

# PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

## 307 957

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

*C01B 33/26* (2006.01)  
*B01J 29/06* (2006.01)

(19)  
ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2018-318**  
(22) Přihlášeno: **29.06.2018**  
(40) Zveřejněno: **11.09.2019**  
**(Věstník č. 37/2019)**  
(47) Uděleno: **31.07.2019**  
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: **11.09.2019**  
**(Věstník č. 37/2019)**

(56) Relevantní dokumenty:

CN 104338528 A; CN 103274623 A; CN 106902742 A; CZ 2015755 A.

(73) Majitel patentu:  
Unipetrol výzkumně vzdělávací centrum, a.s., Ústí  
nad Labem, Ústí nad Labem-centrum, CZ

(72) Původce:  
Ing. Zdeněk Tišler, Měděnec, CZ  
Ing. Lenka Pelíšková, Velké Březno, CZ  
Monika Malíková, Teplice, Nová Ves, CZ

(74) Zástupce:  
Mgr. Ing. Stanislav Babický, Ph.D., Žatecká  
2470/13, 434 01 Most

(54) Název vynálezu:

**Způsob výroby zeolitové pěny**

(57) Anotace:

Způsob výroby zeolitové pěny, při kterém se 85 až 99 % hmotn. přírodního zeolitu a 1 až 15 % hmotn. práškového oxidu hořečnatého aktivuje alkalickým aktivátorem, jehož silikátový modul je 1,2 až 1,8; k alkalicky aktivované směsi, jejíž vodní součinitel je 0,4 až 1,0, celkový obsah alkálií obecného vzorce  $Me_2O$  je 5 až 15 % hmotn., přičemž Me je kov vybraný ze skupiny zahrnující Na a K, a molární poměr  $Na_2O : K_2O$  je 0,3 až 0,9 : 1, se přidá alespoň pěnotvorná přísada; směs se nechá napěnit a při teplotě 20 až 80 °C aktivovat po dobu až 24 hodin; pak se ponechá zrát po dobu 7 až 28 dní; a poté se alespoň suší při teplotě 80 až 150 °C.

CZ 307957 B6

## Způsob výroby zeolitové pěny

### Oblast techniky

5

Vynález se týká způsobu výroby anorganických zeolitových pěn s vyšší pevností a lepšími texturními vlastnostmi.

### Dosavadní stav techniky

Porézní materiály na bázi napěněných přírodních zeolitů mohou být využívány jako katalyzátory, katalyzátorové nosiče, filtrační vrstvy ochraňující katalytické lože nebo sorpční a filtrační materiály pro plyny i kapaliny.

15

V současné době se alkalicky aktivované materiály, které jsou však na bázi metakaolinu nebo jiných surovin (popílku a strusky) využívají především jako konstrukční materiály ve stavebnictví (betony a pojiva) nebo jako termoizolační materiály (žároizolace).

20 Vzhledem k vysokému obsahu Al ve struktuře a příměsných minerálech je u přírodního zeolitu možné provést alkalickou aktivaci pomocí směsi aktivátorů (křemičitanů, tzv. vodních skel, a hydroxidů, nejčastěji sodných a draselných) a získat tak velmi pevný, tvarově a teplotně odolný materiál. Přidáním plynotvorné složky, např. práškových kovů nebo roztoku peroxidů, do aktivované směsi lze získat pevnou porézní pěnu, jejíž vlastnosti je možné dále upravit  
25 dealuminací, iontovou výměnou, případně impregnační dalšími vhodnými složkami a získat materiál s požadovanou porozitou.

K přípravě alkalicky aktivovaných zeolitových pěn je možné využít přídavku pěnотvorné přísady, tj. látky, která při reakci s alkalicky aktivovanou směsí uvolňuje plyn (práškové kovy - Al, Mg, Zn, peroxidy, křemičitý úlet atd. (např. US 4133691), čímž následně dojde k napěnění směsi. Lze též využít templát z jiného materiálu (např. US 6777364), který je poté odstraněn žíháním nebo rozpuštěním ve vhodném rozpouštědle (polyuretanové a jiné organické pěny, škroby, uhlík atd.). Nevýhodou tohoto způsobu je, že templát pak musí být odstraněn.

