

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **238879**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **424863**

(22) Data zgłoszenia: **13.03.2018**

(51) Int.Cl.

C01B 33/02 (2006.01)

C30B 29/06 (2006.01)

(54) **Sposób zmiany wielkości makroporów, zwłaszcza w materiałach
o hierarchicznej strukturze porowatej**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
23.09.2019 BUP 20/19

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
18.10.2021 WUP 29/21

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA ŚLĄSKA, Gliwice, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

WOJCIECH PUDŁO, Chorzów, PL

KINGA RUMIENIUCH, Tychy, PL

GRZEGORZ DZIDO, Gliwice, PL

MIROŚLAWA PAWLYTA, Gliwice, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Katarzyna Borkowy

PL 238879 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób zmiany wielkości makroporów, zwłaszcza w materiałach o hierarchicznej strukturze porowatej.

Otrzymywanie krzemionkowych monolitów o hierarchicznej strukturze porowatej, będących produktem równoległe przebiegających procesów żelowania i separacji fazowej, znane jest z publikacji K. Nakanishi, *J. Porous Mater.* 1997, 4, 67 oraz J. H. Smätt, S. Schunk, M. Liden, *Chem. Mater.* 2003, 15, 2354. Otrzymane w ten sposób porowate monolity charakteryzują się niewielką wytrzymałością mechaniczną, co ogranicza ich praktyczne wykorzystanie i uniemożliwia znaczące powiększanie wymiarów.

Z rozprawy doktorskiej W. Pudło, Otrzymywanie i właściwości porowatych monolitów tlenkowych – prekursorów mikroreaktorów chemicznych, Gliwice 2010 znane są monolity, których duża porowatość, przekraczająca w niektórych przypadkach 80%, co utrudnia także uzyskanie materiałów stabilnych pod względem mechanicznym i homogenicznym w całej objętości. Jednym ze sposobów otrzymania materiałów o jednorodnej homogenicznej strukturze porowatej jest użycie ultradźwięków (sonifikacja).

W literaturze wiele miejsca poświęca się zagadnieniu sonifikacji (nadźwiękawianiu) roztworów i otrzymywaniu (nano)materiałów co zostało przedstawione w A. Gedanken, *Ultrasonics Sonochemistry* 2004, 11, 47, brak natomiast jest opracowań opisujących wpływ sonifikacji na procesy wytwarzania i modyfikacji struktury materiałów porowatych, a przede wszystkim selektywnej modyfikacji rozmiaru makroporów niezależnie od rozmiaru mezo- i mikroporów.

Jak wskazują doniesienia literaturowe A. Gedanken, *Ultrasonics Sonochemistry* 2004, 11, 47 oraz H. Xu, B. Zeiger, K. Suslick, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, 42, 2555, użycie ultradźwięków poprzez wytwarzanie gorących miejsc (ang. „hot spots”) przyspiesza przebieg wielu reakcji chemicznych, w tym również procesów zol–żel.

W literaturze istnieją co najmniej dwa sposoby zmiany wielkości makroporów (pory o średnicach powyżej 50 nm), m.in. poprzez dobór szablonów strukturalnych o różnej wielkości (kulki polimerowe, kostki lodu, komórki etc) przedstawione w X-Y. Yang, L-H. Chen, Y. Li, J. C. Rooke, C. Sanchez, B-L. Su, *Chem. Soc. Rev.*, 2017, 46, 481 czy generowanie i zatrzymywanie separacji fazowej ukazane w C. Triantafillidis, M.S. Elsaesser, N. Hüsing, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, 42, 3833.

Niedogodnością powyższego rozwiązania jest wysoki koszt zakupu i/lub wytworzenia szablonów strukturalnych, kontroli warunków separacji fazowej poprzez odpowiedni dobór koncentracji składników roztworu i/lub równoczesne zgranie szybkości procesu zol–żel ze zjawiskiem separacji fazowej znanej z X-Y. Yang, L-H. Chen, Y. Li, J. C. Rooke, C. Sanchez, B-L. Su, *Chem. Soc. Rev.*, 2017, 46, 481. Kontrola rozmiaru makroporów wymaga specjalnych przygotowań i jest procesem żmudnym oraz czasochłonnym.

