

**dr inż. Izabela Kłapiszewska**  
**dr hab. inż. Agnieszka Śłosarczyk, prof. PP**  
**dr hab. inż. Łukasz Kłapiszewski, prof. PP**  
Politechnika Poznańska

## **Zastosowanie cieczy jonowych jako funkcjonalnych domieszek do kompozytów cementowych**

Application of ionic liquids as functional admixtures for cement composites

### **Streszczenie**

Tendencja nanomateriałów do agregacji i aglomeracji w matrycy cementowej sprawia, że bez odpowiedniego ich zmodyfikowania lub wprowadzenia czynnika wspomagającego (np. plastyfikatora) trudno jest uzyskać ich równomierne rozmieszczenie, przyczyniające się do jednakowych właściwości w całej objętości materiału. Poszukiwanie efektywnych, tanich i przede wszystkim przyjaznych środowisku rozwiązań, stanowi ważny element rozwoju sektora materiałów budowlanych. W ostatnich latach w różnych gałęziach przemysłu wzrosło zainteresowanie związkami jonowymi. Mimo ich wysokiego potencjału, w budownictwie zastosowano je dotychczas jako impregnaty do drewna czy stali. W prezentowanej pracy zaproponowano dwa związki jonowe, różnego pochodzenia, w które wbudowano tlenek cynku, w roli funkcjonalnych domieszek do zapraw cementowych. Ideą przeprowadzonych badań było (i) zachowanie lub poprawa właściwości mechanicznych oraz plastyczności, (ii) przeciwdziałanie opóźniającemu wiązanie działaniu ZnO oraz jego tendencji do agregacji i aglomeracji, jak również (iii) nadanie domieszkowanej zaprawie cementowej właściwości przeciwdrobnoustrojowych. W ramach podjętych prac wytworzono kompozyty cementowe domieszkowane nowymi związkami jonowymi zawierającymi ZnO, a następnie scharakteryzowano je zarówno w formie świeżej, jak i dojrzałej zaprawy. Dokonano także oceny początków czasu wiązania, plastyczności, ciepła hydratacji oraz wytrzymałości mechanicznej. Finalny etap badań stanowiła ocena czystości mikrobiologicznej dojrzałych kompozytów cementowych.

### **Abstract**

The tendency of nanomaterials to aggregate and agglomerate within the cement matrix poses a challenge to their uniform dispersion, which is essential for achieving consistent properties throughout the material. Without appropriate modification or the addition of dispersing agents (e.g., plasticizers), it is difficult to ensure homogeneous distribution. The pursuit of effective, low-cost, and environmentally friendly solutions remains a key focus in the development of modern construction materials.

In recent years, there has been growing interest across various industries in the use of ionic compounds. Despite their considerable potential, their application in construction has so far been largely limited to roles such as preservatives for wood and steel. This study proposes two ionic compounds of different origins, each incorporating zinc oxide (ZnO), as functional admixtures for cement mortars. The primary goals of the research were to: (i) maintain or enhance the mechanical properties and workability of the mortar; (ii) mitigate the setting delay and agglomeration tendency associated with ZnO; and (iii) impart antimicrobial properties to the admixed cement mortar. Cement composites incorporating the novel ZnO-containing ionic compounds were synthesized and subsequently characterized in both their fresh and hardened states. The investigation included assessment of initial setting times, workability, heat of hydration, and mechanical strength. The final phase of the study involved evaluating the microbiological cleanliness of the hardened cement composites.

## Wprowadzenie

W ostatnich latach obserwuje się rosnące oczekiwania wobec trwałości oraz jakości materiałów stosowanych w budownictwie, co skłania branżę do poszukiwania innowacyjnych rozwiązań technologicznych. Szczególne zainteresowanie budzi nanotechnologia, która coraz częściej znajduje zastosowanie w modyfikacji właściwości kompozytów cementowych. Najpowszechniej stosowaną metodą jest zmiana ich mikrostruktury poprzez wprowadzanie dodatków w skali nano- i mikrometrycznej. Pomimo dynamicznego rozwoju tego obszaru, kluczowym zagadnieniem pozostaje opracowanie skutecznych metod syntezy oraz implementacji tych dodatków do struktury kompozytu. To właśnie precyzyjne zaprojektowanie procesu ich wprowadzania ma decydujące znaczenie dla uzyskania pożądanych efektów i stanowi jedno z głównych wyzwań dla współczesnych badaczy.

Zastosowanie nanocząstek przyczynia się do intensyfikacji procesu hydratacji cementu, w szczególności do szybszego formowania żelu C-S-H, a także umożliwia wypełnienie mikroporów i szczelin w strukturze kompozytu cementowego [1]. Kompozyty wzbogacone o nanomateriały zyskują dodatkowe właściwości, takie jak zdolności fotokatalityczne czy antybakteryjne [1-5]. Co więcej, mogą być one wykorzystywane w procesach degradacji barwników oraz w działaniach mających na celu redukcję zanieczyszczeń środowiskowych, takich jak eliminacja  $\text{NO}_x$  z powietrza czy szkodliwych związków z wody [6-10]. Nanomateriały te mogą być bezpośrednio wprowadzane do matrycy cementowej bez potrzeby wcześniejszej modyfikacji ich powierzchni, pod warunkiem zachowania wymaganych parametrów wytrzymałościowych [1]. Jednym z głównych wyzwań związanych z ich stosowaniem pozostaje jednak efektywna dyspersja w mieszance cementowej. Zwykle nanododatki są dozowane w postaci wodnych zawiesin do suchych składników, jednak ze względu na siły van der Waalsa często dochodzi do ich aglomeracji, co utrudnia równomierne rozmieszczenie cząstek w kompozycie. Może to prowadzić do powstawania lokalnych

osłabień i wzrostu porowatości, co z kolei negatywnie wpływa na właściwości mechaniczne materiału. Z tego względu kontrola i optymalizacja procesu dyspersji nanocząstek w matrycy cementowej pozostaje jednym z kluczowych obszarów badań w tej dziedzinie [11,12].