35 Byla popsána alkalická aktivace přírodních zeolitů pro stavební účely (C. Villa a kol., *Geopolymer synthesis using alkaline activation of natural zeolite*, Construction and Building Materials 24 (2010) 2084–2090) a pro využití jako iontoměničů (V. K. Jha a S. Hayashi, *Utilization of Akita's Clinoptilolite Zeolite for the Production of Cation Exchangers and Geopolymers*, Akita university 2009) a příprava alkalicky aktivovaných pěn pro stavební účely  
40 na bázi popílků s využitím H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> jako pěnотvorné přísady (P. Boura a kol., *Výroba funkčních vzorků z kompozitů na bázi geopolymerů*, fa. REAL ECO SYSTEM, spol. s r.o., 2010). Nevýhodou tohoto řešení je, že popílkové pěny mají malý měrný povrch a v základní struktuře nejsou přítomné zeolity.

45 Obdobná problematika byla také studována na VŠCHT Praha (F. Škvára, Z. Tišler a kol. *Preparation and properties of fly ash-based geopolymer foams*, Ceramics-Silikáty 58(3) (2014) 188–197), kde bylo jako pěnотvorných přísad využíváno práškových kovů (Al, Mg) a křemičitého úletu. Nevýhodou tohoto řešení je, že surovinou je popílek, přičemž popílkové pěny mají malý měrný povrch a neobsahují v základní struktuře zeolity.

50

Křemičitý úlet jako pěnотvorná přísada byl také použit v práci E. Prudhomme, P. Michaud a kol. *In situ inorganic foams prepared from various clays at low temperature*, Applied Clay Science 51 (2011) 15–22, kde byl studován jeho vliv při alkalické aktivaci jílu – kaolinitu, metakaolinu, montmorillonitu a illitu. Nevýhodou tohoto řešení je, že jako surovina je použit jíl, který nemá  
55 v základní struktuře zeolity.

- Jsou také popsány přípravy alumino-zeolitové pěny, bez alkalické aktivace, s využitím polyuretanové pěny jako matrice a částečného slinutí při vysokých teplotách (Hamimah A.R., Abdullah M.N., *Preparation and characterization of alumina-zeolite foam*, poster on Conference on Functional Materials and Devices 2008 (ICFMD 2008), 16-19 June 2008, Kuala Lumpur).  
 5 Obdobné postupy využívající metodu slinování a polymerové templáty k dosažení makroporézní struktury jsou popsány v patentech CN 101700487 A, CN 101519316 A, CN 101575218 A, CN 101700486 A. Nevýhodou těchto způsobů je energetická náročnost pro slinování materiálu.
- 10 Způsob přípravy zeolitové pěny je popsán v patentu CZ 306230. Nevýhodou tohoto způsobu výroby je nižší pevnost připravených materiálů a materiály obsahují méně mezopórů, které jsou důležité v katalytických a sorpčních aplikacích.
- 15 Uvedené způsoby výroby zeolitové pěny dle dosavadního stavu techniky využívají rozdílné postupy a obsahují méně mezopórů.

