysialátů a jejich molekulární struktury [21]. .....	20
Obrázek 5. Srovnání pevnosti v tlaku geopolymery a portlandského cementu [24] .....	20
Obrázek 6. FTIR spektrometr Nicolet 6700. ....	26
Obrázek 7. Schéma TPD přístroje. ....	27
Obrázek 8. Geopolymerní materiály (vlevo bez pěnicí přísady, vpravo s přidavkem roztoku peroxidu vodíku). ....	29
Obrázek 9. Vakuová aparatura pro měření FTIR spekter adsorpčních komplexů plynů na pevných látkách .....	32
Obrázek 10. NH <sub>3</sub> – TPD křivky .....	34
Obrázek 11. IR spektra OH vibrací na vzorcích aktivovaných ve vakuu při 400 °C .....	36
Obrázek 12. IR spektra CO adsorbovaného na vzorcích při -196 °C .....	37
Obrázek 13. IR spektra D <sub>3</sub> - acetonitrilu adsorbovaného na vzorcích při RT po evakuaci po dobu 15 min .....	38

## SEZNAM TABULEK

Tabulka 1. Přehled důležitých událostí v historii geopolymérů [13]. .....	16
Tabulka 2. Přehled použitých chemikálií a plynů .....	28
Tabulka 3. Chemické složení suroviny (metakaolin), surového napěněného geopolyméru (GEO-S) a vyluhovaných vzorků (v hmot.%), atomární poměr Si a Al (Si/Al) a silikátový modul ( $M_{Si}$ ) .....	29
Tabulka 4. Texturní vlastnosti.....	30
Tabulka 5. Přehled vlastností kyselých center .....	33

## SEZNAM ZKRATEK

IČ	Infračervená spektroskopie
FTIR	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
TPD	Teplotně programovaná desorpce
M <sub>Si</sub>	Silikátový modul
MCT/A	Druh detektoru

## ÚVOD

Pod názvem geopolymery, se skrývají anorganické polymerní látky, které patří do skupiny alkalicky aktivovaných materiálů. Geopolymer je syntetický materiál na bázi hlinitokřemičitanů, který se řadí mezi skelné či keramické materiály a hydratovaná pojiva, jako jsou například hydraulická vápna a cementy. Použití cementu jako pojivové příměsi do betonu má své výhody i nevýhody. Mezi největší nevýhodu a důvod, proč se hledá šetrnější náhrada, patří vysoké emise CO<sub>2</sub> při jeho výrobě. V dnešní době, kdy se pozornost světa zaměřila na záchranu životního prostředí, se i ve stavebnictví hledají šetrnější materiály. Jedním z těchto materiálů jsou i geopolymery, které by měly sloužit jako náhrada portlandského nebo směšného cementu, při jejichž výrobě je produkce skleníkových plynů výrazně nižší. Tyto materiály pak mají v mnoha směrech lepší vlastnosti než samotný cement, jako je vysoká pevnost, teplotní odolnost i chemická odolnost. Navíc je možné použít jako vstupní surovinu pro výrobu geopolimerů odpadních surovin z průmyslových výrob, jako jsou například strusky a popílký.

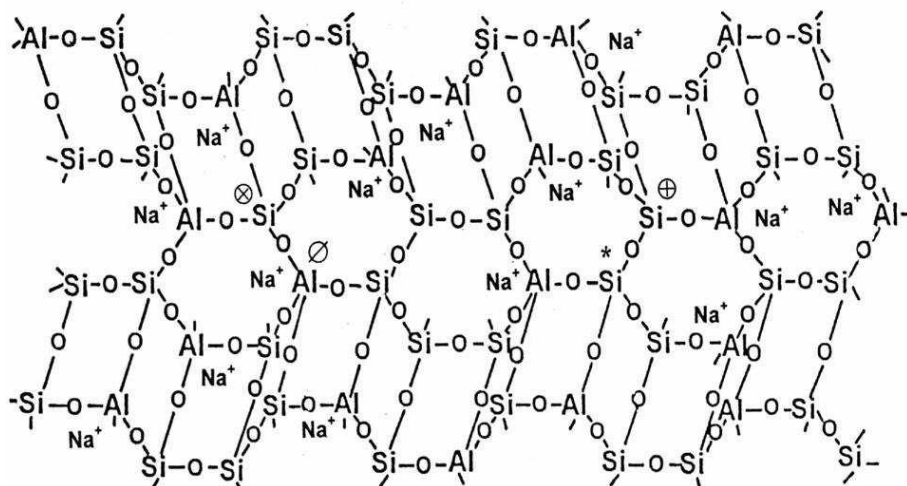
Použití geopolimerů se neomezuje jen na stavební materiály a žáruvzdorné keramiky. Geopolymery jsou používány například v restaurátorství jako materiál pro opravy a retuše uměleckých děl, ale jsou prováděny také studie možného použití geopolimerů také v chemickém průmyslu jako adsorbenty a katalyzátory či nosiče katalyzátorů.

Tato práce se zaměřuje na zkoumání texturních a acidobazických vlastností geopolimerů pomocí infračervené spektroskopie (FITR) a teplotně programované desorpce (TPD). Cílem je zjistit, jak se změní množství kyselých center na površích geopolimerů po louhování v různě koncentrované kyselině chlorovodíkové.

# 1 TEORETICKÁ ČÁST

## 1.1 Co je to geopolymery?

Pod názvem geopolymery, se skrývají anorganické polymerní látky, které patří do skupiny alkalicky aktivovaných materiálů. Geopolymer je syntetický materiál na bázi hlinitokřemičitanů, který se vyskytuje mezi skelnými, keramickými materiály a hydratovanými pojivy, jako jsou například hydraulická vápna a cementy. Struktura je velmi podobná zeolitům, ale geopolymery mají navíc amorfni mikrostrukturu [1]. Jejich struktura je tvořena tetraedry Al a Si kondenzujícími při pokojové teplotě za vzniku polymerní vazby Si-O-Al-O. Poprvé byl termín geopolymer použit v roce 1979 Josephem Davidovitem, jako název pro aluminosilikátový polymer tvořený v alkalickém prostředí [2].



Obrázek 1. Struktura geopolymery podle Davidovite [12].

## 1.2 Historie alkalicky aktivovaných materiálů tzv. geopolymery

Používání alkalicky aktivovaných materiálů má dlouhou historii. Obecně ji lze rozdělit do dvou časových úseků. Prvním úsekem je období starověku, kdy staré civilizace používaly alkalicky aktivované materiály pro stavby nebo pro tvorbu uměleckých děl. Poté se od používání těchto materiálů upustilo a do podvědomí se geopolymery znovu dostaly až ve 20. století, a to zejména kvůli používání v průmyslu, nejvíce v oblasti zpracování odpadních materiálů.

### 1.2.1 Období starověku

První zmínky o materiálech, které byly alkalicky aktivovány, jsou již 4000 let staré. Uvažuje se zejména o jejich používání v Egyptě na stavbu pyramid a na území nynějšího Iráku, tehdejší Mezopotámii, při stavbě urbanistických celků, zikkuratů. Byly zde použity cihly, které vynikaly svojí trvanlivostí a byly velmi podobné se střepem pálených cihel. Mluví se o geopolymech, protože výroba pálených cihel je zpochybňována pro nedostatek paliva pro vypalování cihel. V této oblasti se také nacházelo dostatek potřebných surovin na výrobu geopolymérů. Navíc se v cihlách našla nezuhalnatěná, organická vlákna.

Ve spojitosti s používáním geopolymérů se spekuluje také o kulturách, které se vyvíjely současně s egyptskou a sumerskou, na území Střední a Jižní Ameriky. Inkové vynikali svými dovednostmi zpracování umělého kamene, který se ovšem od geopolymérů trochu lišil, ale byl též zhotoven z hlinitokřemičitanů. A též se jeho vlastnosti podobaly zeolitům, živcům a amfibolům [3].

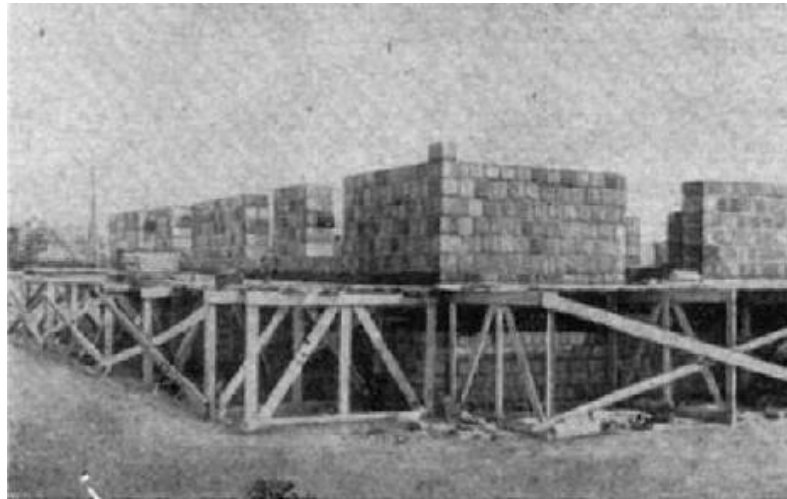
Když vezmeme v potaz vyspělost, ekonomickou situaci a zeměpisnou polohu tehdejších kultur a uvážíme-li výsledky chemických analýz dochovaných staveb, lze usuzovat, že tehdejší lidstvo dokázalo tyto materiály vyrobit [4].

### 1.2.2 Dvacáté století

Novodobé výzkumy byly zahájeny v roce 1939 k příležitosti rozvoje výroby alkalicky aktivovaných cementů [2]. V této době byl také proveden výzkum vhodnosti využití hydroxidu draselného a sodného spolu se směsí s hydraulickými vlastnostmi, např. vysokopecní struska, popílky a jiné odpadní materiály. Na výzkumu se podílel belgický vědec A. Purdon, který zjistil, že přidáním alkálií vznikají lepší, rychletvrdnoucí pojiva [5]. Tato pojiva se vyráběla například v bývalém SSSR nebo ve Skandinávii.

V 50. letech se alkalicky aktivované struskocementy využívaly především jako materiál do mohutných konstrukcí. V roce 1953 se výzkumem geopolymérů začala zabývat i americká armáda [6].

Největší průlom ve výzkumu geopolymérů se však odehrál na Ukrajině, kde profesor Glukhovskiy přišel s používáním nového materiálu, který ve své knize „Gruntosilikáty“ nazval „soil cements“. Z tohoto materiálu, který vznikl z reakce mezi přírodními hlinitokřemičitanovými materiály a alkalickými systémy, vznikla na Ukrajině první stavba. Poté se pomocí těchto materiálů stavěly převážně kanalizační systémy, komunikace a vlnolamy [7]. Glukhovskiy byl také první, kdo se zabýval pojivy používaných ve starověkých stavbách [2].



Obrázek 2. Stavba z „gruntosilikátových“ bloků na Ukrajině (1958) [11].

Dalším průlomovým obdobím byly 70. – 80. léta. A to zejména díky Francouzovi Josephu Davidovitsovi. On byl první, kdo alkalicky aktivované materiály nazval termínem geopolymery, který se užívá do dnes. V roce 1979 si nechal patentovat pojiva získaná alkalickou aktivací. Jako hlinitokřemičitá složka byl použit metakaolin, který se připravoval kalcinací kaolinu s vápencem nebo dolomitem. A i když prvním, kdo zkoumal pojiva ze starověku, byl profesor Glukhovskiy, tak právě Joseph Davidovits přišel s teorií, že pyramidy v Egyptě nebyly postaveny z přírodního materiálu, ale že bloky byly z uměle vytvořeného pojiva. Přesněji ze směsi vápencového písku,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Na}_2(\text{CO}_3)$  a vody [8].