Nierównomierne rozmieszczenie nanocząstek, wynikające z ich aglomeracji, skutkuje obniżeniem ich reaktywności, powstawaniem lokalnych osłabień w strukturze, a w konsekwencji – trudnościami w uzyskaniu kompozytu o wysokiej wytrzymałości mechanicznej [13]. Oprócz działania sił van der Waalsa, które sprzyjają procesom agregacji i aglomeracji, istotne znaczenie mają również przemiany chemiczne zachodzące podczas hydratacji cementu oraz obecność jonów w środowisku reakcyjnym. W czasie hydratacji zmieniają się stężenia różnych jonów, takich jak:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ , jonów krzemianowych, siarczanowych oraz  $\text{OH}^-$ . W początkowych godzinach reakcji hydratacyjnych (do ok. 6 h) poziomy jonów  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  i  $\text{OH}^-$  są względnie stabilne, jednak między 6. a 24. godziną obserwuje się spadek stężeń jonów wapniowych i siarczanowych oraz jednoczesny wzrost zawartości jonów hydroksylowych, glinowych i krzemianowych. Przebieg tych zmian może być modyfikowany przez obecność dodatków, takich jak superplastyfikatory, które wpływają m.in. na podniesienie poziomu jonów  $\text{Na}^+$  i  $\text{OH}^-$ . Choć trudne jest jednoznaczne określenie wpływu tych jonów na wzajemne interakcje składników mieszaniny, istnieją przesłanki, że zwłaszcza jony wapniowe w obecności krzemionki mogą przyczyniać się do intensyfikacji procesu agregacji, a w konsekwencji aglomeracji nanocząstek. Dodatkowo, zmiany pH mają znaczący wpływ na stabilność układu – wzrost pH prowadzi do obniżenia potencjału elektrokinetycznego cząstek, co sprzyja ich ponownej aglomeracji wskutek ułatwionych interakcji między nimi [11, 14-17].

W celu efektywnego wprowadzenia nanocząstek do matrycy cementowej, naukowcy stosują różnorodne strategie, które mają na celu poprawę dyspersji i ograniczenie aglomeracji. Do najczęściej wykorzystywanych metod należą: (i) bezpośrednie dodanie nanocząstek w formie proszku, (ii) ich uprzednia dyspersja w wodzie przy użyciu ultradźwięków – z zastosowaniem lub bez chemicznych środków dyspergujących, (iii) użycie gotowych zawiesin nanomateriałów w środowisku wodnym, (iv) wprowadzenie surfaktantów ułatwiających rozproszenie cząstek, (v) chemiczna modyfikacja powierzchni nanocząstek w celu zwiększenia ich kompatybilności z matrycą cementową, (vi) tworzenie materiałów hybrydowych, opartych na synergii różnych prekursorów, (vii) synteza struktur typu *core-shell* – np. osadzanie nano- $\text{SiO}_2$  na powierzchni nano- $\text{TiO}_2$  w celu otrzymania  $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ , co zapobiega aglomeracji cząstek tytanu, (viii) zastosowanie technologii wzrostu *in situ*, umożliwiającej uzyskanie jednorodnego rozproszenia nanocząstek w kompozycie, oraz (ix) wspólne mielenie cementu portlandzkiego z dodatkiem tlenku grafenu i gipsu w młynie planetarnym, co pozwala na integrację nanomateriałów już na etapie przygotowania spoiwa [18-20].

Pomimo dostępności wielu metod mających na celu ograniczenie zjawisk agregacji i aglomeracji nanocząstek, każda z nich wiąże się z określonymi wadami i ograniczeniami technologicznymi. Na przykład proces mielenia, choć stosunkowo prosty, cechuje się niską wydajnością, jest czasochłonny i wymaga znacznych nakładów energetycznych. Metody mieszania – zarówno magnetyczne, jak i mechaniczne – zapewniają dyspersję jedynie w czasie ich trwania; po zakończeniu mieszania cząstki wykazują tendencję do ponownego łączenia się w większe struktury.

Homogenizacja prowadzona z dużą prędkością przynosi dobre rezultaty głównie w przypadku nanomateriałów o strukturze warstwowej, takich jak tlenek grafenu, jednak jej skuteczność maleje w przypadku innych typów nanocząstek. Z kolei homogenizacja wysokociśnieniowa, choć efektywna, jest kosztowna i wiąże się z ryzykiem nadmiernego wzrostu temperatury, co może negatywnie wpłynąć na właściwości materiału. Również metoda ultradźwiękowa, często stosowana do rozbijania aglomeratów, może prowadzić do niepożądanego zmiany struktury nanocząstek właśnie wskutek podgrzania próbki [11].

W przypadku sektora budownictwa, ciecze jonowe stosowane są dotychczas w dość ograniczonym zakresie. Ciecze jonowe (z ang. *ionic liquids*, ILs) stanowią szczególny typ stopionych soli, które charakteryzują się temperaturą topnienia poniżej 100°C. Wyróżniają się one unikalnymi właściwościami fizykochemicznymi, takimi jak: niska lotność, wysoka przewodność elektryczna, znaczna stabilność chemiczna, dobra rozpuszczalność w związkach organicznych i nieorganicznych, a także niska toksyczność [21-23]. Dzięki tym cechom znajdują szerokie zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu – wykorzystywane są m.in. jako: rozpuszczalniki [24], składniki smarów i dodatków [24, 25], w czujnikach [25], magazynowaniu energii [26], jako środki antystatyczne [24] oraz w wielu innych obszarach, w tym również w inżynierii lądowej [27-29]. Ze względu na możliwość projektowania ich struktury, ciecze jonowe na bazie imidazolu są intensywnie badane jako inhibitory korozji [30]. Najczęściej wykorzystywane są jako „zielone” inhibitory korozji dla stali niskowęglowej w środowiskach kwaśnych [22, 30, 31] oraz w obecności chlorków [32]. Różnorodność form i zastosowań cieczy jonowych stwarza potencjał do opracowania zrównoważonych dodatków do kompozytów cementowych.

Inną interesującą grupą są rozpuszczalniki głęboko eutektyczne (z ang. *deep eutectic solvents*, DES), które stanowią nową klasę mieszanin charakteryzujących się znacznie obniżoną temperaturą topnienia względem ich pojedynczych składników. Wykazują one właściwości zbliżone do cieczy jonowych, a jednocześnie mogą stanowić tanią i funkcjonalną alternatywę dla modyfikatorów właściwości cementowych. DES-y uznawane są za ekologiczne i zrównoważone rozpuszczalniki, cechujące się wysoką stabilnością w obecności wody, dobrą biodegradowalnością oraz niską toksycznością [33-35]. Znalazły zastosowanie w badaniach nad elektroosadzaniem, kosmetyką, przetwarzaniem biomasy, procesami ekstrakcji i separacji, syntezą chemiczną, wychwytywaniem CO<sub>2</sub> oraz biokatalizą [36-38]. Niektóre mieszaniny DES wykazują również działanie biobójcze i hamujące wzrost bakterii, szczególnie Gram-dodatnich [33-35].

Właściwości przeciwdrobnoustrojowe DES zależą od różnych czynników, m.in.: (i) składu mieszaniny oraz (ii) delokalizacji ładunków zachodzącej w trakcie ich tworzenia. Jednym z najczęściej stosowanych składników DES-ów jest chlorek choline (ChCl), który posiada zdolność delokalizacji kationu. Dzięki temu możliwa jest jego interakcja z ujemnie naładowanymi grupami na powierzchni błon komórkowych, co prowadzi do ich deformacji i pęknięcia [39].