#### Podstata vynálezu

- 20 Výše uvedené nevýhody alespoň z části odstraňuje způsob výroby zeolitové pěny, charakterizovaný tím, že se 85 až 99 % hmotn. přírodního zeolitu a 1 až 15 % hmotn. práškového oxidu hořečnatého aktivuje alkalickým aktivátorem, jehož silikátový modul je 1,2 až 1,8, k alkalicky aktivované směsi, jejíž vodní součinitel je 0,4 až 1,0, celkový obsah alkálií obecného  
 25 vzorce  $Me_2O$  je 5 až 15 % hmotn., přičemž Me je kov vybraný ze skupiny zahrnující Na a K, a molární poměr  $Na_2O : K_2O$  je 0,3 až 0,9 : 1, se přidá alespoň pěnotvorná přísada, směs se nechá napěnit a při teplotě 20 až 80 °C aktivovat po dobu až 24 hodin, pak se ponechá zrát po dobu 7 až 28 dní a poté se alespoň suší při teplotě 80 až 150 °C.
- 30 Výhodný způsob výroby zeolitové pěny je charakterizován tím, že alkalický aktivátor obsahuje směs křemičitanů a hydroxidů alkalických kovů vybraných ze skupiny zahrnující Na a K.
- Další výhodný způsob výroby zeolitové pěny je charakterizován tím, že se k alkalicky aktivované směsi přidá další složka vybraná ze skupiny zahrnující mikro-, mezo- a makroporézní materiály vybrané ze skupiny zahrnující zeolity,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ , hlinitokřemičitany, hydroxidy,  
 35 směsné oxidy, směsné hydroxidy a materiály na bázi uhlíku, a to v množství až 70 % hmotn. vzhledem k množství přírodního zeolitu.
- Další výhodný způsob výroby zeolitové pěny je charakterizován tím, že jako pěnotvorná přísada se přidá alespoň jedna látka vybraná ze skupiny zahrnující roztok obsahující 1 až 50 % hmotn.  
 40  $H_2O_2$  a alespoň jeden kov vybraný ze skupiny zahrnující hliník a hořčík ve formě vybrané ze skupiny zahrnující prášek a pastu, a to v množství 0,01 až 2,0 % hmotn. celkového množství zeolitové pěny.
- Další výhodný způsob výroby zeolitové pěny je charakterizován tím, že se zeolitová pěna po  
 45 sušení upravuje alespoň jedním způsobem vybraným ze skupiny zahrnující žihání, loužení, desilikanzaci, iontovou výměnu, impregnaci a srážení.
- Další výhodný způsob výroby zeolitové pěny je charakterizován tím, že se úprava zeolitové pěny  
 50 loužením nejprve kyselinou o koncentraci do 0,1M a pak kyselinou o koncentraci 2M až 4M.
- Další výhodný způsob výroby zeolitové pěny je charakterizován tím, že se úprava zeolitové pěny  
 55 loužením kyselinou provede při teplotě 50 až 90 °C.
- Použití zeolitové pěny pro přípravu povlaků a vrstev mikro-, mezo- a makroporézních materiálů  
 55 vybraných ze skupiny zahrnující zeolity,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ , hlinitokřemičitany, hydroxidy,

směsné oxidy, směsné hydroxidy a materiály na bázi uhlíku.

Způsob výroby zeolitové pěny podle vynálezu spočívá v tom, že se k 85 až 99 % hmotn. aluminosilikátové složky, tj. přírodnímu zeolitu, přidá 1 až 15 % hmotn. práškového oxidu hořečnatého, pak se tato směs alkalicky aktivuje a pak se ponechá zrát. Přídavek oxidu hořečnatého výrazným způsobem zvyšuje pevnost pěny vyrobené způsobem výroby zeolitové pěny podle vynálezu. Oxid hořečnatý, na rozdíl od oxidu vápenatého, který s alkalickým aktivátorem reaguje téměř okamžitě za vzniku křemičitanů vápenatých, nezkracuje dobu zpracovatelnosti směsi, což je důležité pro další zpracování zeolitové směsi, např. litím do forem a dalším tvarováním za účelem získání zeolitové pěny vhodných tvarů použitelných v katalytických a sorpčních aplikacích (pelety apod.). Metakaolin, který se běžně u alkalicky aktivovaných materiálů přidává jako zdroj aluminosilikátové složky a který jinak vytváří velmi pevné materiály, vede v tomto případě k poklesu pevnosti zeolitové směsi a zejména poklesu její chemické odolnosti ke kyselému prostředí.

V případě použití zeolitové pěny jako katalyzátoru nebo katalyzátorového nosiče má přítomnost makro a mezopórů ve struktuře příznivý vliv na transport látek a vlastní katalytickou aktivitu v dané reakci, způsobenou snadnějším přístupem reaktantů k aktivním centrům katalyzátoru. Přídavek oxidu hořečnatého v matici umožňuje připravit materiály s lepší prostupností a vyšším objemem mezopórů pomocí působení roztoků kyselin na zeolitovou pěnu, při němž dojde k jeho vyloužení z pojivové matrice a vzniku odpovídajících pórů.

