RZECZPOSPOLITA POLSKA

Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **217560**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **395270**

(22) Data zgłoszenia: **15.06.2011**

(51) Int.Cl.
C04B 35/624 (2006.01)
B32B 5/18 (2006.01)

(54) **Sposób wzmacniania wytrzymałości mechanicznej monolitów krzemionkowych zwłaszcza o multimodalnej strukturze porowatej otrzymywanych metodą zol-żel**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
17.12.2012 BUP 26/12

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
31.07.2014 WUP 07/14

(73) Uprawniony z patentu:
POLITECHNIKA ŚLĄSKA, Gliwice, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
ANDRZEJ JARZĘBSKI, Zabrze, PL
WOJCIECH PUDŁO, Chorzów, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Urszula Ziółkowska

PL 217560 B1

Opis wynalazku

Otrzymywanie krzemionkowych monolitów o hierarchicznej strukturze porowatej, będących produktem równolegle przebiegających procesów żelowania i separacji fazowej, znane jest z publikacji Nakanishi i wsp. [1] oraz Smätt i wsp. [2], Otrzymane w ten sposób porowate monolity charakteryzują się jednak niewielką wytrzymałością mechaniczną, co ogranicza ich praktyczne wykorzystanie i uniemożliwia znaczące powiększanie wymiarów. Duża porowatość, przekraczająca w niektórych przypadkach 80% [3], utrudnia także uzyskanie materiałów stabilnych pod względem mechanicznym. W literaturze niewiele miejsca poświęca się własnościom mechanicznym materiałów o multimodalnej strukturze porowatej. Co prawda znane są sposoby zwiększania ich wytrzymałości poprzez wysokotemperaturowe spiekanie i/lub dodatkowe wprowadzanie prekursorów krzemionki (tetraetoksysilan, TEOS) [4] bądź proszkowanie, a następnie prasowanie otrzymanych proszków w podwyższonej temperaturze [5]. Jednakowoż, w metodach tych poprawa wytrzymałości mechanicznej odbywa się kosztem parametrów tekstury - powierzchni właściwej oraz objętości porów, a przez to obniża funkcjonalność tak otrzymanych materiałów, np. jako nośników katalizatorów.

Innym sposobem zwiększania wytrzymałości mechanicznej, który dodatkowo chroni monolity przed nadmiernym kruszeniem, nie zmieniając ich wewnętrznej struktury porowatej, jest wprowadzanie monolitów do polimerowych osłon termokurczliwych [6] i/lub otoczenie zewnętrznej powierzchni warstwą polimeru [3]. Sposób ten wymaga jednak dodatkowych zabiegów technicznych i najczęściej ogranicza pracę monolitu do temperatur nie przekraczających 80°C.

Dotychczas nie są znane możliwości wzmacniania wytrzymałości porowatych monolitów krzemionkowych otrzymywanych metodą zol-żelową poprzez wbudowanie ich w inne monolity, np. wytworzone z kordierytu ($5SiO_2 2Al_2O_3 2MgO$) i otrzymanie struktury „monolit w monolicie".

Stwierdzono nieoczekiwanie, że możliwe jest otrzymanie struktury „monolit w monolicie" oraz, że w przypadku wykorzystania monolitu kordierytowego prowadzi to do zwiększenia wytrzymałości mechanicznej porowatych monolitów krzemionkowych. Wykazały to eksperymenty w których żelowania prowadzono w kanałach ceramicznego monolitu kordierytowego o rozmiarze kanałów 1,5x1,5 mm.

Sposób według wynalazku polega na tym, że przygotowany wcześniej zol reakcyjny znajdujący się w naczyniu wprowadza się do kanalików monolitu ceramicznego, korzystnie kordierytowego, przez jego zanurzenie w tym naczyniu tak, aby monolit ceramiczny został całkowicie zanurzony w zolu i otrzymuje się w ten sposób układ zol w monolicie ceramicznym, który poddaje się procesom żelowania w temperaturze 30-80°C przez okres co najmniej 2 dni, suszeniu, a następnie obróbce posyntezowej i/lub kalcynacji otrzymując porowaty monolit krzemionkowy wewnątrz monolitu ceramicznego.