Biorąc pod uwagę wyzwania związane z efektywnym wprowadzaniem nanodomieszek do kompozytów cementowych oraz wysoki potencjał związków jonowych, w ramach niniejszych badań zaproponowano zastosowanie zarówno cieczy jonowej, jak i rozpuszczalnika głęboko eutektycznego w roli nośnika tlenu cynku. W tym celu do kompozytów cementowych wprowadzono: (i) ciecz jonową – triflan tris(1-metyloimidazolu)cynku ([Hmim][OTf])<sub>3</sub>Zn oraz (ii) rozpuszczalnik głęboko eutektyczny,

w którego strukturę wprowadzono tlenek cynku. Domieszki te dodano w ilościach odpowiadających 0,125; 0,25 oraz 0,50% wag. w stosunku do masy cementu. Związki jonowe zawierające tlenek cynku zostały zaprojektowane jako skuteczne dyspersanty, mające na celu zapobieganie ponownej agregacji lub aglomeracji cząstek ZnO po ich wprowadzeniu do matrycy cementowej. Ocenie poddano efektywność zastosowanych związków jonowych oraz ich wpływ na podstawowe właściwości kompozytów cementowych, takie jak: ciepło hydratacji, czas wiązania, plastyczność mieszanki, wytrzymałość mechaniczną, mikrostrukturę, a także czystość mikrobiologiczną otrzymanych próbek.

## Zastosowane materiały i metodyka badań

W ramach prezentowanych badań wykorzystano dwa związki jonowe, które wprowadzono w roli domieszek do kompozytów cementowych pozwalających na otrzymanie właściwości przeciwdrobnoustrojowych wytworzonych materiałów. Do zastosowanych związków jonowych należą: (i) triflan tris(1-metyloimidazolu)cynku (IL) otrzymany z połączenia 1-metyloimidazolu, kwasu trifluorometanosulfonowego oraz tlenku cynku(II) oraz (ii) rozpuszczalnik głęboko eutektyczny otrzymany z chlorku choline, mocznika oraz tlenku cynku (DES). W obu analizowanych przypadkach tlenek cynku został wbudowany w strukturę związku. Wytworzone związki jonowe scharakteryzowano, oceniając ich właściwości przeciwdrobnoustrojowe względem wybranego szczepu bakterii Gram dodatniej, Gram ujemnej i grzyba, a następnie zastosowano w roli domieszek do kompozytów cementowych.

Do wytworzenia kompozytów cementowych wykorzystano cement portlandzki CEM I 42,5R (Górażdże Heidelberg Materials, Górażdże, Polska), normowy piasek kwarcowy o średnicy ziarn  $< 2$  mm (Kwarcmix, Tomaszów Mazowiecki, Polska) oraz wodę destylowaną. Wytworzone domieszki IL oraz DES wprowadzono do kompozytu cementowego w ilościach 0, 0,125, 0,25 oraz 0,50% wag. Mieszanie przebiegało normowo, zgodnie z PN-EN 196-1. W przypadku kompozytów zawierających badane związki jonowe, zastosowanie wody było poprzedzone wytworzeniem wodnej dyspersji odpowiedniej ilości danego związku jonowego w wodzie zarobowej, a następnie umieszczenie w misie mieszarki i kontynuowanie normowego procesu otrzymywania kompozytów cementowych. Po zakończonym mieszaniu świeżą zaprawę umieszczono w dwóch warstwach w formie, w celu uformowania beleczek o wymiarach 40 x 40 x 160 mm, każdą z warstw zagęszczając 60 uderzeniami wstrząsarki. Po 24 h próbki rozformowano i umieszczono w wodzie aż do momentu przeprowadzenia badania wytrzymałości mechanicznej.

Badaniom poddano także świeże zaczyny oraz zaprawy cementowe. Badanie początku czasu wiązania przeprowadzono na zaczynach cementowych zgodnie z PN-EN 196-3 aparatem Vicata, natomiast badanie wielkości rozptywu świeżych zapraw cementowych przeprowadzono na stoliku rozptywu w teście zgodnym z PN-EN 1015. Wyniki ciepła hydratacji uzyskano po przeprowadzeniu testu metodą semiadiabatyczną, zgodną z PN-EN 196-9. Ocenę parametrów wytrzymałości mechanicznej wytworzonych kompozytów wykonano po 3, 7 oraz 28 dniach dojrzewania. Badane beleczki cementowe zostały w pierwszym etapie poddane badaniu wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu, a następnie wytrzymałości na ściskanie. W przypadku próbek po 28 dniach dojrzewania, jedna połowa beleczki pozostała nie zniszczona, aby jej wycięte fragmenty poddać badaniu czystości mikrobiologicznej metodą kontaktową oraz metodą pomiaru gęstości optycznej OD<sub>600</sub>,

które szczegółowo zostały omówione w naszej wcześniejszej pracy [40]. Ocenę mikrostruktury wykonano na próbce kompozytu cementowego po badaniu wytrzymałości mechanicznej po 28 dniach dojrzewania z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego SEM VEGA3, firmy Tescan (Brno, Czechy).

## Wyniki badań

W pierwszym etapie zastosowane domieszki jonowe poddano badaniom właściwości przeciwdrobnoustrojowych względem bakterii Gram dodatniej *Staphylococcus aureus*, Gram ujemnej *Pseudomonas aeruginosa* oraz drożdżaka *Candida albicans*, dla których określono minimalne stężenie hamujące (MIC) oraz minimalne stężenie bakteriobójcze (MBC), co zestawiono w Tabeli 1. Na podstawie zaprezentowanych wyników badań wnioskowano, że próbka IL charakteryzuje się korzystniejszymi właściwościami przeciwdrobnoustrojowymi osiągając niższe wartości zarówno MIC, jak MBC, w porównaniu do próbki DES.