Nezávisle na Davidovitsovi, byly velmi podobné materiály vyvinuty ve Finsku, pod názvem F-cementit, a na Ukrajině, takzvané Geocements [2].

V České republice se výzkumu geopolymérů, začal v 60. letech 20. století věnovat prof. Brandštettr na VUT v Brně [9].

### 1.2.3 Současnost

V posledních letech se začalo s přípravami geopolymerních směsí bez přídavku cementu, kdy aktivovanou složkou je přírodní nebo syntetický hlinitokřemičitan a aktivátorem je roztok silné báze, díky němuž dochází k chemické reakci. Jako přírodní složky se nejvíce používají jílové materiály. Mezi syntetické patří například popílek, struska, nebo amorfni  $\text{SiO}_2$ . Příkladem roztoku silné báze je NaOH nebo alkalická vodní skla (například vodný roztok  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ).

Současný výzkum se zabývá především možnostmi využití geopolymerních materiálů v různých průmyslových odvětvích. Nejvíce se mluví o využití geopolymery, jako nástroj pro zneškodnění nebezpečného odpadu a těžkých kovů.

Na téma alkalicky aktivovaných materiálů, proběhlo několik mezinárodních konferencí:

- Alkaline Cements and Concrete, Kyjev 1994
- Geopolymere, Francie 1989, 1998. 2005 [10]
- Alkali Activated Materials – Research, Production and Utilization, Praha 2007

Tabulka 1. Přehled důležitých událostí v historii geopolymery [13].

Autor	Rok	Význam
Feret	1939	Strusky používané pro cement
Purdon	1940	Kombinace alkalických strusek
Glukhovskiy	1959	Teoretické základy a vývoj alkalických cementů
Davidovits	1979	Termín geopolymery
Langton a Roy	1984	Charakterizace starých stavebních materiálů
Davidovits a Sawyer	1985	Patentování „Pyramidový“ cement
Krivenko	1986	DSc, diplomová práce, $\text{R}_2\text{O} - \text{RO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$
Malolepsy a Petri	1986	Aktivace syntetických melilitových strusek
Davidovits	1987	Porovnání antických a moderních betonů
Roy a Langton	1989	Analogie starověkého betonu
Talling a Brandstetr	1989	Alkalicky aktivovaná struska
Wu a kol.	1990	Aktivace strusky cementu
Roy a kol.	1991	Rychle tuhnutí cementy aktivované alkalickými látkami
Glukhovskiy	1994	Starověké, moderní a budoucí betony
Krivenko	1994	Alkalické cementy



### **1.3 Materiály vhodné pro alkalickou aktivaci**

Alkalicky aktivovat lze křemičité nebo lépe hlinitokřemičité materiály, které mohou být přírodní (kaolinické hlíny) nebo syntetické, například odpady z průmyslových provozů (popílký, strusky). K alkalické aktivaci se nejčastěji využívají směsi materiálů např. směsi popílků a strusky, směsi strusky a metakaolinu atd.

#### **1.3.1 Kaolinické hlíny**

Surový kaolin se těží v povrchových lomech, a to v hloubkách 20 až 30 metrů. Pro zachování jeho základních vlastností se musí kaolin namíchat z několika vrstev [14].

#### **1.3.2 Metakaolin**

Metakaolin je vysoce reaktivní, bílý až narůžovělý jíl. Z chemického hlediska se jedná o vysoce reaktivní bezvodý hlinitokřemičitan. Získáváme ho kalcinací kaolinů a kaolinických jílů v rozmezí 650–800 °C. Další způsob získání metakaolinu je z odpadních kalů, které vznikají recyklací papíru. Reaktivita metakaolinu je závislá jak na kalcinační teplotě, která se pohybuje optimálně okolo hodnoty 700 °C, tak na době kalcinace a druhu vstupní suroviny. Díky své dostupnosti a schopnosti na sebe vázat alkálie za vzniku cementového materiálu, je metakaolin nejčastější surovinou pro výrobu geopolymérů [1]. Metakaolin je výborná náhrada cementu, protože zvyšuje odolnost betonu vůči působení vody a prostředí. Také se díky alkalické aktivaci snižuje objemová expanze betonu a tím se zabráňuje tvorbě solných výkvětů [15].

#### **1.3.3 Bentonit**

Jedná se o jílovitý materiál s výjimečnou sorpční schopností a vysokou hodnotou výměny kationtů. Vyniká také svojí schopností bobtnat a svojí plastičností. Bentonity vznikly především ze sopečných tufů a tufitů a jiných převážně třetihorních hornin, a to mechanickým a chemickým zvětráváním matečné horniny v alkalickém prostředí [16]. Mezi bentonity patří především montmorillonit  $(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2nH_2O$ , beidellit a montmorillonitické jíly, u kterých se vlastnosti a průmyslové využití odvíjejí od procentuálního zastoupení montmorillonitu [17].

### 1.3.4 Popílky

Popílky jsou heterogenní materiály, jejichž složení je rozmanité. Základní složkou je oxid křemičitý, který tvoří 70 % celkového složení popílků. Vznikají při spalování pevných paliv v elektrárnách. Popílky můžeme dělit do několika kategorií, a to podle způsobu spalování, na fluidní a vysokoteplotní, nebo podle použitého paliva, na černouhelné, hnědouhelné a lignitické.

Vysokoteplotní popílky vznikají při teplotách cca 1400 až 1600 °C. Skládají se ze skelné fáze,  $\beta$  – křemene a mulitu [18]. Vlastnosti a složení popílků je závislé na způsobu těžby, na lokalitě a na způsobu spalování. Popílky se rozdělují do dvou tříd. Třída F (kyselý charakter) a třída C (alkalický charakter). Popílek nachází využití v různých odvětvích, jako je zemědělství (odkyselení půd), hutnictví, hornictví, ale především ve stavebním průmyslu (výroba cementu, lehkého betonu, stabilizátorů).

Fluidní popílky vznikají fluidním spalováním za atmosférického tlaku. Obsahují méně skelné fáze než vysokoteplotní popílky. Jejich složení je velmi variabilní, proto nemají v současné době využití. Tím pádem nejsou vhodné ani pro alkalickou aktivaci.

### 1.3.5 Struska

Struska je černý, hrubozrnný materiál, který má ostré hrany a skelný lesk. Vzniká při výrobě oceli, tavení kovů nebo při spalování uhlí či odpadů. Používá se zejména ve stavebnictví **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.** Rozdělujeme ji na strusky vzniklé v metalurgických procesech (vysokopeční struska, ocelářská struska atd.) a na strusky při spalování pevných paliv nebo na vulkanické strusky.

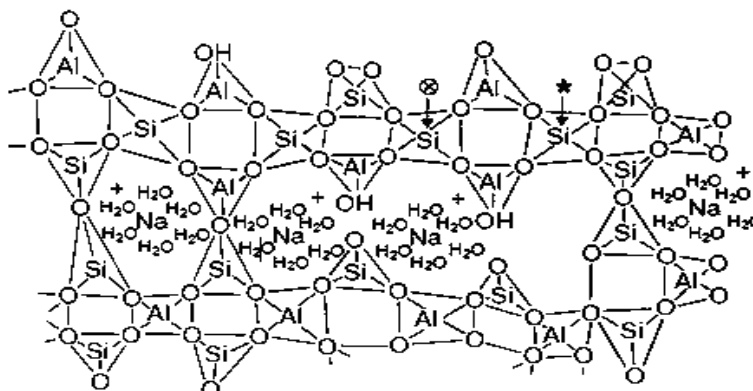
Vysokopeční struska je surovina, která vzniká jako vedlejší produkt při výrobě železa ve vysoké peci. Při produkci 1 tuny železa vznikne 0,6 tuny strusky. Struska se skládá především z oxidů, a to z vápenatého (30-50 %), křemičitého (28–40 %), hlinitého (8-24 %) a hořečnatého (1-18 %), s příměsí sloučenin síry, fosforu.

Ocelářské a slévárenské strusky jsou významné, protože obsahují významné množství sloučenin kovů, které je možno recyklovat. Například některé slévárenské strusky obsahují až 60 % železa.

Vulkanická struska vzniká při vulkanické erupci. Láva se působením atmosféry a vodní páry oxiduje a rozpadá se na vulkanickou strusku, která obsahuje vysoké procento železa [15].

## 1.4 Struktura

Základní struktura alkalicky aktivovaného polymeru se skládá z tetraedrů  $\text{SiO}_4$  a  $\text{AlO}_4$ , které jsou navzájem spojeny kyslíkovými můstky a vytváří řetězce nebo kruhy [20].



Obrázek 3. Struktura sodného geopolymery [18].

Z obrázku 3. je patrné, že geopolymer nemá jedolitou strukturu, ale jde jen o náhodné uspořádání tetraedrů, které jsou však postaveny tak, aby mezi sebou sdílely veškerý kyslík. V krystalové mřížce se vyskytují kationty, které kompenzují negativní náboj hliníku, přítomného v koordinaci 4. Nejčastěji se objevující kationty jsou  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  a  $\text{Ca}^{2+}$ . Geopolymery mají podobnou strukturu jako sklo, jen s tím rozdílem, že sklo není porézní a neobsahuje vodu. Póry v geopolymerech mají velikost v rozmezí nm až  $\mu\text{m}$ . Dále je patrné, že alkálie nejsou v polymeru pevně vázány, což dává možnost výskytů výkvětů [20].

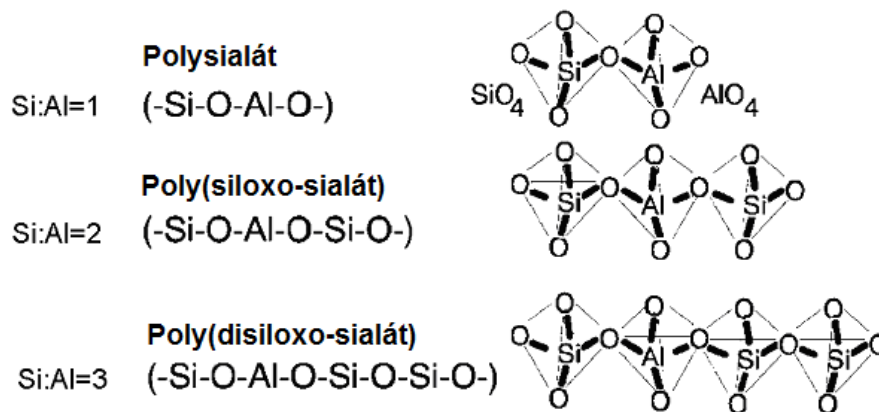
Z hlediska chemického názvosloví se používá empirický vzorec poly-sialátů (poly jako polymerní a sialát jako siliko-oxo-aluminát), který je:



kde M je kationt, n udává stupeň polykondenzace, z nabývá hodnot 1,2,3 a více, w udává počet molekul vody.

Hodnota parametru z v obecném vzorci určuje poměr mezi  $\text{SiO}_2$  a  $\text{AlO}_2$ . Díky tomu můžeme pojmenování poly-sialátů rozčlenit do 4 skupin (viz. Obr. 4).