W literaturze brak doniesień oraz kompleksowych opracowań dotyczących wpływu mieszania ultradźwiękowego na kształtowanie struktury porowatej oraz zmianę rozmiaru makro- i mezoporów.

W pracy Z. Liu, Y. Chen and Y. Zheng, *Cryst. Eng. Comm.*, 2014, 16, 9054 opisano wytwarzanie hierarchicznej struktury w zakresie mezoporów (pory o średnicy 2–50 nm) pod wpływem zastosowanego mieszania, jakkolwiek proces mieszania wpływa na tworzenie dodatkowych mezoporów, nie wpływając na rozmiar makroporów (pory o średnicach powyżej 50 nm) oraz przebieg separacji fazowej.

Stwierdzono nieoczekiwanie, że zastosowanie w trakcie mieszania ultradźwięków prowadzi do zmniejszenia rozmiaru oraz zmiany rozkładu wielkości makroporów wygenerowanych w trakcie separacji fazowej.

Celem wynalazku jest opracowanie metody zmiany rozmiaru i rozkładu wielkości makroporów w sposób kontrolowany, poprzez użycie ultradźwięków o różnej mocy i czasie sonifikacji, bez zmiany składu (stężeń) przygotowanego zolu/roztworu.

Sposób zmiany wielkości makroporów, zwłaszcza w materiałach o hierarchicznej strukturze porowatej polega na tym, że przygotowany zol reakcyjny wytworzony poprzez zmieszanie kolejno dodawanych składników: wody, kwasu azotowego, tetraetoksylanu/tetrametoksylanu, glikolu polietylenowego o masie cząsteczkowej z zakresu 6000÷35000, bromku cetylotrimetyloamoniowego w zakresie 5÷25:0÷2:0,1÷4:0÷1:0,1÷1 korzystnie 25:2:4:1:1, poddaje się mieszaniu za pomocą mieszadła ultradźwiękowego o mocy 1–500 W, w czasie 0,1–100 minut, po czym otrzymaną mieszaninę poddaje się żelowaniu, suszeniu, po-syntezowej obróbce i kalcynacji.

Zaletą rozwiązania według wynalazku jest kontrola rozmiaru (średnicy) oraz rozkładu objętości makroporów poprzez zmianę parametrów sonifikacji (nadźwiękawiania), a nie – jak to opisano w doniesieniach literaturowych – zmianę stężeń poszczególnych szablonów strukturalnych i/lub polimerów.

Przedmiot wynalazku w przykładach wykonania jest uwidoczniiony na rysunku, na którym Fig. 1 przedstawia zdjęcie SEM hierarchicznej struktury porowatej S2 bez użycia sonifikacji (próbka 0), z użyciem sonifikacji o mocy 60 W – czasie 17 min (próbka 1) oraz czasie 34 min (próbka 2) (powiększenie 2500X), Fig. 2 przedstawia rozkład wielkości makro- i mezoporów w próbce nie poddanej działaniu ultradźwięków (próbka 0) oraz poddanych działaniu ultradźwięków o mocy 60 W i czasie sonifikacji 17 min (próbka 1) lub 34 min (próbka 2), gdzie: oś rzędnych (y): $dV/d\log(D)$ (cm^3/g), oś odciętych (x): średnica porów D (μm), Fig. 3 przedstawia rozkład wielkości mezoporów (model BJH) w próbce nie poddanej działaniu ultradźwięków (próbka 0) oraz poddanych działaniu ultradźwięków o mocy 60 W i czasie sonifikacji 17 min (próbka 1) lub 34 min (próbka 2), gdzie oś rzędnych (y): dV/dD ($\text{cm}^3/(\text{g nm})$), oś odciętych(x): średnica porów D (nm), Fig. 4 przedstawia zdjęcie SEM hierarchicznej struktury porowatej S2 bez użycia sonifikacji (próbka 0), z użyciem sonifikacji o mocy 30 W – czasie 17 min (próbka 4) oraz czasie 34 min (próbka 3) (powiększenie 2500X), natomiast Fig. 5 przedstawia rozkład wielkości makro- i mezoporów w próbce nie poddanej działaniu ultradźwięków (próbka 0) oraz poddanych działaniu ultradźwięków o mocy 30 W i czasie sonifikacji 17 min (próbka 4) lub 34 min (próbka 3), gdzie oś rzędnych (y): $dV/d\log(D)$ (cm^3/g), oś odciętych (x): Średnica porów D (μm), zaś Fig. 6 przedstawia rozkład wielkości mezoporów (model BJH) w próbce nie poddanej działaniu ultradźwięków (próbka 0) oraz poddanych działaniu ultradźwięków o mocy 30 W i czasie sonifikacji 17 min (próbka 4) lub 34 min (próbka 3), gdzie oś rzędnych (y): dV/dD ($\text{cm}^3/(\text{g nm})$), oś odciętych(x): średnica porów D (nm).