Tabela 1. Właściwości przeciwdrobnoustrojowe analizowanych związków jonowych przed wprowadzeniem ich do kompozytu cementowego

| Substancja badana | <i>S. aureus</i><br>(bakteria G+) |      | <i>P. aeruginosa</i><br>(bakteria G-) |      | <i>C. albicans</i><br>(drożdżak) |      |
|-------------------|-----------------------------------|------|---------------------------------------|------|----------------------------------|------|
|                   | MIC                               | MBC  | MIC                                   | MBC  | MIC                              | MFC  |
| IL                | 1,56                              | 6,25 | 3,13                                  | 6,25 | 3,13                             | 6,26 |
| DES               | 12,5                              | 200  | 25                                    | 100  | 50                               | 200  |

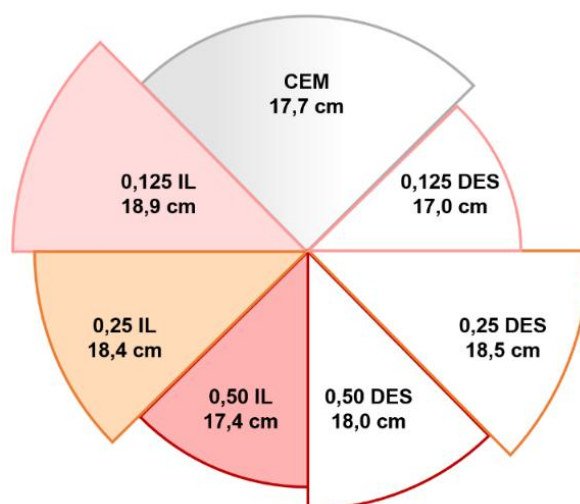
\* stężenia wyrażone w mg/mL

Ocenę skuteczności działania oraz kompatybilności dla zaproponowanych domieszek jonowych rozpoczęto badaniem początku czasu wiązania dla świeżych zaczynów cementowych, których wyniki zestawiono w Tabeli 2. Próbkę odniesienia stanowi kompozyt bez domieszki, dla którego początek czasu wiązania wynosi 175 minut. Domieszka IL wydłużyła nieco okres procesu hydratacji zaczynu o 85 min w przypadku zastosowania 0,125% wag. domieszki, o 65 min po wprowadzeniu 0,25% wag. IL oraz o 55 min dla zaczynu zawierającego 0,50% wag. materiału jonowego. W przypadku zaczynu zawierającego domieszki rozpuszczalnika głęboko eutektycznego można zaobserwować zupełnie odmienne działanie materiału. Wprowadzenie 0,125% wag. DES nie wpłynęło znacząco na początek czasu wiązania, a zwiększenie ilości domieszki do 0,25% wag. skróciło ten czas o ok. 25 min. Dodatkowe zwiększenie ilości DES wprowadzonej do zaczynu skróciło początek czasu wiązania o ok. 35 min, w porównaniu z zaczynem referencyjnym.

Tabela 2. Zestawienie początków czasu wiązania oznaczonych metodą Vicata dla zaczynów cementowych bez oraz z odpowiednią domieszką związku jonowego

| Próbka      | IL                            | DES |
|-------------|-------------------------------|-----|
|             | Początek czasu wiązania [min] |     |
| CEM I       | 175                           | 175 |
| 0,125% wag. | 260                           | 170 |
| 0,25% wag.  | 240                           | 150 |
| 0,50% wag.  | 230                           | 140 |

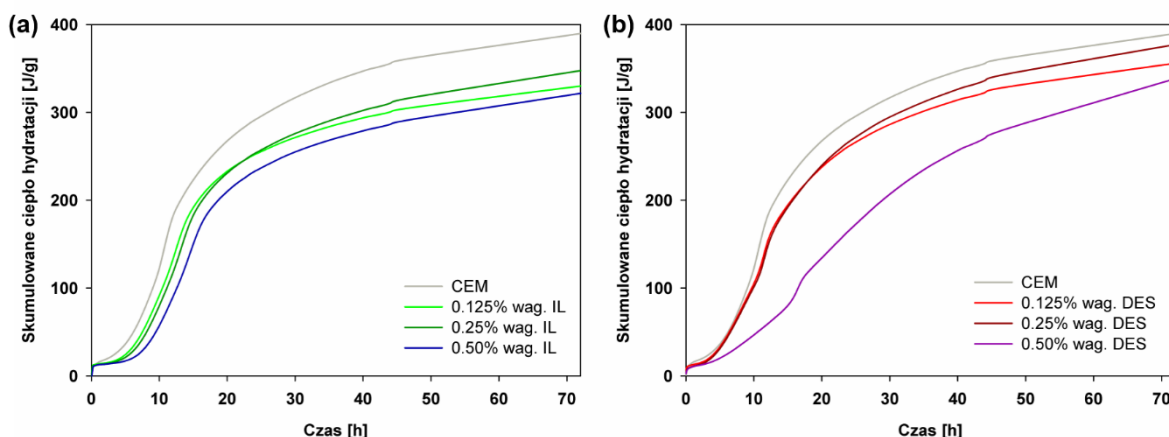
W kolejnym etapie badaniom poddano zaprawy cementowe, oceniając m.in. ich plastyczność za pomocą testu wielkości rozptywu, którego wyniki zestawiono na Rys. 1. Próbką zaprawy referencyjnej osiągnęła rozptyw o średnicy 17,7 cm. W przypadku zapraw zawierających domieszkę IL, największy rozptyw otrzymano dla kompozytu zawierającego 0,125% wag. domieszki, który wyniósł 18,9 cm, co stanowi wzrost plastyczności o ok. 7%. Wraz ze wzrostem zawartości domieszki uzyskane średnice rozptywu malały osiągając wielkości 18,4 cm oraz 17,4 cm dla kompozytów domieszkowanych, odpowiednio, 0,25% wag. oraz 0,50% wag. IL. Zastosowanie domieszki DES pozwoliło osiągnąć nieznacznie niższe wyniki wielkości rozptywów w odniesieniu do kompozytów z IL, aczkolwiek korzystne w odniesieniu do kompozytu referencyjnego. Wyłącznie 0,125% wag. DES zmniejszyło średnicę rozptywu o 0,7 cm. Najkorzystniejszy wynik osiągnęła próbka zawierająca 0,25% wag. DES zwiększając rozptyw o ok. 5%.



Rys. 1. Zestawienie wielkości rozptywów świeżej zaprawy bez oraz z odpowiednią domieszką związku jonowego

Przeprowadzone badanie ciepła hydratacji metodą semiadiabatyczną pozwoliło na zarejestrowanie wydzielanego skumulowanego ciepła hydratacji, co graficznie przedstawiono dla analizowanych domieszek na Rys. 2. Zarejestrowane wyniki dla obu analizowanych związków jonowych dowiodły obniżenia wydzielanego ciepła hydratacji badanych zapraw cementowych niezależnie od zastosowanej ilości domieszki w odniesieniu do kompozytu referencyjnego. Z uwagi jednak na zastosowany cement, kompozyty te wciąż znajdują się w obszarze materiałów o standardowym cieple hydratacji.

W Tabeli 3 zamieszczono zestawienie średnich wyników gęstości, wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu oraz wytrzymałości na ściskanie po 3, 7 oraz 28 dniach dojrzewania dla wszystkich analizowanych kompozytów cementowych. Analizując wyniki średnich gęstości, próbka referencyjna charakteryzuje się gęstością na poziomie 2,30 g/cm<sup>3</sup>. Wyniki uzyskane dla domieszki IL oraz DES wykazują niewielkie różnice w odniesieniu do próbki referencyjnej osiągając nieznacznie niższe (IL) lub wyższe (DES) wartości.