1. Poměr  $\text{SiO}_2:\text{AlO}_2$  je 1:1 – nazýváme poly-sialáty (PS)
2. Poměr  $\text{SiO}_2:\text{AlO}_2$  je 2:1 – nazýváme poly-sialate – siloxo (PSS)
3. Poměr  $\text{SiO}_2:\text{AlO}_2$  je 3:1 – nazýváme poly-sialate – disiloxo (PSDS)
4. Poměr Si: Al  $>3$  – nazýváme poly-sialate link

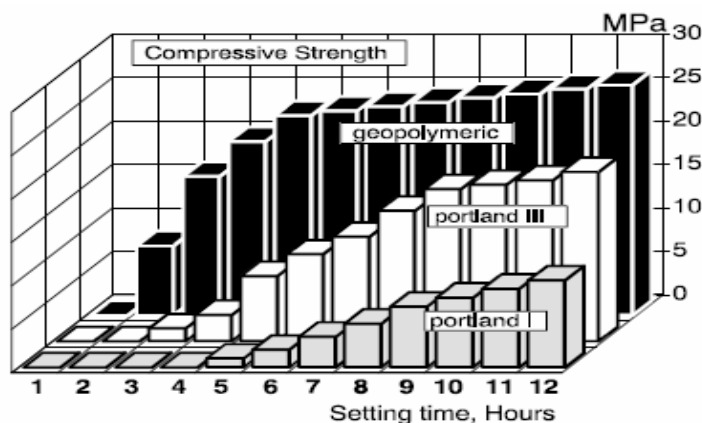


Obrázek 4. Typy polysialátů a jejich molekulární struktury [21].

Při vyšších teplotách se struktura geopolymery mění probíhající reorganizací, při které jsou základní jednotky přeskupovány, případně probíhá krystalizace. Geopolymery se někdy označují jako semikrystalické nebo polykrystalické materiály, záleží na teplotě, při které probíhá tuhnutí. Když tuhnutí probíhá za laboratorních teplot, vznikají amorfnní a skelné struktury [22].

## 1.5 Obecné vlastnosti geopolymery

Geopolymery jsou nerozpustné ve vodě, mají hutnou mikrostrukturu, nízkou vyluhovatelnost a jsou odolné v agresivním prostředí (vliv zředěných kyselin a zásad). Jsou nehořlavé a dokonale odolávají vysokým teplotám (až do 1200 °C). Za vyšších teplot se mění jejich struktura z amorfnní na mikrokrytalickou [18]. Vynikají rychlým nárůstem pevnosti, která závisí na složení komponentů přidaných do směsi. Naproti portlandskému cementu, který dosahuje pevnosti v tlaku v rozmezí 10-25 MPa až po 2-7 dnech, geopolymery tuto pevnost vykazují již po 2-7 hodinách. Pevnost geopolymery narůstá přibližně 1 měsíc, kdy dosahuje pevnosti 40-120 MPa, a poté se nárůst pevnosti zpomaluje nebo se zcela zastaví (viz. Obr. 5.) [23].



Obrázek 5. Srovnání pevnosti v tlaku geopolymery a portlandského cementu [24]

Mechanické a termální vlastnosti geopolymérů můžeme libovolně upravovat, například upravením reakčních podmínek nebo přidáním vhodných kompozitů. Kompozity se přidávají ve formě destiček nebo vláken. Krátká vlákna zlepšují odlévatelnost a přidáním dlouhých vláken docílíme větší pevnosti v tlaku [25]. Vlastnosti také ovlivňuje složení výchozích látek, které byly použity pro geopolymeraci. Na fyzikálně-chemické vlastnosti mají dopad kationty alkalických kovů. Největší vliv mají kationty sodné a draselné, které ovlivňují rozpustnost, strukturu uspořádání a orientaci iontu v krystalické mřížce [26].

Díky vlastnostem a podobnosti se zeolity, se nabízí možnost použití geopolymérů jako adsorbentů nebo katalyzátorů či jako nosiče katalyzátorů. Problémem je však nízký specifický povrch a blokáce vnitřních strukturních pórů amorfní fází. Aby se texturní vlastnosti (specifický povrch a porozita) přiblížily hodnotám vhodným pro aplikaci v adsorpci nebo katalýze, musí být syntetizovaný geopolymér modifikován. Mezi modifikace patří například dealuminace, desilikace nebo iontová výměna. Dalším způsobem, jak zvýšit specifický povrch a vyčistit póry uvnitř je leptání či vylouhování kyselinami nebo fluoridy (viz. Experimentální část).

## 1.6 Příprava geopolymérů

Existují dva nejčastější postupy na přípravu (míchání) geopolymérů. Prvním postupem je smíchat pevné složky směsi odděleně od aktivátoru, a nakonec směs aktivovat smícháním těchto složek. Druhým postupem je postupné smíchání metakaolinu, hydroxidu, vodního skla a strusky [27]. Pro správný průběh je důležitá homogenizace. Chemická reakce probíhá v roztoku, a to má vliv na postup přípravy alkalicky aktivovaných materiálů. Nejdříve musí dojít k rozpuštění aktivované složky. Rozpuštění probíhá v silné alkálii (hydroxidy alkalických kovů) za laboratorních teplot. Poté se přidá vodní sklo a další složky – plniva, aditiva, které zlepšují vlastností výsledného materiálu. Jako aditiva se používají popílký, strusky nebo jiné odpadní materiály. Aditiva zlepšují mechanické a zpracovatelské vlastnosti, plasticitu zlepšují například perlit a bentonit [28].

## 1.7 Alkalická aktivace

Alkalická aktivace, neboli geopolymerace je anorganická, polykondenzační reakce. Výchozími látkami jsou monomery  $\text{Si}(\text{OH})_4$  a  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ , které dále polykondenzují do větších shluků. Polykondenzací se z nemůstkových atomů kyslíku stávají můstkové [29]. Mezi shluky, které

spolu navzájem reagují, se začnou vytvářet póry. Póry pohlcují přebytečnou vodu a vodu, která vzniká samotnou polykondenzací. Podmínkou pro průběh reakce je silně zásadité prostředí.

U alkalické aktivace je důležitý poměr oxidů výchozích složek, který je u každého vstupujícího materiálu jiný, například u metakaolinu je optimální poměr  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2 = 0,25$  a poměr  $\text{H}_2\text{O}:\text{Na}_2\text{O} = 10$  [30].

### 1.7.1 Reakční mechanismus

Přesný proces geopolymeryce není dodnes zcela znám. Podle Glukhovského se jedná o složitý proces, který je složen z řady souběžných reakcí, probíhajících mezi aluminosilikáty a silikáty. Mechanismus je závislý jak na primárním materiálu, tak na alkalickém aktivátoru (druhu a struktuře) [31]. Obecně můžeme alkalickou aktivaci popsat třemi fázemi:

1. Solvatace povrchu a rozpuštění aktivních složek za vzniku monomerů,
2. tvorba oligomerů kondenzací nebo autokondenzací,
3. polykondenzace s postupným síťováním celého systému [32].

Nejdříve se rozpustí hlinitokřemičitanové materiály v alkalickém prostředí  $\text{OH}^-$  iontů na rozpustné hlinitany a křemičitany, které se shlukují kolem alkálií. Poté polykondenzací vznikají amorfni, případně krystalické fáze. Vedle rozpouštění probíhá i reakce hlinitokřemičitanu s geolovým pojivem, kdy vzniká amorfni až semikrystalická struktura [32]. Materiály vzniklé geopolymeryací obsahují tři různé formy vody (fyzikálně vázanou, chemicky vázanou a hydroxylové skupiny  $\text{OH}$ ). Fyzikálně vázaná voda tvoří 70 % celkové reakční vody. Část reakční vody (tzv. zeolitická voda) se uchovává uvnitř polymerní struktury geopolymery a při vypařování se uvolňuje z matrice a vytváří tím mikroporozitu materiálu. Materiály vzniklé geopolymeryací se mohou dehydratovat na určitý stupeň a opět rehydratovat [33].

## 1.8 Alkalické aktivátory

K nejčastějším alkalickým aktivátorům patří sodné nebo draselné vodní sklo, hydroxidy sodné nebo draselné a uhličitan. Nejvíce se používá kombinace vodního skla a hydroxidu sodného. Kromě těchto se mohou používat i sírany a chloridy sodné nebo hydroxidy vápenaté (směs hydroxidu vápenatého a sádrovce).

Nejpoužívanějším způsobem aplikace aktivátoru do směsi je v podobě roztoku, ale využívá se i prášková forma, kdy musí být aktivátor smíchán nejprve s latentně hydraulickými látkami a poté je teprve přidána voda.

Alkalický aktivátor se používá kvůli ovlivnění vlastností a pevnosti vzniklého produktu. Pro větší mechanickou pevnost se používají směsi hydroxidů s vodním sklem. Využívanějším je hydroxid sodný, kvůli nižším nákladům, přestože při použití draselných iontů bylo dosaženo větší pevnosti v tlaku. Jelikož mají draselné ionty větší poloměr než ionty sodné, tak lépe zabraňují tvorbě výkvětů vodorozpuštěných solí. Také dokáží lépe odolat vysokým teplotám [34].

Teplota je též faktorem ovlivňující pevnost. Příkladem je pokus s metakaolinem, který projevil větší mechanickou pevnost při tuhnutí při 75 °C než při tuhnutí v laboratorních podmínkách [4]. Další faktor, který ovlivňuje pevnost materiálů je koncentrace aktivátoru. Čím větší koncentrace aktivátoru, tím větší mechanická pevnost směsí [35].

Množství aktivátoru závisí především na složení latentně hydraulických látek. Přibližné množství aktivátoru z hmotnosti latentně hydraulických látek se pohybuje u Na<sub>2</sub>O v rozmezí 2–8 %, a u K<sub>2</sub>O v rozmezí 3–10 % [36].

### 1.8.1 Hydroxidy

Sodné i draselné hydroxidy jsou pevné, bílé látky se silně hygroskopickými vlastnostmi. Velmi dobře se rozpouštějí ve vodě a ethanolu. Leptají sklo i porcelán a mají silně korozivní účinky, v přítomnosti kyslíku a vysokých teplot dokáží poškodit i platinu.

Dříve se hydroxidy vyráběly tzv. kaustifikačním procesem z vodného roztoku uhličitanů v přítomnosti nadbytku hydroxidu vápenatého. V dnešní době se hydroxidy sodné a draselné vyrábějí elektrolýzou roztoků chloridů. Příkladem je výroba hydroxidu sodného elektrolýzou solanky, kde vedlejším produktem je plynný chlor. Nejmodernější metodou výroby hydroxidů je takzvaná membránová metoda, která je modifikací elektrolýzy, ale katodový a anodový prostor je oddělen ionexovou membránou, která umožňuje přestup pouze Na<sup>+</sup> a H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> iontům. Výsledkem průmyslové výroby hydroxidu sodného je jeho vodní roztok obsahující 50 % NaOH [37].

## 1.8.2 Uhličitaný

Na přípravu geopolymerních malt se nejčastěji používá uhličitan sodný, draselný a v některých případech i uhličitan amonný. Vhodné jsou díky jejich rozpustnosti ve vodě, jelikož jiné uhličitaný se ve vodě téměř nerozpouští. Všechny uhličitaný se však rozkládají působením silnějších kyselin, než je kyselina uhličitá, nebo zahříváním [38].