Sposób według wynalazku dotyczy krzemionki o multimodalnej strukturze porowatej, a także może być zastosowany do wzmacniania struktury kruchych i labilnych monolitów tlenkowych o dużej porowatości otrzymywanych metodą zol-żelową.

Wynalazek pozwala na rezygnację z pokrywania materiałów dodatkowymi powłokami ochronnymi dla utwardzenia i wzmocnienia struktury ich zewnętrznych ścianek i co nie niemniej ważne nie zmienia porowatości oraz parametrów tekstury wewnętrznych monolitów. Umożliwia tym samym technologicznie prosty i efektywny sposób poprawy wytrzymałości i trwałości monolitów zol-żelowych, zwiększając tym samym ich funkcjonalność, a także otrzymanie monolitów o znacznie większych rozmiarach.

P r z y k ł a d

W mieszaninie reakcyjnej (zol) o składzie molowym H_2O:HNO_3:TEOS/TMOS:PEG:CTAB (woda, kwas azotowy, tetraetoksysilan/tetrametoksysilan, glikol polietylenowy o masie cząsteczkowej z zakresu 6000÷35000, bromek cetylotrimetyloamoniowy) w zakresie 5÷25:0÷2:0,14:0÷1:0÷1 znajdującej się w zlewce o średnicy 35 mm oraz wysokości 50 mm, zanurzono monolit wykonany z kordierytu o kształcie walca w taki sposób, aby monolit był całkowicie zalany zolem, a jego wierzchołek znajdował się kilka mm poniżej lustra zolu. Tak otrzymany układ przykryto szczelnie parafilmem i poddano procesowi żelowania i starzenia w temperaturze 40°C przez okres 7 dni. Wytworzony alkożel przepłukano kilkakrotnie wodą destylowaną i wprowadzono do pojemnika polipropylenowego wypełnionego 1M roztworem amoniaku, o objętości dziesięciokrotnie większej od objętości wprowadzonego monolitu. Pojemnik ten umieszczono następnie w suszarce i przetrzymywano w temperaturze 90°C przez 9 godzin. Potem monolit przemyto kilkakrotnie wodą destylowaną, a następnie suszono w otwartych zlewkach przez 3 dni w temperaturze 60°C. Po wysuszeniu monolit kalcynowano w piecu w temperaturze 550°C przez 5h, z szybkością nagrzewania 45°C/godz.

Otrzymaną strukturę typu „monolit w monolicie” zbadano metodą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). Potwierdzono również przyleganie szkieletu krzemionki do ścianek monolitu ceramicznego na całej jego długości skanując przekroje poprzeczne przy użyciu tomografii komputerowej. Wyznaczono wytrzymałość mechaniczną powstałego układu monolitów przeprowadzając test na ściskanie. Wytworzony hybrydowy monolit kordieryt/krzemionka charakteryzuje się wysoką wytrzymałością na ściskanie wynoszącą 1 kN/cm^2, przewyższając ok. dziesięciokrotnie wytrzymałość monolitów krzemionkowych otrzymanych z identycznego układu reakcyjnego ale bez wzmacniania ich struktury.

[1] K. Nakanishi, *J. Porous Mater*. 1997, 4, 67.

[2] J.H. Smätt, S. Schunk, M. Liden, *Chem. Mater*. 2003. 15. 2354.

[3] W. Pudło, Otrzymywanie i właściwości porowatych monolitów tlenkowych - prekursorów mikroreaktorów chemicznych, Rozprawa doktorska, Gliwice 2010.

[4] A. Ahmed, R. Clowes, P. Myers, H. Zhang$_5$ *J. Mater. Chem*. 2011, 21, 5753.

[5] P.O. Vasiliev, Z. Shen, R.P. Hodkings, L. Bergstrőm, *Chem. Mater*. 2006, 18, 4933.

[6] A. Sachse, A. Galarneau, F. Fajula, F. Di Renzo, P. Creux, B. Coq, Microporous and Mesoporous Materials 2011, 140, 58.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wzmacniania wytrzymałości mechanicznej monolitów krzemionkowych zwłaszcza o multimodalnej strukturze porowatej otrzymywanych metodą zol-żel, **znamienny tym**, że przygotowany wcześniej zol reakcyjny znajdujący się w naczyniu wprowadza się do kanalików monolitu ceramicznego, korzystnie kordierytowego, przez jego zanurzenie w tym naczyniu tak, aby monolit ceramiczny został całkowicie zanurzony w zolu otrzymujący układ zol w monolicie ceramicznym poddaje się procesom żelowania w temperaturze 30-80°C przez okres co najmniej 2 dni, suszeniu, a następnie obróbce posyntezowej i/lub kalcynacji otrzymując porowaty monolit krzemionkowy wewnątrz monolitu ceramicznego.

