

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **231705**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **417057**

(22) Data zgłoszenia: **29.04.2016**

(51) Int.Cl.

C01B 31/36 (2006.01)

B01J 32/00 (2006.01)

(54)

Sposób otrzymywania porowatego kompozytu typu $\text{SiC}/\{\text{C}/\text{SiC}\}/\text{SiC}$

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

19.12.2016 BUP 26/16

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

29.03.2019 WUP 03/19

(73) Uprawniony z patentu:

**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE,
Kraków, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**CEZARY CZOSNEK, Kraków, PL
JERZY F. JANIĆ, Radziszów, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzec. pat. Elżbieta Postołek

PL 231705 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania porowatego kompozytu typu $\text{SiC}/\{\text{C}/\text{SiC}\}/\text{SiC}$, który może być stosowany jako nośnik katalizatorów wykorzystywanych w wielu procesach, przebiegających w podwyższonych temperaturach, w których wymagane są: zapewnienie przez nośnik dobrego przewodnictwa cieplnego oraz jego odporność na podwyższone temperatury.

Z polskiego opisu patentowego PL 201 148 B1 znany jest sposób wytwarzania na drodze samorozwijającej się syntezy proszku węgliku krzemu SiC , jednorodnego pod względem właściwości fizycznych, o zaokludowanych drobinach wolnego węgla wewnątrz cząstek węgliku krzemu i rozpuszczonym w nich borem. Sposób polega na tym, że do mieszaniny surowców wprowadza się wszystkie niezbędne składniki: krzem, węgiel i bor, przy czym stosunek molowy Si/C zawiera się w przedziale 0,90–0,99, a ilość boru wynosi 0,3–0,5% masy krzemu i węgla. Mieszaninę homogenizuje się i ogrzewa do temperatury zainicjowania samorozwijającej się syntezy w atmosferze nie zawierającej tlenu, a powstały materiał rozdrabnia się. Sposób ten pozwala na otrzymanie proszku, zawierającego niezbędne do kompaktowania na drodze spiekania aktywatory.

W polskim opisie patentowym PL 215 617 B1 ujawniono sposób otrzymywania katalitycznej kształtki na bazie SiC o porowatym korpusie o strukturze plastra miodu z umieszczonym na niej katalizatorem do zastosowań w oczyszczaniu spalin samochodowych. Kształtka otrzymywana jest na bazie mieszaniny sproszkowanego SiC i sproszkowanego krzemu, do których dodaje się metylocelulozę – jako spoiwo organiczne – oraz środek powierzchniowo czynny i wodę. Po wypaleniu kształtka poddawana jest obróbce cieplnej, a następnie наносzony jest katalizator.

Z patentu amerykańskiego US 5283019 A znany jest sposób otrzymywania porowatego węgliku krzemu, otrzymywanego na drodze formowania mieszaniny zawierającej węglik krzemu i organopolisiloksan. Następnie uformowane kształtki spieka się w atmosferze inertej.

Ponadto z amerykańskiego opisu patentowego US 7524450 B2 znany jest sposób otrzymywania kształtek o strukturze plastra miodu na bazie proszku węgliku krzemu i proszku krzemu z dodatkiem skrobi jako czynnika porotwórczego oraz z dodatkiem metylocelulozy jako lepiszcza.