Uhličitan sodný se vyrábí Solvayovým postupem. Kde se zavádí  $\text{CO}_2$  do studeného roztoku amoniaku a chloridu sodného a produktem je hydrogenuhličitan sodný, který je v podobě krystalů. Krystaly se zahřátím převedou na uhličitan sodný. Uhličitan draselný se vyrábí buď elektrolýzou nebo Engelovým postupem. Jeho principem je zavedení  $\text{CO}_2$  do vodného roztoku  $\text{KCl}$ , v němž je  $\text{MgCO}_3 \times 3 \text{H}_2\text{O}$ . Uhličitan amonný se vyrábí reakcí  $\text{CO}_2$  s  $\text{NH}_3$  ve vodném roztoku.

## 1.8.3 Vodní sklo

Vodní sklo je nejvíce používaným alkalickým aktivátorem. Jedná se o koloidní roztok alkalických křemičitanů, který je dobře rozpustný ve vodě a vzniká rozpuštěním  $\text{Na(K)}$ křemičitého skla nebo přímým rozpuštěním křemičitých složek (písku) v roztoku hydroxidu sodném nebo draselném. Proces rozpouštění probíhá v autoklávech za vyšších teplot a tlaků a vzniká tak tekuté vodní sklo.

Rozpustné alkalické křemičitaný se označují obecným vzorcem  $\text{Me}_2\text{O} \times m\text{SiO}_2 \times n\text{H}_2\text{O}$ , kde  $\text{Me}$  je označení pro alkalický kov, nejčastěji  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$  nebo  $\text{Li}$ ,  $m$  a  $n$  jsou počty molů oxidu křemičitého a vody vztahující se k 1 molu  $\text{Me}_2\text{O}$ ,  $m$  je uváděn buď jako modul křemičitanu nebo molární poměr. Molární poměr se určuje z hmotnostního poměru  $\text{SiO}_2$  a  $\text{Me}_2\text{O}$  složek vynásobeným koeficientem, který je pro každý křemičitan jiný (křemičitan sodný – 1,032, křemičitan draselný – 1,569) [39]. Molární poměr složek  $\text{Na}_2\text{O}$  a  $\text{SiO}_2$  u průmyslově vyráběného skla je 1:2-3,3. Tomuto molárnímu poměru se říká křemičitý (nebo také silikátový) modul [40]. V závislosti na modulu jsou ovlivněny i jiné vlastnosti vodního skla, například hustota a alkalita. Alkalita se zvyšuje s klesající hodnotou modulu křemičitanu (s rostoucím obsahem alkálií) a stoupající teplotou. Hustota nám zase dává informaci o koncentraci, resp. o složení výchozího skla [41].



## 2 TEORIE POUŽITÝCH METOD

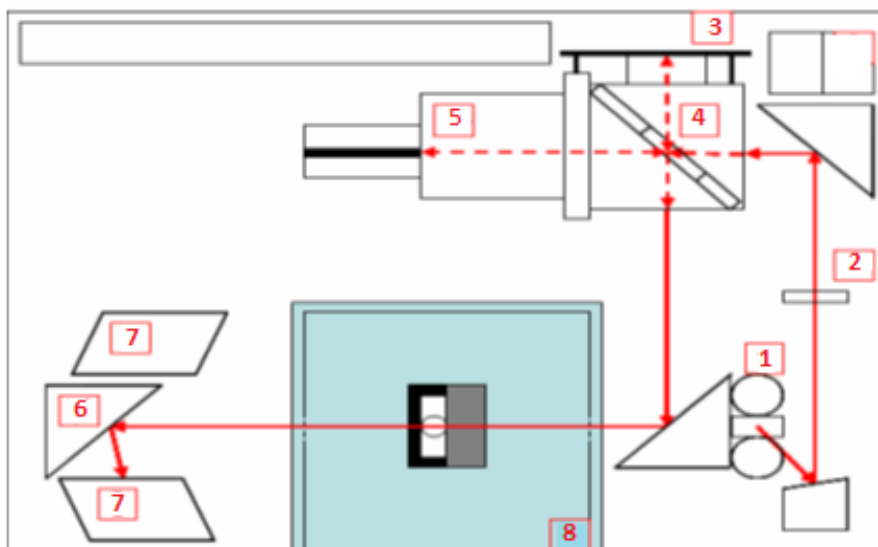
### 2.1 Infračervená spektrometrie

Infračervená spektrometrie je velmi všestranná experimentální technika, vhodná pro studium struktury látek. V infračervených spektrech je možné rozlišit mezi volnými a adsorbovanými (ukotvenými) molekulami díky vysoké citlivosti frekvence vibrace vazeb na drobné rozdíly v délce vazby, polarizaci vazby a deformaci molekul vlivem sil působících mezi molekulou a povrchem pevné látky. Zároveň je tato spektroskopie velmi vhodná pro sledování tvorby nových vazeb a povrchových komplexů. Vzhledem k vysoké citlivosti frekvencí vazeb k vazebnému okolí a geometrii molekul, je možné pomocí vhodné testovací molekuly rozlišit na povrchu pevných materiálů různé typy adsorpčních center a za příznivých okolností i kvantitativně určit jejich množství.

Princip infračervené spektrometrie spočívá v absorpci infračerveného záření (elektromagnetické záření v rozmezí  $14000-10\text{ cm}^{-1}$ , která je spojená se změnou vibračních (či rotačně-vibračních v případě volných plynných částic) stavů molekuly. Vzorek, který je vystaven IČ záření, absorbuje záření o specifických vlnových délkách, jež jsou odvozeny od frekvence vibrace atomů dané vazby. Proto můžeme analýzou IČ spektra získat informace o struktuře molekul [42]. Lze měřit vzorky v plynné, kapalně i pevné fázi. V případě pevných a kapalných látek vypovídá IČ spektrum o změnách vibračních stavů, zatímco jedná-li se o plynné látky, lze pozorovat rotačně-vibrační spektrum [43]. Metoda je vhodná pro kvalitativní i kvantitativní analýzu. Můžeme díky ní rozpoznat typ sloučeniny, pozici a počet substituentů a typy funkčních skupin. Nejčastěji se měření provádí ve střední IČ oblasti, kde můžeme vidět změnu vibrací tzv. funkčních skupin v molekule (např. C-O, O-H, C≡N). Nejvíce užívaný spektrometr je IČ spektrometr s Fourierovou transformací (FTIR) (viz. Obr. 6.), který umí pracovat se všemi frekvencemi najednou a tím pádem se zkrátí čas na analýzu a poměr signálu k šumu spektra je výrazně vyšší než u dříve používaných disperzních IČ spektrometrů.

FTIR spektrometr je složen ze zdroje, detektoru, zesilovače, interferometru, konvertoru a počítače. Záření, které je generováno zdrojem, projde vzorkem přes interferometr a dosáhne detektoru. Signál projde zesilovačem a převodníkem, kde se změní na digitální signál. Ten je zpracován počítačem a poté je provedena Fourierova transformace. FTIR spektrometr používá Michelsonův interferometr, který rozdělí IČ paprsek na dva paprsky, které mají různé dráhy. Zrcadla má FTIR spektrometr dvě, jedno z nich je pohyblivé a druhé je stacionární. Dráha jednoho paprsku se mění s pohybem zrcadla a dráha druhého paprsku je pevně dána. Poté co se

paprsky odrazí od zrcadel zpět, tak interagují a interferují. Výsledkem je interferogram, který zobrazí signál jako funkci rozdílu optické dráhy. Pomocí Fourierovy transformace se rozdíl převede na spektrum intenzity signálu vs. vlnová délka. Jako detektory se používají ve FTIR spektrometrech fotovodivostní detektory [44].

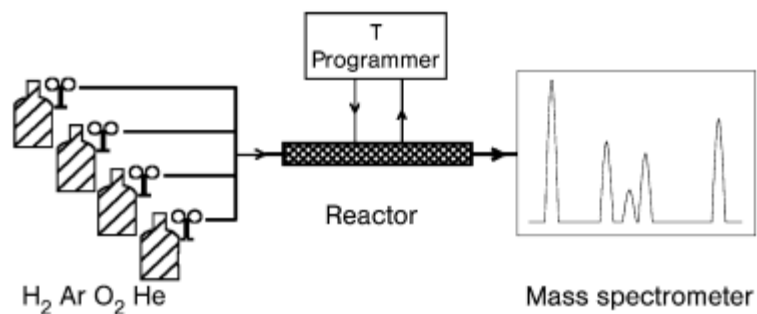


Obrázek 6. FTIR spektrometr Nicolet 6700

1 – zdroj záření, 2 – apertura, 3 –pevné zrcadlo, 4 –dělič paprsků, 5 – pohyblivé zrcadlo, 6 – otočné zrcadlo, 7 – detektor, 8 – vzorkový prostor

## 2.2 Teplotně programovaná desorpce (TPD)

V případě, že adsorbované molekuly interagují s adsorpčním centrem na povrchu adsorbentu silně (případně vytvářejí vazbu), vykazuje adsorpční komplex obvykle vysokou stabilitu a k jeho odstranění z povrchu je třeba dodat systému dostatečnou energii k překonání aktivační bariéry (často zvýšením teploty). To je i případ adsorpce silných bází na kyselá centra na povrchu pevných látek. Toho lze využít pro studium adsorpčních center pomocí tzv. teplotně programované desorpce (TPD), která se využívá k identifikaci a analýze adsorpčních center z koncentračních změn molekul plynů desorbovaných z povrchu vzorku do proudu inertního plynu za současné změny teploty vzorku [45]. Experimentální aparatura pro průtokové uspořádání TPD experimentu je schematicky znázorněna na Obrázku 7.



Obrázek 7. Schéma TPD přístroje

Běžný TPD experiment sestává z několika kroků:

1. Odstranění vody a jiných adsorbovaných látek z povrchu studovaného materiálu proudem inertního plynu ( $\text{He}$ ,  $\text{N}_2$ ) při zvýšené teplotě (obvykle 200-500 °C dle charakteru materiálu).
2. Adsorpci jednoho nebo více druhů molekul na povrchu vzorku (obvykle při laboratorní teplotě, ale opět záleží na studovaném systému testovací molekula-adsorbent) do plného či částečného pokrytí adsorpčních center testovacími molekulami.
3. Odstranění slabě (fyzikálně) adsorbovaných částic proplachem vzorku proudem inertního plynu za teploty adsorpce po tak dlouhou dobu, dokud se koncentrace látky v plynu vystupujícím z reaktoru neustálí.
4. Zvyšování teploty vzorku (obvykle lineární změna s časem) a sledování rychlosti desorpce testovacích molekul z povrchu zpět do plynné fáze prostřednictvím změn koncentrace látky v plynu odcházejícím z reaktoru pomocí vhodného detektoru (tepelně vodivostní detektor či hmotnostní spektrometr) [46].

Výsledkem měření je závislost koncentrace sledované látky (či sledovaných látek) na teplotě vzorku, která může vykazovat jeden či více píků dle charakteru adsorpčních center. Plocha TPD křivek vypovídá o množství desorbujících se částic, pozice píků TPD křivky na teplotní ose má jistý vztah k aktivační energii desorpce.

## 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 3.1 Použité chemikálie

Přehled chemikálií a plynů, které byly použity při vypracování bakalářské práce, je uveden v Tabulce 2.