Z hlediska výsledných vlastností zeolitové pěny je nejvýhodnější loužení jako součást způsobu výroby zeolitové pěny podle vynálezu provádět dvoustupňově, tzn. nejprve provést loužení kyselinou s malou koncentrací do 0,1M a poté s vyšší koncentrací 2M až 4M. Loužení v kyselině s malou koncentrací zneutralizuje a odstraní volné alkálie a zprůchodní část pórů, loužení v koncentrovanější kyselině vyčistí zbylé póry, otevře a zprůchodní mikropóry zeolitu a pojivové matrice a zároveň sníží obsah hlíníku a odstraní příměsné prvky obsažené v surovině jako Fe, Ca, Mg, což má za následek vznik dalších pórů. Teplota kyselého loužení je 50 až 90 °C, nejvýhodnější v rozmezí 70 až 80 °C.

Způsob výroby zeolitové pěny podle vynálezu má výhodu v tom, že (i) využívá levné a dostupné suroviny a chemikálie, (ii) je bezodpadový a ekologický a není energeticky náročný, (iii) umožňuje použít běžné známé dílčí postupy, známá zařízení a automatizaci postupu a (iv) umožňuje další modifikace a úpravy vyrobené zeolitové pěny a tím velmi rozšiřuje její aplikační potenciál.

#### Příklady uskutečnění vynálezu

40 Příklad 1

##### Způsob výroby zeolitové pěny

45 K navážce 48,75 g aluminosilikátové složky - přírodního zeolitu zn. Klinofeed (viz Tabulka 1) je v množství odpovídající 2,5 % hmotn., tj. 1,25 g, přimísen práškový oxid hořečnatý. K práškové směsi je přidán alkalický aktivátor v množství a s parametry dle požadovaného složení výsledné směsi (viz Tabulka 1). Směs je intenzivně homogenizována a po dosažení homogenity je k takto připravené směsi přidána pěnotvorná přísada (viz Tabulka 1) a směs je ponechána tuhnout ve formě požadovaného tvaru a velikosti po dobu 30 minut. Po ukončení procesu napěnění je směs ponechána aktivovat po dobu 24 h při teplotě 50 °C. Po ukončení aktivace je připravená zeolitová pěna ponechána vychladnout a uložena ke zrání po dobu jednoho měsíce při laboratorní teplotě.

Tabulka 1 - Parametry směsi

Hmotnost aluminosilikátové složky [g]	Hmotnost alkalického aktivátoru [g]	Silikátový modul směsi Ms	Vodní součinitel směsi w	Obsah alkálií ve směsi [% hmotn.]	Mol. poměr Na <sub>2</sub> O/K <sub>2</sub> O ve směsi	Pěnotvorná přísada/obsah [% hmotn.] ve směsi
48,75	46,5	1,52	0,70	8,18	0,56	30 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /0,5

## 5 Příklad 2

Způsob výroby zeolitové pěny se provádí stejným způsobem jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že obsah oxidu hořečnatého ve směsi je 6,25 % hmotnostních.

## 10 Příklad 3

Způsob výroby zeolitové pěny se provádí stejným způsobem jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že obsah oxidu hořečnatého ve směsi je 12,5 % hmotnostních.

## 15 Příklad 4

Způsob výroby zeolitové pěny se provádí stejným způsobem jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že je následně 30 g získané zeolitové pěny louženo 0,1M roztokem kyseliny chlorovodíkové v poměru pěna : roztok = 1 : 20, při teplotě 80 °C po dobu 5 hodin. Vzniklý produkt je propláchnut demineralizovanou vodou do neutrálního pH a následně je zeolitová pěna sušena při teplotě 120 °C po dobu 6 hodin.

## Příklad 5

25 Způsob výroby zeolitové pěny se provádí stejným způsobem jako v příkladu 4 s tím rozdílem, že se loužení provádí 3M roztokem kyseliny chlorovodíkové.