Metoda, przedstawiona na przykładzie krzemionki o multimodalnej strukturze porowatej, może być także zastosowana do otrzymywania materiałów tlenkowych o dużej porowatości, zwłaszcza tych otrzymywanych metodą zol-żelową.

Przykład 1

Mieszaninę reakcyjną (zol) o składzie molowym $\text{H}_2\text{O}:\text{HNO}_3:\text{TEOS}/\text{TMOS}:\text{PEG}:\text{CTAB}$ (woda, kwas azotowy, tetraetoksylan/tetrametoksylan, glikol polietylenowy o masie cząsteczkowej z zakresu 6000÷35000, bromek cetylotrimetyloamoniowy) w zakresie 5÷25:0÷2:0,1÷4:0÷1:0,1÷1 mieszano w zlewce o średnicy 50 mm do momentu uzyskania przezroczystego roztworu koloidalnego.

Otrzymany w ten sposób zol poddawano mieszanemu ultradźwiękowemu przez okres do 60 minut, stosując moc 60 W. Po obróbce ultradźwiękowej, roztwory poddawano żelowaniu, suszeniu, a następnie po-syntezy obróbce i/lub kalcynacji otrzymując strukturę o hierarchicznym systemie porów, zawierającą mieszaninę o bimodalnym rozkładzie porów – makropory o średnicy z zakresu 0,1–50 mikrometrów i mezopory z zakresu 2–50 nm. Średnica makroporów w przypadku użycia sonifikacji mieszaniny reakcyjnej była średnio 3–5 razy mniejsza w porównaniu do próbek w których nie użyto mieszadła ultradźwiękowego i zmieniała się w zależności od zastosowanej mocy i czasu nadźwiękawiania (sonifikacji). Otrzymano strukturę o hierarchicznym systemie porów zawierającym w zależności od ilości wprowadzonej energii (czasu sonifikacji), jednomodalny system makroporów o średnicy 1 600 nm (makropory) i 20 nm (mezopory) (próbka 2–60 W/34 min) lub dwumodalny układ makroporów o średnicach 7 mikronów i 600 nm (próbka 1–60 W/17 min). Obecność makroporów potwierdzono metodami skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) [Fig. 1 przedstawia zdjęcie SEM hierarchicznej struktury porowatej S2 bez użycia sonifikacji (próbka 0), z użyciem sonifikacji o mocy 60 W – czasie 17 min (próbka 1) oraz czasie 34 min (próbka 2) (powiększenie 2500X)] i porozymetrii rtęciowej (Fig. 2), a rozkład wielkości mezoporów sporządzono wg modelu BJH przy użyciu niskotemperaturowej adsorpcji azotu [Fig. 3 przedstawia rozkład wielkości mezoporów (model BJH) w próbce nie poddanej działaniu ultradźwięków (próbka 0) oraz poddanych działaniu ultradźwięków o mocy 60 W i czasie sonifikacji 17 min (próbka 1) lub 34 min (próbka 2)].

Jak wynika z analizy figur 1–3, zastosowanie ultradźwięków do syntezy materiałów o hierarchicznej strukturze porowatej wpływa na rozmiar i rozkład wielkości makroporów oraz w mniejszym stopniu, uwidaczniającym się przy zastosowaniu dużych mocy i długich czasów sonifikacji, na rozmiar i rozkład mezoporów (próbka 2 – Fig. 2 i Fig. 3).