Rys. 2. Krzywe prezentujące wyniki skumulowanego ciepła hydratacji oznaczonego metodą semiadiabatyczną dla kompozytów cementowych zawierających domieszkę (a) IL oraz (b) DES

Kolejnym, ważnym badaniem przeprowadzonym dla analizowanych kompozytów cementowych była ocena ich właściwości mechanicznych. Analizując wyniki średniej wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu dla próbki referencyjnej osiągnięto rezultaty wynoszące 6,6 MPa po 3 dniach dojrzewania, 7,8 MPa po 7 dniach, natomiast 28-dniowa wytrzymałość wyniosła 9,2 MPa. Biorąc pod uwagę wyniki badań otrzymane dla kompozytów cementowych zawierających domieszkę IL zaobserwowano, że najkorzystniejsze parametry średniej wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu osiągnęła próbka zawierająca 0,25% wag. domieszki, o czym świadczą uzyskane kolejno po 3, 7 oraz 28 dniach wyniki na poziomie 6,7 MPa, 8,6 MPa oraz 9,6 MPa. W przypadku analizy wyników dla kompozytów zawierających drugi z badanych związków zaobserwowano, że niezależnie od ilości wprowadzonej domieszki DES, zarówno po 3, 7 jak i 28 dniach dojrzewania wyniki badań są bardzo zbliżone do siebie. Kompozyty zbadane po 28 dniach osiągnęły nieznacznie wyższe wyniki średniej wytrzymałości na rozciąganie przy zginaniu osiągając 9,4 MPa (kompozyt zawierający 0,25% wag. DES) oraz 9,5 MPa (0,125 oraz 0,50% wag.). Nieodłącznym elementem oceny właściwości mechanicznych kompozytów cementowych jest określenie średniej wytrzymałości na ściskanie. W tym teście, badana próbka kompozytu referencyjnego osiągnęła wynik 32,1 MPa po 3 dniach dojrzewania. Ze wszystkich analizowanych układów wyłącznie próbka zawierająca 0,50% wag. domieszki IL osiągnęła wynik niższy, wynoszący 28,5 MPa. Z kolei kompozyt zawierający 0,25% wag. DES osiągnął wynik najwyższy wynoszący 39,2 MPa. W przypadku rezultatów otrzymanych dla badanych próbek kompozytów po 7 dniach sezonowania to właśnie próbka referencyjna osiągnęła najniższy wynik, wynoszący 46,9 MPa, a najwyższy uzyskany wynik zarejestrowano dla kompozytu domieszkowanego 0,50% wag. IL (50,8 MPa). Finalny etap badań właściwości mechanicznych stanowiła ocena średniej wytrzymałości na ściskanie po 28 dniach. Ponownie próbkę o najniższej średniej wytrzymałości stanowi próbka referencyjna z wynikiem 61,1 MPa. W przypadku kompozytów domieszkowanych związkami jonowymi, w obu przypadkach najkorzystniejsze wyniki osiągnięto dla 0,25% wag.

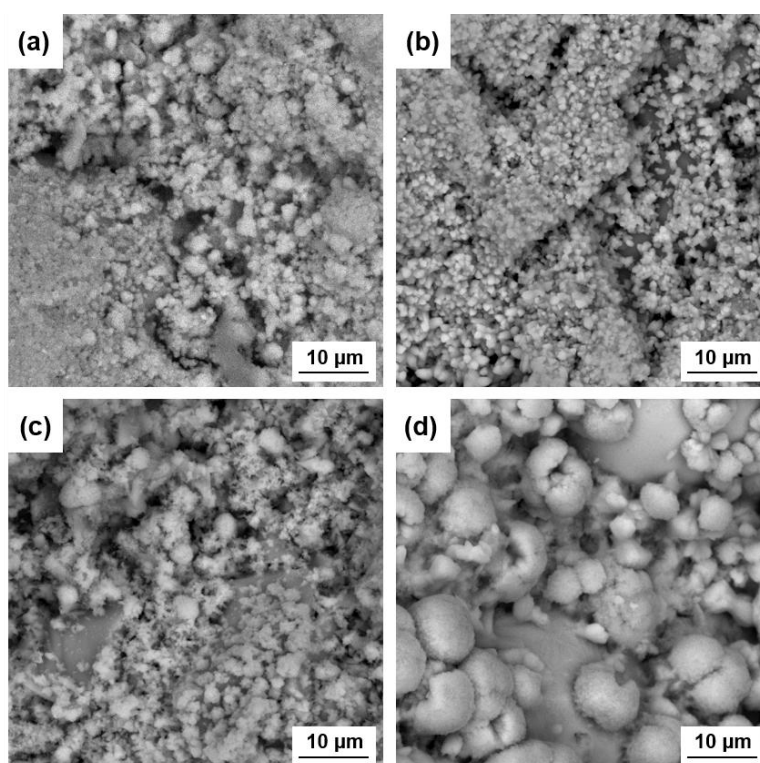
domieszki. Średnia wytrzymałość na ściskanie próbki zawierającej domieszkę IL wyniosła 65,9 MPa, natomiast dla próbki domieszkowanej DES 64,8 MPa.

Tabela 3. Zestawienie wartości gęstości oraz parametrów wytrzymałości mechanicznej badanych kompozytów cementowych po 3, 7 oraz 28 dniach dojrzewania

| Ilość i rodzaj domieszki [% wag.] |       | Gęstość [g/cm <sup>3</sup> ] |       |        | Średnia wytrzymałość na rozciąganie przy zginaniu [MPa] |         |         | Średnia wytrzymałość na ściskanie [MPa] |          |          |
|-----------------------------------|-------|------------------------------|-------|--------|---------------------------------------------------------|---------|---------|-----------------------------------------|----------|----------|
|                                   |       | 3 dni                        | 7 dni | 28 dni | 3 dni                                                   | 7 dni   | 28 dni  | 3 dni                                   | 7 dni    | 28 dni   |
| CEM I                             | 0     | 2,31                         | 2,27  | 2,32   | 6,6±0,5                                                 | 7,8±0,4 | 9,2±0,3 | 32,1±2,1                                | 46,9±1,3 | 61,1±8,2 |
|                                   | 0,125 | 2,28                         | 2,30  | 2,27   | 6,4±0,4                                                 | 8,1±0,5 | 9,4±0,5 | 33,3±5,2                                | 48,3±2,9 | 63,5±9,4 |
|                                   | 0,25  | 2,25                         | 2,29  | 2,24   | 6,7±0,3                                                 | 8,6±0,3 | 9,6±0,4 | 34,3±4,6                                | 50,0±0,8 | 65,9±5,9 |
| IL                                | 0,50  | 2,26                         | 2,27  | 2,24   | 6,3±0,3                                                 | 7,9±0,7 | 8,9±0,3 | 28,5±5,2                                | 50,8±1,4 | 61,5±6,1 |
|                                   | 0,125 | 2,30                         | 2,34  | 2,35   | 6,6±0,2                                                 | 7,6±0,4 | 9,5±0,2 | 38,5±0,5                                | 50,3±1,2 | 64,2±2,0 |
|                                   | 0,25  | 2,29                         | 2,34  | 2,35   | 6,7±0,3                                                 | 7,8±0,3 | 9,4±0,6 | 39,2±1,0                                | 50,3±1,0 | 64,8±1,6 |
| DES                               | 0,50  | 2,32                         | 2,34  | 2,34   | 6,7±0,4                                                 | 7,6±0,4 | 9,5±0,4 | 38,3±1,1                                | 50,2±1,4 | 64,6±1,8 |
|                                   | 0,125 | 2,30                         | 2,34  | 2,35   | 6,6±0,2                                                 | 7,6±0,4 | 9,5±0,2 | 38,5±0,5                                | 50,3±1,2 | 64,2±2,0 |
|                                   | 0,25  | 2,29                         | 2,34  | 2,35   | 6,7±0,3                                                 | 7,8±0,3 | 9,4±0,6 | 39,2±1,0                                | 50,3±1,0 | 64,8±1,6 |