Rysunki

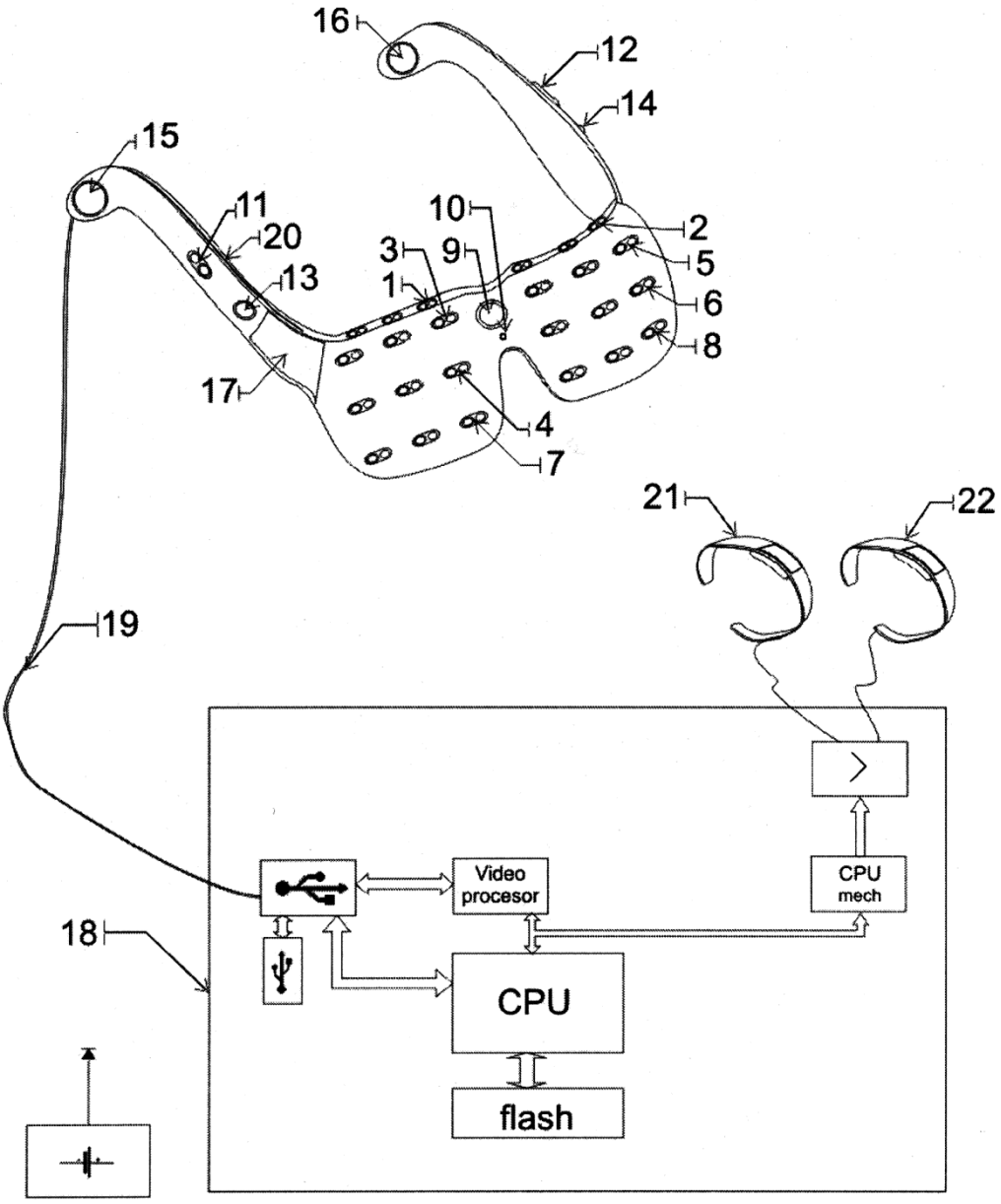

Fig. 1

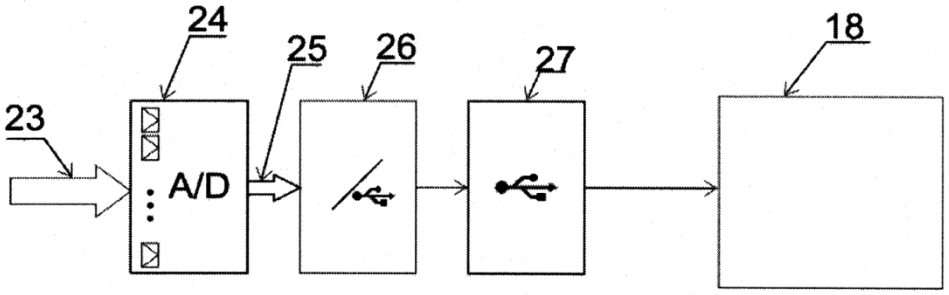
24
25
26
27
18
23
A/D

Fig. 2