## Příklad 6

30 Způsob výroby zeolitové pěny se provádí stejným způsobem jako v příkladu 4 s tím rozdílem, že je loužení provedeno dvoustupňově, nejprve 0,1M roztokem kyseliny chlorovodíkové, následované propláchnutím demineralizovanou vodou do neutrálního pH, následované loužením 3M roztokem kyseliny chlorovodíkové.

## 35 Příklad 7

40 Způsob výroby zeolitové pěny se provádí stejným způsobem jako v příkladu 6 s tím rozdílem, že je loužení provedeno v prvním kroku 0,05M roztokem kyseliny chlorovodíkové, ve druhém 4M roztokem kyseliny chlorovodíkové, a to při teplotě 60 °C.

Tabulka 2 – Pevnost v břítu získaných zeolitový pěn [N]

Přídavek MgO [%]	Připravená pěna	Pěna loužená 0,1M HCl	Pěna loužená 3M HCl	Pěna loužená dvoustupňově (0,1M + 3M HCl)
0	46,43	16,69	16,07	14,25
2,5	135,80	68,23	33,11	25,25
6,25	186,50	61,08	25,52	15,43
12,5	156,35	56,40	12,47	9,83

5 Tabulka 3 – Celkový intruzní objem získaných zeolitový pěn [cm<sup>3</sup>/g]

Přídavek MgO [%]	Připravená pěna	Pěna loužená 0,1M HCl	Pěna loužená 3M HCl	Pěna loužená dvoustupňově (0,1M + 3M HCl)
0	0,47	0,50	0,56	0,57
2,5	0,53	0,60	0,60	0,62
6,25	0,50	0,50	0,69	0,72
12,5	0,58	0,54	0,68	0,79

Tabulka 4 – Objem mezopórů získaných zeolitový pěn [cm<sup>3</sup>/g]

Přídavek MgO [%]	Připravená pěna	Pěna loužená 0,1M HCl	Pěna loužená 3M HCl	Pěna loužená dvoustupňově (0,1M + 3M HCl)
0	0,05	0,05	0,07	0,06
2,5	0,06	0,09	0,12	0,14
6,25	0,05	0,07	0,10	0,12
12,5	0,05	0,08	0,12	0,14

10

Tabulka 5 – Zdánlivý měrný povrch získaných zeolitový pěn [m<sup>2</sup>/g]

Přídavek MgO [%]	Připravená pěna	Pěna loužená 0,1M HCl	Pěna loužená 3M HCl	Pěna loužená dvoustupňově (0,1M + 3M HCl)
0	9,8	15,8	101,3	137,7
2,5	19,9	70,1	110,8	158,2
6,25	56,3	120,4	125,6	131,8
12,5	20,6	146,1	141,6	142,0

Tabulka 6 - Chemické složení získaných zeolitových pěn

Přídavek MgO [%]	Chemické složení (% hmotn.)								Způsob loužení
	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>	
0	71,20	10,5	8,71	1,37	3,25	3,84	0,72	0,16	není
0	78,60	11,20	5,36	1,40	1,88	0,56	0,55	0,19	0,1M HCl
0	89,50	6,84	1,26	0,95	0,62	0,25	0,33	0,19	3M HCl
0	88,20	7,54	1,55	1,10	0,71	0,23	0,34	0,22	0,1M + 3M HCl
2,5	69,90	10,30	8,45	1,24	3,07	3,61	3,11	0,17	není
2,5	74,90	10,9	6,31	1,36	2,57	0,92	2,69	0,18	0,1M HCl
2,5	91,30	5,18	1,36	0,89	0,53	0,24	0,26	0,18	3M HCl
2,5	92,20	4,67	1,15	0,81	0,50	0,23	0,22	0,18	0,1M + 3M HCl
6,25	67,10	9,83	8,52	1,28	2,94	3,46	6,45	0,16	není
6,25	72,60	10,5	6,33	1,35	2,53	1,01	5,26	0,18	0,1M HCl
6,25	92,00	4,57	1,28	0,86	0,49	0,27	0,30	0,19	3M HCl
6,25	92,60	4,31	1,12	0,80	0,49	0,23	0,22	0,18	0,1M + 3M HCl
12,5	63,50	9,32	8,05	1,16	2,63	3,42	11,5	0,15	není
12,5	69,10	9,93	6,11	1,27	2,52	1,06	9,69	0,17	0,1M HCl
12,5	92,30	4,25	1,26	0,88	0,52	0,22	0,36	0,18	3M HCl
12,5	93,00	3,88	1,13	0,79	0,49	0,20	0,25	0,18	0,1M + 3M HCl