Dodatkowym elementem przeprowadzonych badań była ocena mikrostruktury wytworzonych kompozytów cementowych. Przykładowe zestawienie dla próbki referencyjnej oraz kompozytów domieszkowanych IL zestawiono na Rys. 3. Zarówno na prezentowanych zdjęciach na rysunku 3b-d, jak i nieprezentowanych dla

kompozytów domieszkowanych DES, obserwowane zachowanie domieszek jest bardzo podobne. Struktura kompozytów domieszkowanych związkami jonowymi jest jednorodna, zagęszczona, pozbawiona pęcherzy powietrza czy pęknięć. Obecność ZnO w strukturze związku jonowego w matrycy cementowej działa podobnie jak sama obecność tlenku cynku – jako centrum aktywnego, w których efektywniej zachodzą procesy hydratacji, zagęszczając strukturę zaprawy cementowej [1].



Rys. 3. Obrazy mikrostruktury kompozytów cementowych: (a) bez oraz zawierające domieszkę IL w ilości (b) 0,125% wag., (c) 0,25% wag. oraz (d) 0,50% wag.

Finalny etap badań nad kompozytami cementowymi stanowiła ocena czystości mikrobiologicznej przeprowadzona dwiema metodami – metodą kontaktową oraz metodą pomiaru gęstości optycznej  $OD_{600}$  po 24 h ekspozycji próbek, których wyniki zestawiono w Tabeli 4. Obserwacje uzyskane metodą kontaktową dowiodły bardzo wysokiej czystości próbek domieszkowanych związkami jonowymi. Wszystkie analizowane kompozyty zawierające DES, niezależnie od wprowadzonego stężenia domieszki, charakteryzują się brakiem obecności mikroorganizmów. W przypadku zapraw zawierających IL kompozyty zawierające 0,25 oraz 0,50% wag. wykazują bardzo wysoką czystość. W przypadku kompozytu 0,125% wag. IL jedna z trzech badanych próbek wykazała obecność drobnoustrojów, jednak w porównaniu do kompozytu referencyjnego, dla którego wykazano obecność mikroorganizmów we wszystkich wykonanych powtórzeniach, już niewielka ilość domieszki wpłynęła pozytywnie na zachowanie czystości mikrobiologicznej.

Wyniki badań uzyskane z pomiaru gęstości optycznej  $OD_{600}$  potwierdziły zależności zaobserwowane badaniem metodą kontaktową. Kompozyt referencyjny uzyskał średnią pomiaru na poziomie 0,815, co stanowi najwyższy z wyznaczonych wyników badań. W przypadku kompozytów domieszkowanych IL najkorzystniejszy

wynik wynoszący 0,196 osiągnęła próbka z 0,25% wag. IL. Z kolei analizując wyniki otrzymane dla kompozytów zawierających DES, najniższy wynik, 0,088, wyznaczono dla kompozytu zawierającego 0,25% wag. domieszki. Porównując wartości  $OD_{600}$  dla obu badanych związków jonowych, kompozyt zawierający DES charakteryzuje się niższymi wartościami parametru  $OD_{600}$ , a w konsekwencji większą czystością mikrobiologiczną oraz skuteczniejszym hamowaniem rozwoju drobnoustrojów.

Tabela 4. Zestawienie czystości mikrobiologicznej kompozytów cementowych prezentowane dwiema metodami – kontaktową (oznaczenia + oraz -) oraz metodą pomiaru gęstości optycznej  $OD_{600}$  po 24 h prowadzonej obserwacji

| Rodzaj próbki      | po 24h      |    |     |                   |
|--------------------|-------------|----|-----|-------------------|
|                    | powtórzenie |    |     | $OD_{600}$        |
|                    | I           | II | III | $\bar{S}r \pm SD$ |
| <i>Próba ślepa</i> |             |    |     | 0,085 ± 0,001     |
| CEM I              | +           | +  | +   | 0,815 ± 0,080     |
| 0,125% wag. IL     | +           | -  | -   | 0,352 ± 0,090     |
| 0,25% wag. IL      | -           | -  | -   | 0,196 ± 0,040     |
| 0,50% wag. IL      | -           | -  | -   | 0,205 ± 0,050     |
| 0,125% wag. DES    | -           | -  | -   | 0,095 ± 0,009     |
| 0,25% wag. DES     | -           | -  | -   | 0,088 ± 0,002     |
| 0,50% wag. DES     | -           | -  | -   | 0,109 ± 0,006     |