Tabulka 2. Přehled použitých chemikálií a plynů

Chemikálie	Chemický vzorec	Výrobce
Helium	He 4.6	Linde Gas, a.s.
5% amoniak v heliu	5% NH <sub>3</sub> v He	Linde Gas, a.s.
Kapalný dusík	N <sub>2</sub>	Linde Gas, a.s.
Acetonitril	CH <sub>3</sub> CN	Sigma Aldrich
Oxid uhelnatý	CO 4.7	Sigma Aldrich
Dusičnan amonný	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	Sigma Aldrich

### 3.2 Studované materiály

Syntéza geopolymérů byla provedena v rámci spolupráce v Unipetrol výzkumně vzdělávacím centru (UniCRE) v Litvínově Ing. Zdeňkem Tišlerem. Geopolymery ve formě pěny byly syntetizovány alkalickou aktivací hlinitokřemičitého materiálu, v tomto případě metakaolinu (Mefisto K05, České lupkové závody, a.s.). Geopolymerní pěny byly vyrobeny smícháním metakaolinu s alkalickým aktivátorem a pěnicím činidlem. Alkalický aktivátor byl připraven smícháním křemičitanu sodného, vodního skla a roztoku hydroxidu draselného (40 % hmot.). Molární poměr Na<sub>2</sub>O a K<sub>2</sub>O byl 0,56 a celkový obsah alkalických kovů Me<sub>2</sub>O byl 8,2 % hmot. Na pěnicí činidlo byl použit roztok peroxidu vodíku (30 % hmot.). Aktivace probíhala při teplotě 50 °C po dobu 48 hodin. Pěny byly tvarovány do pelet s průměrem 5 mm a uloženy v uzavřeném plastovém sáčku po dobu 1 měsíce před dalším zpracováním. Geopolymerní pěny jsou zobrazeny na Obrázku 8.



Obrázek 8. Geopolymerní materiály (vlevo bez pěnicí přísady, vpravo s přidavkem roztoku peroxidu vodíku)

Připravený výchozí geopolymerní materiál (označení S) byl po měsíčním zrání nejprve vysušen přes noc při 120 °C a poté louhován při 80 °C v (i) 0,1M HCl po dobu 5 hodin (označení D1), (ii) 3M HCl při stejných podmínkách (označení D2) nebo (iii) dvoustupňově louhován nejprve v 0,1M a poté v 3M HCl (D1+D2). K loužení byl použit roztok 35 % HCl. Některé vzorky byly poté ještě kalcinovány (označení K) při teplotě 540 °C po dobu 6 hodin. Přehled jednotlivých vzorků a jejich složení je uveden v Tabulce 3.

Tabulka 3. Chemické složení suroviny (metakaolin), surového napěněného geopolymery (GEO-S) a vyluhovaných vzorků (v hmot.%, atomární poměr Si a Al (Si/Al) a silikátový modul ( $M_{Si}$ ))

Vzorky	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	MgO	TiO <sub>2</sub>	Si/Al	$M_{Si}$ *
Metakaolin	57,9	38,9	0,86	0,70	0,28	0,05	0,41	0,59	1,26	26,27
GEO-S	56,20	25,70	0,67	0,47	0,17	15,90	0,38	0,36	1,86	3,35
GEO-D1	61,10	28,20	0,68	0,49	0,15	8,48	0,36	0,39	1,84	6,41
GEO-D1+K	60,60	28,40	0,63	0,46	0,16	8,85	0,36	0,36	1,81	6,14
GEO-D2	91,10	7,54	0,22	0,25	0,04	0,12	0,12	0,50	10,25	158,27
GEO-D2+K	91,50	7,22	0,22	0,27	0,04	0,06	0,12	0,48	10,75	179,21
GEO-D1+D2	91,80	6,95	0,23	0,25	0,04	0,04	0,10	0,50	11,21	193,53
GEO-D1+D2+K	91,20	7,43	0,23	0,28	0,03	0,04	0,11	0,53	10,42	189,28

\* silikátový modul  $M_{Si} = \frac{SiO_2}{\sum Me_xO}$  (mol/mol),

Me = K, Na, Fe, Ca, Mg, Ti

Texturní vlastnosti (specifický povrch, objem mikro a mesopórů) jednotlivých vzorků geopolymérů byly měřeny v naší laboratoři kolegy a jsou uvedeny v Tabulce 4 pro účely diskuze experimentálních dat získaných v rámci této bakalářské práce. Z Tabulky 4 je zřejmé zvýšení specifického povrchu u geopolymérů, které byly louhovány v kyselině. Vyluhování 3M HCl kyselinou vedlo k přibližně třicetinásobnému zvýšení specifického povrchu a pětinásobnému zvýšení objemu mesopóru v porovnání se surovým geopolymérem. Dvofázové louhování vedlo k méně výraznému nárůstu specifického povrchu a celkového objemu pórů, vedlo však ke zvýšení objemu mikropórů.

Tabulka 4. Texturní vlastnosti

Vzorky	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Objem mikropórů ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Objem mesopórů ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
Geo-S	20,6	0,001	0,107
Geo-D1	37,6	0,001	0,123
Geo-D1+K	26,7	0,002	0,082
Geo-D2	595,7	0	0,561
Geo-D2+K	574,6	0	0,536
Geo-D1+D2	347,8	0,098	0,237
Geo-D1+D2+K	297,6	0,069	0,239

U dvou geopolymérů (Geo-D2 a vzorku Geo-D1+D2), byla provedena iontová výměna iontů  $\text{Na}^+$  a  $\text{K}^+$  za  $\text{NH}_4^+$  ionty. Iontová výměna byla prováděna při teplotě  $50\text{ }^\circ\text{C}$  ve 100 ml 0,5M roztoku dusičnanu amonného, do kterého bylo suspendováno 0,5 g geopolyméru ve formě jemného prášku. Iontová výměna probíhala po dobu 1 hodiny, poté byla pevná fáze odseparována filtrací na vakuové filtrační aparatuře a získaný materiál byl sušen na vzduchu při  $100\text{ }^\circ\text{C}$  v sušárně.

Tato metoda však nevedla k výraznému nárůstu množství Broenstedovských kyselých center, a tak u dalších materiálů již nebyla prováděna.

## 3.3 Infračervená spektroskopie

### 3.3.1 Příprava tenkých destiček

Vzorky geopolymérů byly rozdrobeny v achátové třecí misce a vzniklý jemný prášek byl pomocí štětce nanesen na kovovou matrici, která byla poté vložena do lisovací formy. Doba lisování se pohybovala v rozmezí 5-10 minut, při tlaku kolem 15 MPa. Po vyjmutí matrice z lisu se destička ořízla na požadovaný rozměr, který byl cca 1x1,5 cm, a zvažila se na analytických vahách vážících na 0.01 mg. Aby byl paprsek schopný destičku dostatečně prosvítit a na detektor dopadla dostatečná intenzita světla, bylo třeba připravit destičky o tzv. plošné hustotě, která činí okolo 10 mg·cm<sup>-2</sup>.

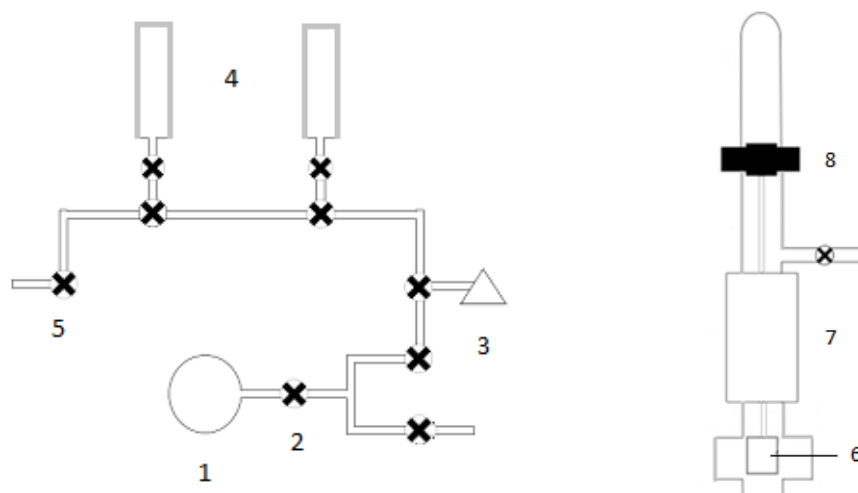
### 3.3.2 Vlastní měření infračervených spekter

V laboratoři byl použit FTIR spektrometr Nicolet 6700 (Nicolet Instrument Corp.) s fotovodivostním MCT/A detektorem chlazeným kapalným dusíkem. Jedná se o plně automatizovaný spektrometr s Fourierovou transformací. Nicolet 6700 je ovládán prostřednictvím spektroskopického softwaru OMNIC, který ovládá spektrometr, funguje jako interface pro nastavování parametrů měření a nabízí také nástroje pro úpravu naměřených spekter.

Destičky byly vloženy po třech do skleněného nosníku, který byl umístěn ve skleněné aparatuře s kyvetou osazenou CaF<sub>2</sub> okny. Aparatura byla uzpůsobena pro předúpravu vzorků evakuací a in-situ kalcinací, dávkování adsorbujících se plynů a měření IČ spekter (viz. Obr. 9.). Vzorky byly nejprve ponechány v peci při teplotě 450 °C po dobu 12 hodin za dynamického vakua, které bylo zajištěno membránovou (MPV 030, PFEIFFER Vacuum) a turbomolekulární pumpou (TPD 020, PFEIFFER Vacuum), kvůli odstranění možných nečistot a vody. Poté bylo změněno spektrum čistého aktivovaného vzorku.

Charakter adsorpčních center byl testován adsorpcí acetonitrilu při pokojové teplotě a oxidu uhelnatého při teplotě kapalného dusíku. Měření probíhalo v rozmezí vlnových délek 4000-1100 cm<sup>-1</sup> s rozlišením 1 cm<sup>-1</sup>, IČ spektrum bylo získáno průměrováním 30 načtení. Acetonitril i oxid uhelnatý interagují jak s Broenstedovskými tak Lewisovskými kyselými centry, liší se však velikostí a bazicitou. Pro charakterizaci center acetonitrem byl materiál vystaven působení par acetonitrilu při teplotě 25 °C až do ustálení adsorpční rovnováhy (změřeno IČ spektrum) a poté byl acetonitril desorbován při 25 °C dynamickým vakuem po dobu 15 minut a opět změřeno IČ spektrum. CO interaguje výrazně slaběji, proto probíhala adsorpce i desorpce

při výrazně nižší teplotě (-196 °C). Po ustavení adsorpční rovnováhy mezi vzorkem a cca 10 Pa CO byly karbonyly vzniklé na povrchu odstraňovány evakuací za teploty kapalného dusíku po dobu 30 minut a současně byla měřena IČ spektra každých 30 sekund.