5

Průmyslová využitelnost

Způsob výroby zeolitové pěny je průmyslově využitelný při výrobě heterogenních katalyzátorů, katalyzátorových nosičů, filtračních vrstev ochraňujících katalytické lože nebo sorpčních a  
10 filtračních materiálů pro plyny a kapaliny.

**PATENTOVÉ NÁROKY**

15

1. Způsob výroby zeolitové pěny, **vyznačující se tím**, že se 85 až 99 % hmotn. přírodního zeolitu a 1 až 15 % hmotn. práškového oxidu hořečnatého aktivuje alkalickým aktivátorem, jehož silikátový modul je 1,2 až 1,8; k takto alkalicky aktivované směsi, jejíž vodní součinitel je 0,4 až 1,0, celkový obsah alkálií obecného vzorce Me<sub>2</sub>O je 5 až 15 % hmotn., přičemž Me je kov  
20 vybraný ze skupiny zahrnující Na a K, a molární poměr Na<sub>2</sub>O : K<sub>2</sub>O je 0,3 až 0,9 : 1, se přidá alespoň pěnotvorná přísada; tato směs se nechá napěnit a při teplotě 20 až 80 °C aktivovat po dobu až 24 hodin; pak se ponechá zrát po dobu 7 až 28 dní; a poté se alespoň suší při teplotě 80 až 150 °C.

25

2. Způsob výroby podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že alkalický aktivátor obsahuje směs křemičitanů a hydroxidů alkalických kovů vybraných ze skupiny zahrnující Na a K.

30

3. Způsob výroby podle některého z nároků 1 až 2, **vyznačující se tím**, že se k alkalicky aktivované směsi přidá další složka vybraná ze skupiny zahrnující mikro-, mezo- a makroporézní materiály vybrané ze skupiny zahrnující zeolity, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, hlinitokřemičitany,

hydroxidy, směsné oxidy, směsné hydroxidy a materiály na bázi uhlíku, a to v množství až 70 % hmotn. vzhledem k množství přírodního zeolitu.

- 5 4. Způsob výroby podle některého z nároků 1 až 3, **vyznačující se tím**, že jako pěnotvorná přísada se přidá alespoň jedna látka vybraná ze skupiny zahrnující roztok obsahující 1 až 50 % hmotn.  $H_2O_2$  a alespoň jeden kov vybraný ze skupiny zahrnující hliník a hořčík ve formě vybrané ze skupiny zahrnující prášek a pastu, a to v množství 0,01 až 2,0 % hmotn. celkového množství zeolitové pěny.
- 10 5. Způsob výroby podle některého z nároků 1 až 4, **vyznačující se tím**, že se zeolitová pěna po sušení upravuje alespoň jedním způsobem vybraným ze skupiny zahrnující žihání, loužení, desilikanizaci, iontovou výměnu, impregnaci a srážení.
- 15 6. Způsob výroby podle nároku 5, **vyznačující se tím**, že loužení se provádí nejprve kyselinou o koncentraci do 0,1M a pak kyselinou o koncentraci 2M až 4M.
7. Způsob výroby podle nároku 6, **vyznačující se tím**, že loužením kyselinou provádí při teplotě 50 až 90 °C.
- 20 8. Použití zeolitové pěny, vyrobené způsobem podle nároků 1 až 7, pro přípravu povlaků a vrstev mikro-, mezo- a makroporézních materiálů vybraných ze skupiny zahrnující zeolity,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ , hlinitokřemičitany, hydroxidy, směsné oxidy, směsné hydroxidy a materiály na bázi uhlíku.