Sposób otrzymywania porowatego kompozytu typu $\text{SiC}/\{\text{C}/\text{SiC}\}/\text{SiC}$, według wynalazku, polega na tym, że kompozyt C/SiC , zawierający nanoproszkowy węglik krzemu SiC i wolny węgiel C , poddaje się mieszanemu z polimerem krzemoorganicznym o średniej masie cząsteczkowej rzędu od 800 do 10 000, w obecności rozpuszczalnika organicznego, przy czym zawartość węgla w kompozycie C/SiC wynosi do 50% wagowych, a ilość polimeru krzemoorganicznego w mieszaninie z kompozytem C/SiC wynosi 5–80% wagowych. Po homogenizacji z mieszaniny częściowo odparowuje się rozpuszczalnik organiczny, a z uzyskanej masy formuje się drogą prasowania kształtki o pożądanym kształtach. Następnie wytworzone kształtki poddaje się suszeniu, po czym poddaje się je kondycjonowaniu w atmosferze powietrza lub tlenu w temperaturze od 50°C do 300°C, w czasie od 10 minut do 10 godzin. Z kolei kształtki z usieciowanym polimerem krzemoorganicznym poddaje się wygrzewaniu w atmosferze gazu inertej w zakresie temperatur od 500 do 1700°C z szybkością ogrzewania od 0,5 do 30°C/min, po czym poddaje się je wygrzewaniu w wybranej temperaturze końcowej przez okres od 0,5 do 10 godzin. Uzyskany produkt chłodzi się wraz z piecem do temperatury otoczenia albo przemieszcza się do kolejnych stref o coraz niższych temperaturach, otrzymując mezoporowaty hierarchiczny kompozyt typu $\text{SiC}/\{\text{C}/\text{SiC}\}$, w którym cząstki wyjściowego kompozytu C/SiC otoczone są warstewką wtórnego węgliku krzemu SiC oraz nadmiarowego węgla, który nie jest pokryty warstewką SiC . W celu usunięcia nadmiarowego węgla produkt poddaje się kontrolowanemu utlenianiu w atmosferze gazu utleniającego w temperaturze od 400 do 1000°C w czasie od 30 minut do 10 godzin albo kontrolowanemu nakrzemowaniu przy użyciu SiO w atmosferze gazu obojętnego lub w próżni w temperaturze od 1000 do 1600°C przez okres od 30 minut do 10 godzin otrzymując mezoporowaty hierarchiczny kompozyt typu $\text{SiC}/\{\text{C}/\text{SiC}\}/\text{SiC}$, w którym cząstki wyjściowego kompozytu $\text{SiC}/\{\text{C}/\text{SiC}\}$ otoczone są warstewką wtórnego SiC .

Korzystnie jako polimer krzemoorganiczny stosuje się polimer karbosilanowy.

Korzystnie jako rozpuszczalnik organicznego stosuje się toluen.

Kompozyt typu $\text{SiC}/\{\text{C}/\text{SiC}\}/\text{SiC}$ ma cząstki wyjściowego kompozytu $\text{SiC}/\{\text{C}/\text{SiC}\}$, które otoczone są warstewką wtórnego SiC , powstałego w wyniku nakrzemowania wolnego węgla zawartego w kompozycie monotlenkiem krzemu SiO .

P r z y k ł a d

Otrzymano proszek kompozytowy C/SiC dwustopniową metodą aerozolową ujawnioną w artykule C. Czosnek, J.F. Janik, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 8, rok 2008, str. 907–913.