- czyste; + porośnięte

## Dyskusja

Analizując doniesienia literaturowe dotyczące domieszki tlenku cynku lub materiałów zawierających tlenek cynku w zakresie czasu wiązania kompozytów cementowych domieszkowanych ZnO badacze są zgodni – domieszka tlenku cynku związana jest z opóźniającym wiązaniem spoiwa cementowego [40]. Zaletą przedstawionych rozwiązań jest zniwelowanie znacznie opóźniającego wiązanie działania ZnO, do poziomu krótszego (kompozyty zawierające DES) lub nieznacznie dłuższego (kompozyty zawierające IL), w odniesieniu do próbki referencyjnej. Podobnie korzystny rezultat uzyskano w badaniach nad materiałami hybrydowymi ZnO-lignina gdzie w połączeniu z ligniną, efekt opóźniający ZnO nie był tak znaczący, jak w przypadku czystego tlenku [41]. W przypadku badań dotyczących wielkości rozplywu, domieszka tlenku cynku nie wpływa znacząco, lub powoduje obniżenie plastyczności świeżej zaprawy [40]. Podobnie i w tym przypadku, połączenie tlenku cynku z ligniną daje pozytywny efekt, zwiększający plastyczność kompozytu cementowego [41] tak, jak ma to miejsce w przypadku analizowanych domieszek jonowych. Analizując aspekt ciepła hydratacji zaobserwowano, że domieszka tlenku cynku wpływa na nieznaczny wzrost wydzielanego ciepła podczas wiązania zaprawy [41], podczas gdy badane domieszki jonowe zarówno IL, jak i DES już w niewielkich ilościach wpływają na obniżenie efektu cieplnego zachodzącej reakcji. Kluczowym aspektem w badaniach nad kompozytami cementowymi jest ocena wpływu domieszki na właściwości mechaniczne. W przypadku kompozytów domieszkowanych ZnO, średnia wytrzymałość na ściskanie wynosi ok 65 MPa [40,41], co stanowi wynik porównywalny z prezentowanymi w niniejszym rozdziale dla 0.25% wag. domieszki zarówno IL, jak i DES. Finalny aspekt stanowi ocena czystości mikrobiologicznej domieszkowanych

kompozytów. ZnO znane jest ze swoich właściwości przeciwdrobnoustrojowych [40,41] i podobnie jak sama domieszka ZnO tak i związki jonowe zawierające wbudowane ZnO charakteryzują się zadowalającymi właściwościami hamującymi rozwój drobnoustrojów.

## Wnioski

W ramach prezentowanego rozdziału zastosowano dwa związki jonowe: triflan tris(1-metyloimidazolu)cynku ( $[\text{Hmim}][\text{OTf}]_3\text{Zn}$ ) oraz rozpuszczalnik głęboko eutektyczny zawierający ZnO w roli domieszki do kompozytów cementowych, które następnie scharakteryzowano. Dowiedziono, że wprowadzenie w ten sposób do kompozytu tlenku cynku może skutecznie zapobiegać jego ponownej agregacji lub aglomeracji w matrycy cementowej. Dodatkowo, skutecznie przyczynia się to zredukowania opóźniającego wiązania samego tlenku cynku podczas wiązania spoiwa cementowego. Zastosowane domieszki wpłynęły również na obniżenie ciepła hydratacji w odniesieniu do kompozytu referencyjnego oraz zwiększyły wytrzymałość mechaniczną wytworzonych kompozytów. Finalnym aspektem realizowanych badań była ocena czystości mikrobiologicznej wytworzonych produktów. Zastosowane domieszki wykazują zadowalającą czystość mikrobiologiczną niezależnie od wprowadzonej ilości materiału. Biorąc pod uwagę wszystkie analizowane czynniki za najkorzystniejszy udział stosowanych domieszek jonowych uznano 0,25% wag.

## Podziękowania

Praca została zrealizowana w ramach projektu badawczego nr 2022/45/B/ST8/02288 sfinansowanego przez Narodowe Centrum Nauki. Autorzy składają serdeczne podziękowania członkom zespołu naukowego prof. Anny Chrobok z Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej oraz dr hab. inż. Annie Parus z Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej za pomoc w realizacji wybranych badań.

## Literatura

- [1] A.N. Shankar, P. Mandal, Mechanical and photocatalytic properties of cement composites containing metal and oxide nanoparticles. *J Mater Eng Perform* 33 (2024) 3559–69.
- [2] Y. Wei, Q. Wu, H. Meng, Y. Zhang, C. Cao, Recent advances in photocatalytic self-cleaning performances of  $\text{TiO}_2$ -based building materials. *RSC Adv* 13 (2023) 20584–97.
- [3] V.M. Tena-Santafé, J.M. Fernández, C. Fernández-Acevedo, T. Oroz-Mateo, I. Navarro-Blasco, J.I. Álvarez, Development of photocatalytic coatings for building materials with  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -ZnO nanoparticles. *Catalysts* 13 (2023) 1412.
- [4] P. Jędrzejczak, M. Janczarek, A. Parus, B. Gapiński, P. Hotěk, L. Fiala, T. Jesionowski, A. Ślosarczyk, R. Černý, Ł. Kłapiszewski, Carbon-modified  $\text{TiO}_2$  as a promising and efficient admixture for cementitious composites: A comprehensive study of photocatalytic, mechanical and structural properties. *J Build Eng* 78 (2023) 107747.
- [5] S.K. Kirthika, G. Goel, A. Matthews, S. Goel, Review of the untapped potentials of antimicrobial materials in the construction sector. *Prog Mater Sci* 133 (2023) 101065.
- [6] A. Rabajczyk, M. Zielecka, W. Kłapsa, A. Dziechciarz, Self-cleaning coatings and surfaces of modern building materials for the removal of some air pollutants. *Materials* 14 (2021) 2161.
- [7] C. Rodwihok, M. Suwannakeaw, K. Charoensri, D. Wongratanaphisan, S. Woon Woo, H.S. Kim, Alkali/zinc-activated fly ash nanocomposites for dye removal and antibacterial applications. *Bioresour Technol* 331 (2021) 125060.