Obrázek 9. Vakuová aparatura pro měření FTIR spekter adsorpčních komplexů plynů na pevných látkách

1 - tubus společně s pecí a kyvetou s CaF<sub>2</sub> okny, 2 - vakuový kohout, 3 - tlaková měrka, 4 - zásobní nádoby s CO<sub>2</sub> a NH<sub>3</sub>, 5 – odtah, 6 - skleněný nosník, 7 – pec, 8 - magnet

### 3.4 Teplotně programovaná desorpce (TPD)

Měření TPD bylo provedeno na přístroji AutoChem II 2920 (Micromeritics Instrument Corporation). Jako detektor byl použit hmotnostní spektrometr Oministar GSD320 s kvadrupólovým analyzátozem. Pro TPD experiment bylo použito 100 mg vzorku geopolymery ve formě prášku o velikosti částic 0,33 až 0,5 mm. Nejprve byl vzorek kalcinován při teplotě 450 °C po dobu 60 minut (rychlost ohřevu 10 °C/min), aby se zbavil nežádoucích adsorbovaných molekul. Poté byl vzorek ochlazen na teplotu 100 °C. Adsorpce NH<sub>3</sub> byla provedena při teplotě 100 °C po dobu 30 minut v plynné směsi obsahující 5 % obj. amoniaku v hélíu (průtok 25 ml/min). Následně byl vzorek proplachován proudem helia (průtok 25 ml/min) po dobu 15 minut, kvůli odstranění fyzikálně adsorbovaného NH<sub>3</sub>. Desorpce probíhala v průtoku helia na teplotní rampě ze 100 °C na 550 °C (rychlost ohřevu 10 °C/min). Složení směsi plynů vystupujících z reaktoru bylo detekováno pomocí hmotnostního spektrometru, který zaznamenával závislost intenzity hmot  $m/e = 4$  (He<sup>+</sup>), 15 (NH<sup>+</sup>), 16 (NH<sub>2</sub><sup>+</sup>), 17 (NH<sub>3</sub><sup>+</sup> a OH<sup>+</sup>) a 18 (H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>) na teplotě vzorku každých 0,5 °C.



## 4 DISKUZE A VÝSLEDKY

### 4.1 Množství kyselých center (NH<sub>3</sub> – TPD)

Množství kyselých center bylo stanoveno pomocí teplotně programované desorpce amoniaku. Experimentální podmínky jsou detailně uvedeny v kapitole 3.4. Teplotně programovaná desorpce (TPD). Vzhledem k tomu, že slabě vázané molekuly amoniaku byly odstraněny při 100 °C proplachem čistým héliem, odpovídá množství desorbovaného NH<sub>3</sub> chemisorbovanému NH<sub>3</sub> na povrchu geopolymery. Celkové množství desorbovaného amoniaku tudíž souvisí s celkovou koncentrací kyselých center na povrchu materiálu.

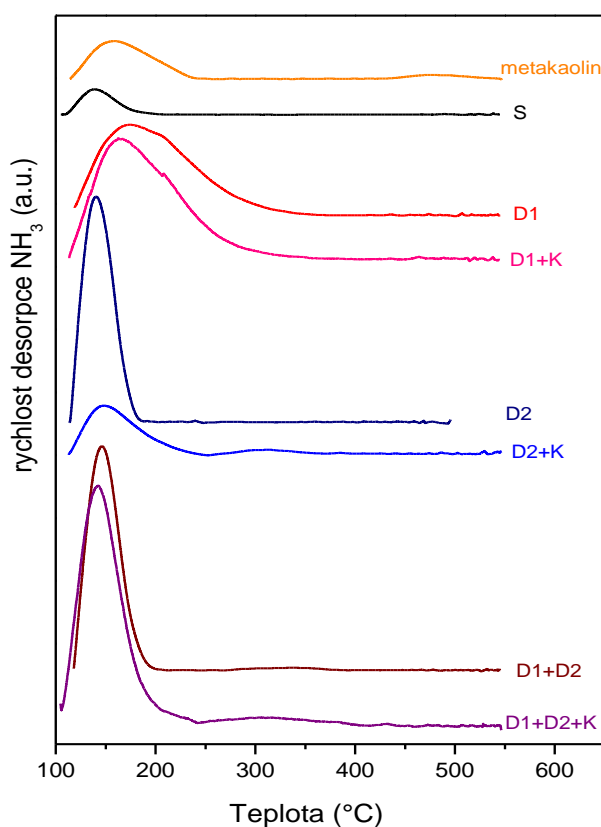
NH<sub>3</sub> – TPD křivky všech zkoumaných geopolymery jsou znázorněny na Obrázku 8. TPD křivky vykazují hlavní desorpční pík s maximem mezi 100 a 200 °C. Nízkoteplotní desorpční pík je výsledkem desorpce amoniaku ze slabých kyselých center, obvykle přiřazovaných k Lewisovým centrům kationtového typu. Původní metakaolin a vzorky Geo-D2+K, GEO-D1+D2 a GEO-D1+D2+K vykazují také vysokoteplotní pík při teplotách 300-340 °C, odpovídající silnějším kyselým centrům. Množství desorbovaného amoniaku, a tím i množství kyselých center, je vyšší u loužených vzorků než u surového geopolymery. Je to způsobeno vznikem a otevřením porů a nárůstem celkové plochy materiálu. Množství desorbovaného NH<sub>3</sub> bylo vypočítáno z ploch pod desorpčními křivkami NH<sub>3</sub> a přehled je uvedený v Tabulce 5.

Tabulka 5. Přehled vlastností kyselých center

Vzorky	c <sub>cel</sub> (μmol/g)	T <sub>max1</sub> (°C)	c <sub>LT</sub> (μmol/g)	Polulation LT (%)	T <sub>max2</sub> (°C)	c <sub>HT</sub> (μmol/g)	Polulation HT (%)
Metakaolin	3,90	158,40	3,55	91,19	476,12	0,344	8,81
Geo-S	1,43	138,09	1,43	100,00	-	-	-
Geo-D1	13,69	174,30	13,69	100,00	-	-	-
Geo-D1+K	15,88	162,80	15,88	100,00	-	-	-
Geo-D2	11,21	140,40	11,21	100,00	-	-	-
Geo-D2+K	4,25	148,10	3,94	92,63	316,30	0,31	7,37
Geo-D1+D2	11,94	146,10	11,69	97,90	335,60	0,25	2,10
Geo-D1+D2+K	17,85	142,30	16,56	92,81	303,24	1,28	7,19

c – koncentrace, T<sub>max</sub> – maximální teplota, LT – nízká teplota, HT – vysoká teplota

Alkalická aktivace metakaolinu bez loužení v kyselině vedla k mírnému poklesu (z 3,90 na 1,43  $\mu\text{mol/g}$ ) koncentrace kyselých center. To je způsobeno smísením metakaolinu s aktivátorem a reorganizací materiálu. Avšak alkalická aktivace následovaná loužením v méně koncentrované kyselině vedla k nárůstu množství kyselých center. To bylo způsobeno vyčištěním povrchu a odstraněním přebytečného aktivátoru ze vzorku, jak je patrné z poklesu koncentrace sodných kationtů (viz. Tab. 3) spíše než změnou specifického povrchu, který byl víceméně stejný jako u surového geopolymery (viz. Tab. 4). Aplikace vylouhování koncentrovanější kyselinou vedlo také k nárůstu koncentrace kyselých center, ale ne tolik jako u loužení méně koncentrovanou kyselinou. Příčinou je vylouhování i kationtů a atomů hliníku z geopolymerní fáze (viz. Tab. 3), které jsou nezbytné pro vznik Broenstedovských kyselých center. Kalcinace louženého vzorku Geo-D2 vedla k prudkému poklesu množství kyselých center, což může být způsobeno zacelením defektních míst a dehydroxylací silanolů. Dvoustupňové vylouhování (Geo-D1+D2) vedlo ke zvýšení koncentrace kyselých center, která byla srovnatelná s loužením v koncentrovanější kyselině (Geo-D2), ale množství kyselých center po kalcinaci nekleslo, naopak ještě mírně vzrostlo.

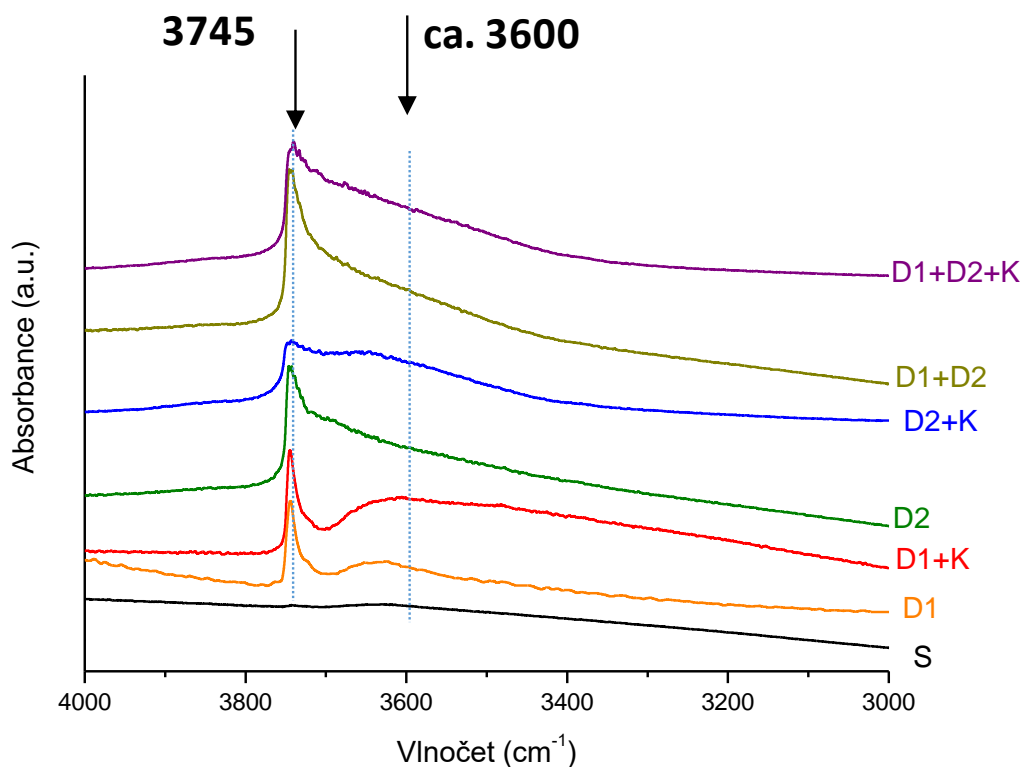


Obrázek 10.  $\text{NH}_3$  – TPD křivky

Obecně lze říci, že celkové množství kyselých center geopolymerního materiálu po úpravě loužením v kyselině chlorovodíkové roste, i když množství hliníku v materiálu klesá (a tudíž roste Si/Al poměr) (viz. Tab. 3.). Z TPD experimentů však není snadné získat informace o charakteru kyselých center, jelikož nelze v  $\text{NH}_3$  – TPD křivkách jednoznačně rozlišovat mezi Lewisovými a Brøstedovými centry a přiřadit jim jednotlivé desorpční píky. Proto byly materiály studovány také pomocí adsorpce testovacích molekul sledované IČ spektroskopií, ve kterých lze Lewisovská a Brøstedovská centra rozlišit.