W metodzie tej stosowano, zawierający w swej strukturze tlen, prekursor krzemoorganiczny w postaci czystego heksametylodisiloksanu. W pierwszym etapie syntezy wytworzoną w ultradźwiękowym generatorze mgłą prekursora przetransportowano w strumieniu argonu do ogrzanego do temperatury 1200°C ceramicznego reaktora rurowego, w którym przeprowadzono termiczny rozkład prekursora, uzyskując surowy proszek. W drugim etapie proszek ten poddawano pirolizie w temperaturze 1650°C w atmosferze argonu, przez okres 1 godziny, co spowodowało dokończenie przemian termochemicznych i wytworzenie proszku kompozytowego C/SiC, zawierającego 12,5% wagowych wolnego węgla C i 87,5% węgla krzemu SiC. Do 5 gramów tego proszku dodano 0,88 grama, czyli 15% wagowych polikarbometylosilanu o średniej masie cząsteczkowej około 2000 i całość wymieszano w obecności 20 ml toluenu. Uzyskaną ciemno-szarą masę poddano podsuszaniu w urządzeniu wyposażonym w układ do odzyskiwania toluenu. Z prawie wysuszonej masy uformowano kształtki na drodze prasowania, które wysuszono w temperaturze 150°C, a następnie kondycjonowano w atmosferze powietrza w temperaturze 220°C przez okres 30 minut. W kolejnym etapie kształtki ogrzewano z szybkością 5°C/min do temperatury 1300°C, a następnie wygrzewano je w tej temperaturze przez 3 godziny w atmosferze argonu, po czym chłodzono wraz z piecem, otrzymując mezoporowaty hierarchiczny kompozyt typu SiC/{C/SiC}, w którym cząstki wyjściowego kompozytu C/SiC otoczone są warstewką wtórnego węgla krzemu SiC oraz nadmiarowego węgla, który nie jest pokryty warstewką SiC. Otrzymane kształtki umieszczono w jednej części ceramicznego tygla o kształcie łożeczki, a w drugiej jego części umieszczono sproszkowaną mieszaninę krzemu metalicznego i krzemionki, wymieszane w stosunku wagowym Si do SiO₂ jak 1 : 2,2. Do nakrzemowania kształtek o masie 3 gramów zastosowano nadmiar mieszaniny Si + SiO₂ w ilości 8 gramów. Substraty umieszczono w sposób uniemożliwiający wzajemny kontakt, a tygiel przykryto pokrywką z otworami i umieszczono w komorze pieca, z którego po odpompowaniu powietrza wprowadzono argon i ogrzano do temperatury 1450°C, w której utrzymywano kształtkę przez 3 godziny. Następnie schłodzono ją wraz z piecem do temperatury otoczenia uzyskując kompozyt o hierarchicznej budowie typu SiC/{C/SiC}/SiC.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania porowatego kompozytu na bazie węgla krzemu, obejmującego formowanie z mieszaniny surowców zawierających węgiel krzemu kształtki o pożądanym kształcie, które poddaje się obróbce cieplnej, **znamienny tym**, że miesza się kompozyt C/SiC, zawierający nanoproszkowy węgiel krzemu SiC i wolny węgiel C z polimerem krzemoorganicznym o średniej masie cząsteczkowej rzędu od 800 do 10 000, w obecności rozpuszczalnika organicznego, przy czym zawartość węgla w kompozycie C/SiC wynosi do 50% wagowych, a ilość polimeru krzemoorganicznego w mieszaninie z kompozytem C/SiC wynosi 5–80% wagowych, a po homogenizacji z mieszaniny częściowo odparowuje się rozpuszczalnik organiczny i z tak przygotowanej masy formuje się kształtki, które poddaje się suszeniu i kondycjonowaniu w atmosferze powietrza lub tlenu w temperaturze od 50°C do 300°C, w czasie od 10 minut do 10 godzin, po czym kształtki z usieciowanym polimerem krzemoorganicznym poddaje się wygrzewaniu w atmosferze gazu inertnego w zakresie temperatur od 500 do 1700°C z szybkością ogrzewania od 0,5 do 30°C/min, a następnie poddaje się je wygrzewaniu w wybranej temperaturze końcowej przez okres od 0,5 do 10 godzin, a uzyskany produkt chłodzi się wraz z piecem do temperatury otoczenia albo przemieszcza się do kolejnych stref o coraz niższych temperaturach, otrzymując mezoporowaty hierarchiczny kompozyt typu SiC/{C/SiC}, w którym cząstki wyjściowego kompozytu C/SiC otoczone są warstewką wtórnego węgla krzemu SiC oraz nadmiarowego węgla, który nie jest pokryty warstewką SiC, który następnie poddaje się kontrolowanemu utlenianiu w atmosferze gazu utleniającego w temperaturze od 400 do 1000°C w czasie od 30 minut do 10 godzin albo kontrolowanemu nakrzemowaniu przy użyciu SiO w atmosferze gazu obojętnego lub w próżni w temperaturze od 1000 do 1600°C przez okres od 30 minut do 10 godzin, otrzymując mezoporowaty hierarchiczny kompozyt typu SiC/{C/SiC}/SiC, w którym cząstki kompozytu SiC/{C/SiC} otoczone są warstewką SiC.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako polimer krzemoorganiczny stosuje się polimer karbosilanowy.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik organiczny stosuje się toluen.