- [8] S. Feng, J. Song, F. Liu, X. Fu, H. Guo, J. Zhu, Q. Zeng, X. Peng, X. Wang, Y. Ouyang, F. Li, Photocatalytic properties, mechanical strength and durability of  $\text{TiO}_2/\text{cement}$  composites prepared by a spraying method for removal of organic pollutants. *Chemosphere* 254 (2020) 126813.
- [9] M. Kumar, Z.M. Elqahtani, Z.A. Alrowaili, M.S. Al-Buriahi, I. Kebaili, I. Boukhris, R. Vaish, Photocatalytic  $\text{BiVO}_4$ -cement composites for dye degradation. *J Electron Mater* 52 (2023) 4672–85.
- [10] J. Zhang, H. Tan, X. Deng,  $\text{NO}_x$  removal ability of photocatalytic cement-based materials with porous structure. *J Clean Prod* 377 (2022) 134396.
- [11] E. Horszczaruk, P. Łukowski, C. Seul, Influence of dispersing method on the quality of nano-admixtures homogenization in cement matrix. *Materials* 13 (2020) 4865.
- [12] Z. Luo, W. Li, P. Li, K. Wang, S.P. Shah, Investigation on effect of nanosilica dispersion on the properties and microstructures of fly ash-based geopolymer composite. *Constr Build Mater* 282 (2021) 122690.
- [13] R.A. Mahmood, N.U. Kockal, Nanoparticles used as an ingredient in different types of concrete. *SN Appl Sci* 3 (2021) 529.
- [14] S. Shrestha, B. Wang, P. Dutta, Nanoparticle processing: Understanding and controlling aggregation. *Adv Colloid Interface Sci* 279 (2020) 102162.
- [15] A.H. Korayem, N. Tourani, M. Zakertabrizi, A.M. Sabziparvar, W.H. Duan, A review of dispersion of nanoparticles in cementitious matrices: Nanoparticle geometry perspective. *Constr Build Mater* 153 (2017) 346–57.
- [16] X. Wang, T. Sun, H. Zhu, T. Han, J. Wang, H. Dai, Roles of pH, cation valence, and ionic strength in the stability and aggregation behavior of zinc oxide nanoparticles. *J Environ Manage* 267 (2020) 110656.
- [17] M.O. Fatehah, H.A. Aziz, S. Stoll, Stability of  $\text{ZnO}$  nanoparticles in solution. Influence of pH, dissolution, aggregation and disaggregation effects. *J Colloid Sci Biotechnol* 3 (2014) 75–84.
- [18] B. Liu, X. Lu, H. Meng, G. Pan, D. Li, Dispersion of in-situ controllably grown nano- $\text{SiO}_2$  in alkaline environment for improving cement paste. *Constr Build Mater* 369 (2023) 130460.
- [19] R. Wang, R. Sun, L. Zhao, T. Zhang, X. Kong, Y. Fu, Investigation of the dispersion of reduced graphene oxide in cementitious composites under different mixing strategies. *J Build Eng* 77 (2023) 107447.
- [20] Y. Reches, Nanoparticles as concrete additives: Review and perspectives. *Constr Build Mater* 175 (2018) 483–95.
- [21] R. Hayes, G.G. Warr, R. Atkin, Structure and nanostructure in ionic liquids. *Chem Rev* 115 (2015) 6357e426.
- [22] R. Aslam, M. Mobin, Huda, I.B. Obot, A.H. Alamri, Ionic liquids derived from  $\alpha$ -amino acid ester salts as potent green corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl. *J Mol Liq* 318 (2020) 113982.
- [23] D. He, R. Liang, J. Zhao, Z. Liu, Z. Lu, G. Sun, Effect of ionic liquids in compatibility with PCE and cement paste containing clay. *Constr Build Mater* 264 (2020) 120265.
- [24] A.J. Greer, J. Jacquemin, C. Hardacre, Industrial applications of ionic liquids. *Molecules* 25 (2020) 5207.
- [25] G. Kaur, H. Kumar, M. Singla, Diverse applications of ionic liquids: A comprehensive review. *J Mol Liq* 351 (2022) 118556.
- [26] H. Liu, H. Yu, Ionic liquids for electrochemical energy storage devices applications. *J Mater Sci Technol* 35 (2019) 674–86.
- [27] H. Zhao, G.A. Baker, Functionalized ionic liquids for  $\text{CO}_2$  capture under ambient pressure. *Green Chem Lett Rev* 16 (2023) 2149280.
- [28] S.P. Neofotistos, A. Tzani, A. Detsi, Ionic liquids: Advances and applications in phase transfer catalysis. *Catalysts* 13 (2023) 474.

- [29] N. Nasirpour, M. Mohammadpourfard, S. Zeinali Heris, Ionic liquids: Promising compounds for sustainable chemical processes and applications. *Chem Eng Res Des* 160 (2020) 264–300.
- [30] J. Wang, C. Liu, B. Qian, A novel *l*-histidine based ionic liquid (LHIL) as an efficient corrosion inhibitor for mild steel. *RSC Adv* 12 (2022) 2947–58.
- [31] M. Mobin, R. Aslam, R. Salim, S. Kaya, An investigation on the synthesis, characterization and anti-corrosion properties of choline based ionic liquids as novel and environmentally friendly inhibitors for mild steel corrosion in 5% HCl. *J Colloid Interface Sci* 620 (2022) 293–312.
- [32] T.E. Schmitzhaus, M.R. Ortega Vega, R. Schroeder, I.L. Muller, S. Mattedi, C. de F. Malfatti, An amino-based protic ionic liquid as a corrosion inhibitor of mild steel in aqueous chloride solutions. *Mater Corros* 71 (2020) 1175–93.
- [33] N. Akbar, N.A. Khan, T. Ibrahim, M. Khamis, A.S. Khan, A.M. Alharbi, H. Alfahemi, R. Siddiqui, Antimicrobial activity of novel deep eutectic solvents. *Sci Pharm* 91 (2023) 9.
- [34] J. Yu, S. Xu, G. Goksen, C. Yi, P. Shao, Chitosan films plasticized with choline-based deep eutectic solvents: UV shielding, antioxidant, and antibacterial properties. *Food Hydrocoll* 135 (2023) 108196.
- [35] G. Zhu, J. Zhang, J. Huang, X. Yu, J. Cheng, Q. Shang, Y. Hu, C. Liu, M. Zhang, L. Hu, Y. Zhou, Self-Healing, antibacterial, and 3D-printable polymerizable deep eutectic solvents derived from tannic acid. *ACS Sustain Chem Eng* 10 (2022) 7954–64.
- [36] A. Macchia, R. Strangis, S. De Angelis, M. Cersosimo, A. Docci, M. Ricca, B. Gabriele, R. Mancuso, M.F. La Russa, Deep Eutectic Solvents (DESS): Preliminary results for their use such as biocides in the building cultural heritage. *Materials* 15 (2022) 4005.
- [37] Z. Fan, H. Sun, L. Zhang, X. Zhao, Y. Hu, Lightweight, high-strength wood prepared by Deep Eutectic Solvent treatment as a green structural material. *ACS Sustain Chem Eng* 10 (2022) 9600–11.
- [38] J. Serna-Vázquez, M.Z. Ahmad, G. Boczkaj, R. Castro-Muñoz, Latest insights on novel deep eutectic solvents (DES) for sustainable extraction of phenolic compounds from natural sources. *Molecules* 26 (2021) 5037.
- [39] R. Castro-Muñoz, F. Galiano, A. Figoli, G. Boczkaj, Deep eutectic solvents – A new platform in membrane fabrication and membrane-assisted technologies. *J Environ Chem Eng* 10 (2022) 106414.
- [40] I. Kłapiszewska, Ł. Ławniczak, S. Balicki, B. Gapiński, M. Wieczoroski, K.A. Wilk, T. Jesionowski, Ł. Kłapiszewski, A. Ślosarczyk, Influence of zinc oxide particles dispersion on the functional and antimicrobial properties of cementitious composites. *J Mater Res Technol* 24 (2023) 2239–2264.
- [41] I. Kłapiszewska, A. Parus, Ł. Ławniczak, T. Jesionowski, Ł. Kłapiszewski, A. Ślosarczyk, Production of antibacterial cement composites containing ZnO/lignin and ZnO-SiO<sub>2</sub>/lignin hybrid admixtures. *Cem Concr Compos* 124 (2021) 104250.