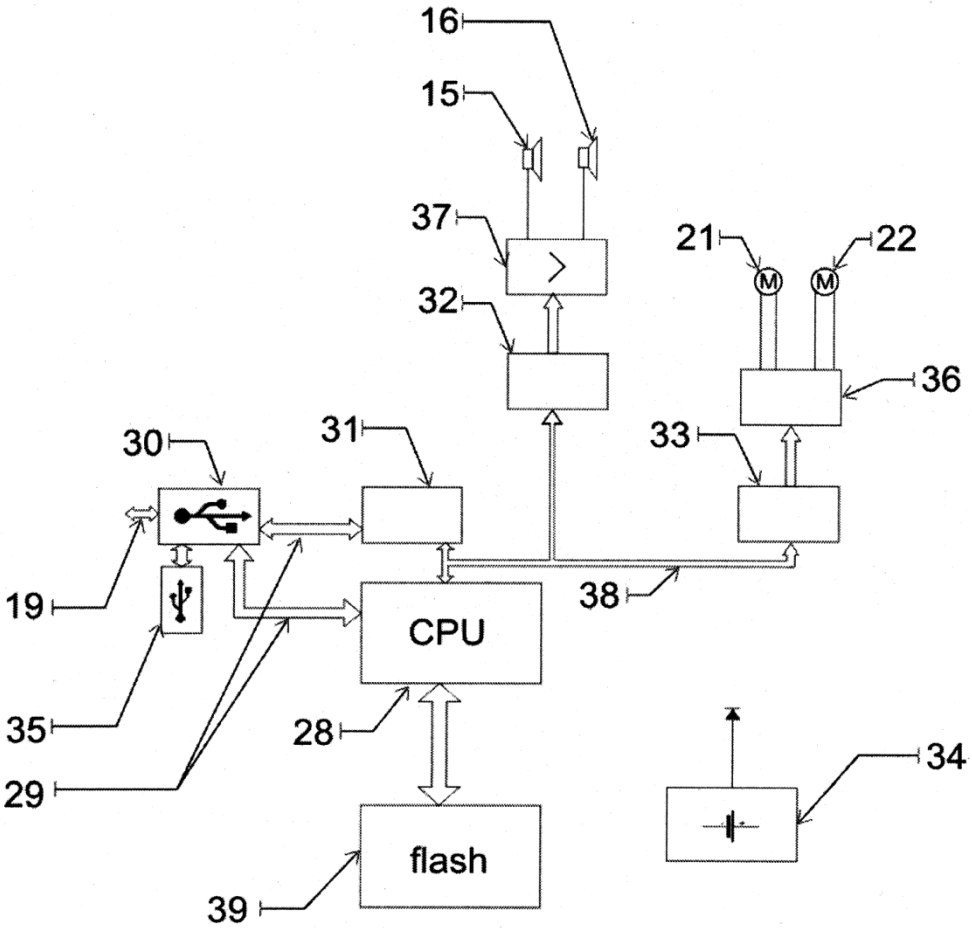
16
15
37
21
22
32
36
30
31
33
19
38
CPU
35
28
34
29
flash
39

Fig. 3

Departament Wydawnictw UPRP
Cena 2,46 zł (w tym 23% VAT)