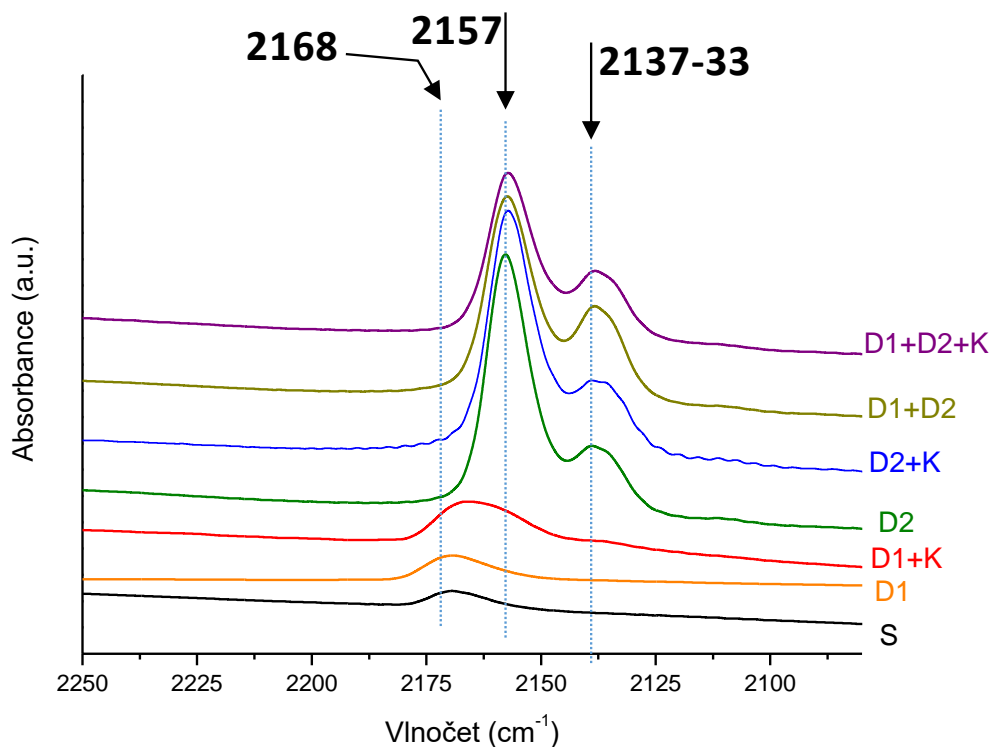
## 4.2 FTIR spektroskopie adsorbovaného CO

Oxid uhelnatý je v infračervené spektroskopii velmi často používanou testovací molekulou díky velké citlivosti frekvence vibrace vazby C-O na změnu geometrie molekuly způsobené interakcí s povrchem adsorbentu a rozdíly v okolí adsorpčního centra. Navíc je CO molekula schopná se vázat na širokou škálu různých typů center na površích, takže může poskytnout velmi obsáhlý a ucelený náhled na povahu aktivních center. FTIR spektra adsorbovaného CO na geopolymerech byla měřena za podmínek detailně popsanych v experimentální části 3.3.2 Vlastní měření infračervených spekter. Na Obrázku 11 jsou znázorněna IČ spektra odplyněných a dehydratovaných geopolymérů v oblasti vlnočtů mezi  $4000\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ , ve které se vyskytují charakteristické vibrace O-H skupin. Pás s maximem přibližně na  $3745\text{ cm}^{-1}$  je přiřazen terminálním silanolovým skupinám (Si-OH), jež se vyskytují na povrchu částic či v defektních místech. Z Obrázku 11 je jasně patrné, že surový alkalicky aktivovaný geopolymer (Geo-S) má zanedbatelné množství silanolů způsobené přebytkem sodných kationtů z alkalického aktivátoru vytvářející na povrchu Si-O<sup>-</sup> Na<sup>+</sup> skupiny. Je jasně viditelný také dramatický nárůst množství silanolových skupin loužením v kyselině. I slabý 0.1 M HCl roztok efektivně vymývá alkálie ze surového geopolyméru a vytváří na povrchu Si-OH skupiny. Patrný je také výrazný pokles intenzity těchto OH skupin v Geo-D2+K vzorku, který je v souladu s poklesem acidity určené pomocí TPD. Široký pás kolem  $3600\text{ cm}^{-1}$  je přiřazen vibracím O-H skupin, jejichž vibrace je rušena vodíkovými vazbami mezi blízkými silanoly či Brønstedovským Si-O(H)-Al kyselým centřům. Tyto pásy jsou výrazné především v Geo-D1+K a Geo-D2+K vzorcích.



Obrázek 11. IR spektra OH vibrací na vzorcích aktivovaných ve vakuu při 400 °C

Na obrázku 12. jsou znázorněna IČ spektra geopolymerních vzorků po adsorpci CO při -196 °C (v kapalném dusíku) v oblasti 2250–2075  $\text{cm}^{-1}$ , charakteristické pro vibraci C-O. Ve spektrech je možno rozlišit tři vibrační pásy s vlnočty 2168, 2157 a 2137  $\text{cm}^{-1}$ . Tyto vibrační pásy jsou charakteristické pro karbonyly na sodných kationtech ( $\text{Na}^+\cdots\text{CO}$ , 2168  $\text{cm}^{-1}$ ), silanolech ( $\text{Si-OH}\cdots\text{CO}$ , 2157  $\text{cm}^{-1}$ ) a pseudo-kapalnou fází v mikropórech (2137  $\text{cm}^{-1}$ ). U geopolymernů S a D1+K je nejintenzivnější pás na 2168  $\text{cm}^{-1}$ , kde CO molekuly interagují s  $\text{Na}^+$  kationty z alkalického aktivátoru, což souhlasí s chemickou analýzou a obsahem sodíku ve vzorcích. Na druhou stranu tyto vzorky nevykazují ve spektru CO pás pseudo-kapalné fáze na 2137  $\text{cm}^{-1}$ , protože nemají vyvinutou porozitu. Vzorek Geo-D1+K však vykazuje již jistou intenzitu pásu karbonylů na silanolech (2157  $\text{cm}^{-1}$ ) v souladu s existencí pásu 3745  $\text{cm}^{-1}$  ve spektru odplyněného vzorku (viz. Obr. 11). Ve spektrech ostatních loužených geopolymernů dominují IČ spektrům pásy karbonylů na silanolech (2157  $\text{cm}^{-1}$ ) a pseudo-kapalné fáze v pórech, které se loužením vytvořily či zpřístupnily.



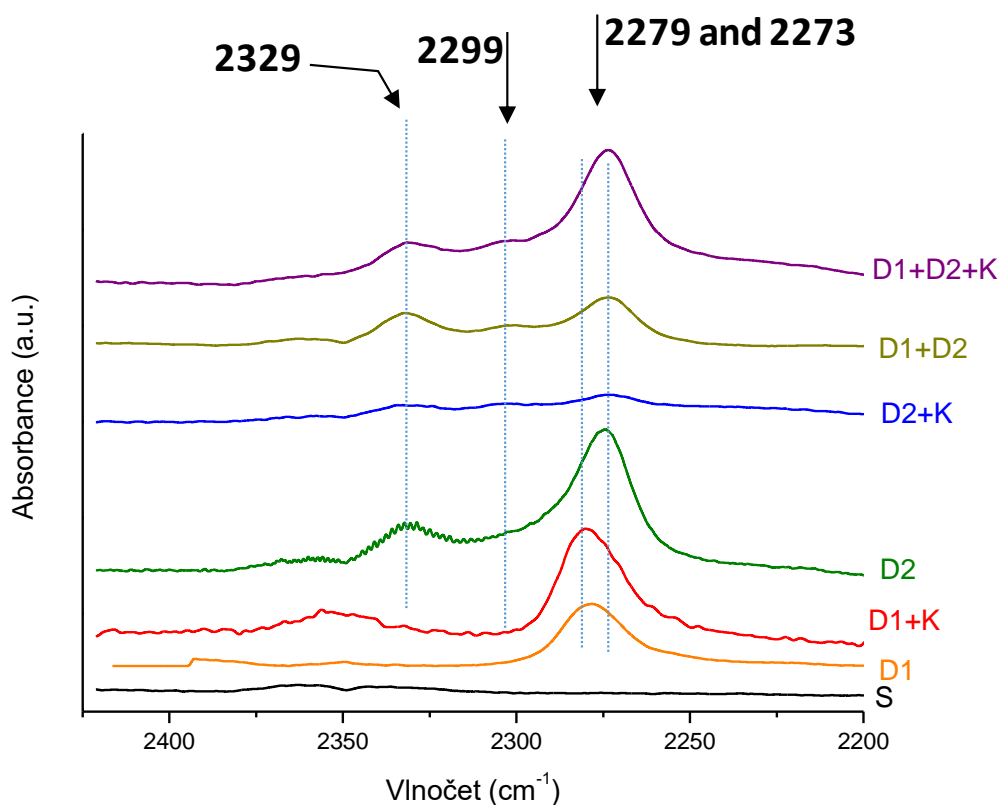
Obrázek 12. IR spektra CO adsorbovaného na vzorcích při  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$

### 4.3 FTIR spektroskopie adsorbovaného acetonitrilu

Vzhledem k tomu, že vibrace karbonylů na sodných kationtech a kyselých Brønstedovských Si-O(H)-Al skupinách mají velmi podobné frekvence a spektrální pásy se ve spektrech jen těžko rozlišují, byl charakter kyselých center studován také pomocí adsorpce D3-acetonitrilu, který vykazuje vibrační pás  $\text{C}\equiv\text{N}$  vazby acetonitrilu interagujícího s Brønstedovskými Si-O(H)-Al skupinami na vlnětu  $2299\text{ cm}^{-1}$ , zatímco Lewisovská centra jsou charakterizována pásem na  $2329\text{ cm}^{-1}$  a slabě kyselé silanoly pásem na  $2279\text{ cm}^{-1}$ .

FTIR spektra adsorbovaného acetonitrilu na geopolymerech byla změřena za podmínek zmíněných v experimentální části 3.3.2 Vlastní měření infračervených spekter. Na Obrázku 13 jsou znázorněná IČ spektra geopolimerů v oblasti vlnětů  $2425\text{--}2200\text{ cm}^{-1}$ , ve které jsou pozorovatelné charakteristické vibrace  $\text{C}\equiv\text{N}$  skupin. Ve spektrech jsou jasně rozlišitelné všechny tři vibrační pásy zmiňované výše. Pás na  $2329\text{ cm}^{-1}$  příslušející interakci acetonitrilu se silnými Lewisovými centry je velmi dobře patrný u vzorků loužených v 3M HCl (Geo-D2, Geo-D2+K), případně v kombinaci obou roztoků kyselin (Geo-D1+D2, Geo-D1+D2+K). Přítomnost tohoto pásu potvrzuje existenci defektních míst masivní dealuminaci vzorků, což je v souladu s chemickou analýzou a zjištěnými hodnotami Si/Al poměrů u těchto vzorků. Tyto materiály také

vykazují slabý, ale patrný pás na vlnočtu  $2299\text{ cm}^{-1}$ , který je přiřazen Brønstedovským kyselým centřům. Jejich koncentrace je tedy jen malá, nicméně detekovatelná. To je dáno skutečností, že otevření pórů a zvýšení specifického povrchu je dosaženo za současné ztráty mřížkových hliníků, které jsou nezbytné pro vznik Brønstedovských Si-O(H)-Al center. Velmi nízká intenzita spektra Geo-D2+K vzorku je v souladu se zjištěnou nízkou hodnotou specifického povrchu tohoto vzorku. Nejintenzivnějším pásem ve spektrech je pás na  $2279\text{-}73\text{ cm}^{-1}$ , který náleží interakci acetonitrilu s Si-OH centry. Vysoká populace těchto center souvisí se zvyšováním specifického povrchu a nárůstu defektních míst, ve kterých jsou přerušené koordinace zakončeny SiOH skupinami. Za zmínku stojí také fakt, že spektrum původního surového geopolymery vykazuje zanedbatelnou intenzitu spekter. To je dáno velmi nízkým specifickým povrchem, který je navíc pokrytý bazickými alkáliemi z přebytku alkalického aktivátoru.



Obrázek 13. IR spektra D3 - acetonitrilu adsorbovaného na vzorcích při RT po evakuaci po dobu 15 min

## ZÁVĚR

O geopolymerech a celkově o alkalicky aktivovaných materiálech je ve spojitosti obecného popisu, historie a využití známo poměrně dost. Proto se dnes výzkum zaměřuje na jejich vlastnosti, což je také cílem této bakalářské práce. Bakalářská práce se zabývá studiem texturních a acidobazických vlastností u dodaných geopolymerních vzorků. Vlastnosti byly zkoumány pomocí teplotně programované desorpce amoniaku ( $\text{NH}_3$ -TPD) a infračervené spektroskopie (FTIR). Dodané vzorky geopolymery byly připravovány loužením v různě koncentrované kyselině chlorovodíkové, nebo kombinací loužení a kalcinace.

Studiem TPD křivek se ukázalo, že celkové množství kyselých center geopolymerního materiálu po úpravě loužením v kyselině chlorovodíkové roste i když množství hliníku v materiálu klesá. Jelikož se u TPD experimentů nedá rozlišit, jestli se jedná o Lewisovská kyselá centra nebo Brønstedovská kyselá centra, byla adsorpční centra studována také pomocí infračervené spektroskopie, která tato centra umožňuje odlišit.

Byly provedeny dva experimenty. Infračervená spektroskopie adsorbovaného oxidu uhličitého a infračervená spektroskopie adsorbovaného acetonitrilu. Díky tomu se podařilo rozeznat kyselá centra, avšak Brønstedovská kyselá centra se objevila jen u vzorků loužených v 3M HCl, případně v kombinaci obou roztoků kyselin, ale jen v malé míře. U těchto materiálů se objevily interakce acetonitrilu se silnými Lewisovými centry, které byly na druhou stranu dobře viditelné. Což potvrzuje, že množství kyselých center se zvyšuje loužením v kyselině chlorovodíkové, kdy počet stoupá s koncentrací kyseliny a kalcinací.

## POUŽITÁ LITERATURA

- [1] HUŤA J: Příprava a vlastnosti geopolymérů na bázi metakaolin alkalickou aktivací. Diplomová práce. Brno“ VUT, FCH 2005.
- [2] DELLA M. ROY: Alkali-activated cements, Opportunities and challenges, Cement and Concrete Research, The Pennsylvania State University 1998, no. 29.
- [3] Současný stav výzkumu v oblasti geopolymérů. Praha: Česká rozvojová agentura, 2005, 100 s.
- [4] DAVIDOVITS, J. *Nové dějiny pyramid*. Olomouc: Fontána, 2006. ISBN 80-7336-341-0.
- [5] A. PURDON, The action of alkalis on blast-furnace slag, J. Soc. Chem. Ind. 59 (1940) 191–202.
- [6] DAVIDOVITS, J. Geopolymers, Inorganic polymeric new materials. ISSN 1588-2926. 1991, č. 37, 1633 - 1656.
- [7] BRANDŠTETR, J., KOLOUŠEK, D., VOREL, J., OPRAVIL, T., BAYER, P.: Geopolymer, geopolymerní cementy a betony. SILIKA. 2005, 7-8, 208 - 211.
- [8] PACHECO-TORGAL, F., CASTRO-GOMES, J., JALALI, S.: Alkali- activated binders: A review. Part 1. Historical background, terminology, reaction mechanismus and hydration products, Construction and Building Materials, October 2007, pp. 3.
- [9] BRANDŠTETR, J. a P.V. KRIVENKO. Alkalické cementy a betony. SILIKA. 1999, 26 – 28.
- [10] BRANDŠTETR, J., HAVLICA, J, OPRAVIL, T.: Composite Materials with Geopolymeric Matrix. Ancient, Present and Future. In 3rd International Conference on Alkali Activated Materials Research, Production and Utilization, Prague 21.-22. June 2007.
- [11] ŠKVÁRA, F. Alkalicky aktivovane materialy - geopolymery, GEO-2007. <http://www.geopolymery.eu>. (accessed March 01, 2012).
- [12] DAVIDOVITS, J.“Solid phase synthesis of a mineral block polymer by low temperature polycondensation of aluminosilicate polymers”, IUPAC International Symposium on Macromolecules Stockholm; Sept. Topic III, New Polymers of high stability, 1976.



- [13] ROY DELLA M. Alkali-activated cements. Opportunities and challenges. Cement Concrete Res 1999;29:249–54.
- [14] HANYKÝŘ, V., KUTZENDÖFER, J.: Technologie keramiky. Praha, 2000. 287 s. ISBN 80- 900860-6-3. 287.
- [15] <http://cs.wikipedia.org/wiki/Struska>. [cit. 10.04.2019].
- [16] KOTLÍK, J, a kol.: Vápno. In: Vápno, minulost a současnost. Praha: STOP, 2001. 32 s. ISBN 80-86657-00-0.
- [17] STEJSKAL, O.: Reologické vlastnosti modifikovaných suspenzí jílových materiálů. Diplomová práce, Brno: VUT, FCHT, 2007. 77 s.
- [18] OPRAVIL, T., BRANDŠTETR J., HAVLICA, J., FRANK, V.: Geopolymery na bázi metakaolinu aktivovaného sodnými a draselnými sloučeninami. In: Metakaolin 2008 Sborník příspěvků semináře. Brno, 20. března 2008, s. 80-86, ISBN 978-80-214-3582-7.
- [19] <http://www.stursky.cz> . [cit. 11.04.2019].
- [20] ŠKVÁRA.F. (2007): Alkalicky aktivované materiály geopolymery. URL:<[http://www.vscht.cz/sil/pojiva/geo\\_2007.pdf](http://www.vscht.cz/sil/pojiva/geo_2007.pdf)> [cit. 2019-04-20]
- [21] JASICZEK M: Hodnocení fyzikálních vlastností kompozitních systémů s geopolymerní maticí.
- [22] VOLKOVÁ, A. Tepelná stabilita alkalicky aktivovaných (geopolymerních) kompozitů. Ostrava, 2010. Diplomová práce. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava. Vedoucí práce Václava Tomková.
- [23] RADIM SRNSKÝ. Pevné zbytky ze spalování komunálních odpadů jako surovina pro výrobu geopolymérů.
- [24] DAVIDOVITS, J. Recent progresses in concretes for nuclear waste and uranium waste containment. Concrete international [online]. 1994, vol. 16 (12), pp. 53-58 URL <http://www.geopolymer.org>

- [25] FORSTER, S. C. Thermal and mechanical properties of alkaline-activated aluminosilicate based, high-performance composites, *Advances in science and technology*. 1995, vol. 7, pp. 117-124. [cit. 20019-04-19].
- [26] XU, HUA The Effect of alkali metals on the formation of geopolymeric gels from alkali-fieldspars, *Colloids and surface* [online]. 2003, vol. 216, pp. 27-44. [cit. 2019-04-22].
- [27] PACHECO-TOGAL, F., CASTRO-GOMAS, J., JALALI, S.: Alkali activated binders, Part 2. About materials and binders manufacture, *Construction and Building Materials*, 2007, pp. 3-6.
- [28] TALLING B., BRANDŠTETTER J.: Present State and Future of Alkali-Activated Slag Concretes, Trondheim Conference 1989, pp. 1527.
- [29] T. MACHOVSKÝ, Testování reaktivity surovin pro geopolymeraci, diplomová práce, Univerzita Tomáše Bati, Zlín, (2009) on-line <https://theses.cz/id/kdxiwg/>
- [30] D. KOLOUŠEK, J. VOREL, B. DOUŠOVÁ, J. BRUS, M. URBANOVÁ, R. SLAVÍK, J. ANDERTOVÁ, V. MACHOVIČ, M. LHOTKA, V. BÍLEK, P. HÁJEK, Jak souvisí zeolity s geopolymery?, sborník příspěvků 3. Seminář „Přírodní a syntetické zeolity na Slovensku“ FCHPT STU Bratislava (2007).
- [31] R. SLAVÍK, Reakční podmínky geopolymerace, teze dizertační práce, Univerzita Tomáše Bati ve Zlín (2009). on-line <http://digilib.k.utb.cz/handle/10563/10379>
- [32] P. LATTENBERG, Barevné možnosti umělých pískovců na geopolymerní bázi, bakalářská práce, Vysoké učení technické v Brně, (2011) on-line <https://dspace.vutbr.cz/handle/11012/3181>
- [33] E. OBONYO, E. KAMSEU et. al., Advancing the Use of Secondary Inputs in Geopolymer Binders for Sustainable Cementitious Composites: A Review, *Sustainability*, 3, 410–423 (2011). <https://doi.org/10.3390/su3020410>
- [34] FRÝBORTOVÁ, I. MOŽNOSTI ALKALICKÉ AKTIVACE OCELÁŘSKÉ STRUSKY [online]. Brno, 2010 [cit. 2013-03-21]. Dostupné z: [http://www.vutbr.cz/www\\_base/zav\\_prace\\_soubor\\_verejne.php?file\\_id=27820](http://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=27820) BAKALÁŘSKÁ PRÁCE. VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ. Vedoucí práce Ing. TOMÁŠ OPRAVIL, Ph.D.

- [35] PALOMO A., GRUTZEK MW, BLANCO MT: Alkali Activated fly ashes. A cement for the future. *Cem Coner Res* 1999, 29: 1323-9
- [36] TOPINKOVÁ, M. *Možnosti modifikace hydratačních procesů a alkalicky aktivovaných pojivch*. Ostrava, 2011. Diplomová práce. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava. Vedoucí práce Václava Tomková.
- [37] VOHLÍDAL, JIŘÍ; ŠTULÍK, KAREL; JULÁK, ALOIS. *Chemické a analytické tabulky*. 1. vyd. Praha: Grada Publishing, 1999. ISBN 80-7169-855-5.
- [38] VACÍK J. a kol.: *Přehled středoškolské chemie*. Praha, 1993. 365 s. ISBN 80-04- 26388-7.
- [39] ANTOŠ P., KOUTNÍK P., *Alkalické aktivátory metakaolinu* In. *Metakaolin 2008 Sborník příspěvků semináře*. Brno, 20 března 2008, s. 5-10, ISBN 978-80-214-3582-7.
- [40] HLAVÁČ, J. *Základy technologie silikátů*. 2nd ed. Praha: SNTL/ALFA, 1988. 516 p.
- [41] ANTOŠ. P., BURIAN: *Vodní sklo. Výroba, struktura, vlastnosti a použití*. Ústí nad Labem, 2002.
- [42] SHADMAN, S., C. ROSE, and A.P. YALIN, *Open-path cavity ring-down spectroscopy sensor for atmospheric ammonia*. *Applied Physics B-Lasers and Optics*, 2016. 122(7).
- [43] MUKAMEL, S., *Multidimensional femtosecond correlation spectroscopies of electronic and vibrational excitations*. *Annual Review of Physical Chemistry*, 2000. 51: p. 691-729.
- [44] UNGER, M., Y. OZAKI, and H.W. SIESLER, *Variable-Temperature Fourier Transform Near-Infrared Imaging Spectroscopy of the Deuterium/Hydrogen Exchange in Liquid D2O*. *Applied Spectroscopy*, 2014. 68(5): p. 603-607.
- [45] NIWA, M. and N. KATADA, *New Method for the Temperature-Programmed Desorption (TPD) of Ammonia Experiment for Characterization of Zeolite Acidity: A Review*. *Chemical Record*, 2013. 13(5): p. 432-455.
- [46] NIWA, M. and N. KATADA, *New Method for the Temperature-Programmed Desorption (TPD) of Ammonia Experiment for Characterization of Zeolite Acidity: A Review*. *Chemical Record*, 2013. 13(5): p. 432-455.