Przykład 2

Mieszaninę reakcyjną (zol) o składzie molowym $\text{H}_2\text{O} : \text{HNO}_3 : \text{TEOS} : \text{TMOS} : \text{PEG} : \text{CTAB}$ (woda, kwas azotowy, tetraetoksylan/tetrametoksylan, glikol polietylenowy o masie cząsteczkowej z zakresu 6000÷35000, bromek cetylotrimetyloamoniowy) w zakresie 5÷25:0÷2:0,1÷4:0÷1:0,1÷1 mieszano w zlewce o średnicy 50 mm do momentu uzyskania przezroczystego roztworu koloidalnego.

Otrzymany w ten sposób zol poddawano mieszaniu ultradźwiękowemu przez okres do 60 minut, stosując moc 30 W. Po obróbce ultradźwiękowej, roztwory poddawano żelowaniu, suszeniu, a następnie po-syntezowej obróbce i/lub kalcynacji otrzymując strukturę o hierarchicznym systemie porów, zawierającą mieszaninę o bimodalnym rozkładzie porów – makropory o średnicy z zakresu 0,1–50 mikrometrów i mezopory z zakresu 2–50 nm.

Otrzymano strukturę o hierarchicznym systemie porów zawierającym w zależności od ilości wprowadzonej energii (czasu sonifikacji), jednomodalny system makroporów o średnicy 1 mikrona (próbka 4–30 W/17 min) lub dwumodalny układ makroporów o średnicach 600 nm i 100 nm (próbka 3–30 W/34 min). Obecność makroporów potwierdzono metodami skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) [Fig. 4 przedstawia zdjęcie SEM hierarchicznej struktury porowatej S2 bez użycia sonifikacji (próbka 0), z użyciem sonifikacji o mocy 30 W – czasie 17 min (próbka 4) oraz czasie 34 min (próbka 3) (powiększenie 2500X)] i porozymetrii rtęciowej [Fig. 5 przedstawia rozkład wielkości makro- i mezoporów w próbce nie poddanej działaniu ultradźwięków (próbka 0) oraz poddanych działaniu ultradźwięków o mocy 30 W i czasie sonifikacji 17 min (próbka 4) lub 34 min (próbka 3)], a rozkład wielkości mezoporów sporządzono wg modelu BJH przy użyciu niskotemperaturowej adsorpcji azotu (Fig. 3). Jak wynika z analizy Fig. 3 – Fig. 5, zastosowanie ultradźwięków do syntezy materiałów o hierarchicznej strukturze porowatej wpływa na rozmiar i rozkład wielkości makroporów (próbka 3 i 4 – Fig. 4 i Fig. 5).

Zastosowanie niewielkich energii sonifikacji (próbka 4) prowadzi do zmniejszenia rozmiaru makroporów z ok. 3 μm do 1 μm (Fig. 2) nie wpływając na rozmiar i dystrybucję mezoporów. Natomiast użycie pośrednich wielkości energii prowadzi do bimodalizacji rozkładu i zmniejszenia wielkości makroporów z 3 μm do 600 nm i 100 nm (próbka 3), a przy zastosowaniu dwukrotnie większej mocy i krótszego czasu sonifikacji do redystrybucji makroporów i uzyskania dwóch typów makroporów (7 μm i 600 nm) oraz dużych mezoporów (40 nm). Wprowadzenie dużych porcji energii, poprzez zastosowanie mocy 60 W i czasu 34 min, prowadzi do zmniejszenia wielkości makroporów z 3 μm do 600 nm oraz uzyskania mezoporów o średnicy ok. 20 nm.

Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób zmiany wielkości makroporów, zwłaszcza w materiałach o hierarchicznej strukturze porowatej, **znamienny tym**, że przygotowany zol reakcyjny wytworzony poprzez zmieszanie kolejno dodawanych składników: wody, kwasu azotowego, tetraetoksysilanu/tetrametoksysilanu, glikolu polietylenowego o masie cząsteczkowej z zakresu 6000÷35000, bromku cetylotrimetyloamoniowego w zakresie 5÷25:0÷2:0,1÷4:0÷1:0.1÷1, korzystnie 25:2:4:1:1, poddaje się mieszaniu za pomocą mieszadła ultradźwiękowego o mocy 1–500 W, w czasie 0,1–100 minut, po czym otrzymaną mieszaninę poddaje się żelowaniu, suszeniu, po-syntezowej obróbce i kalcynacji.

Rysunki

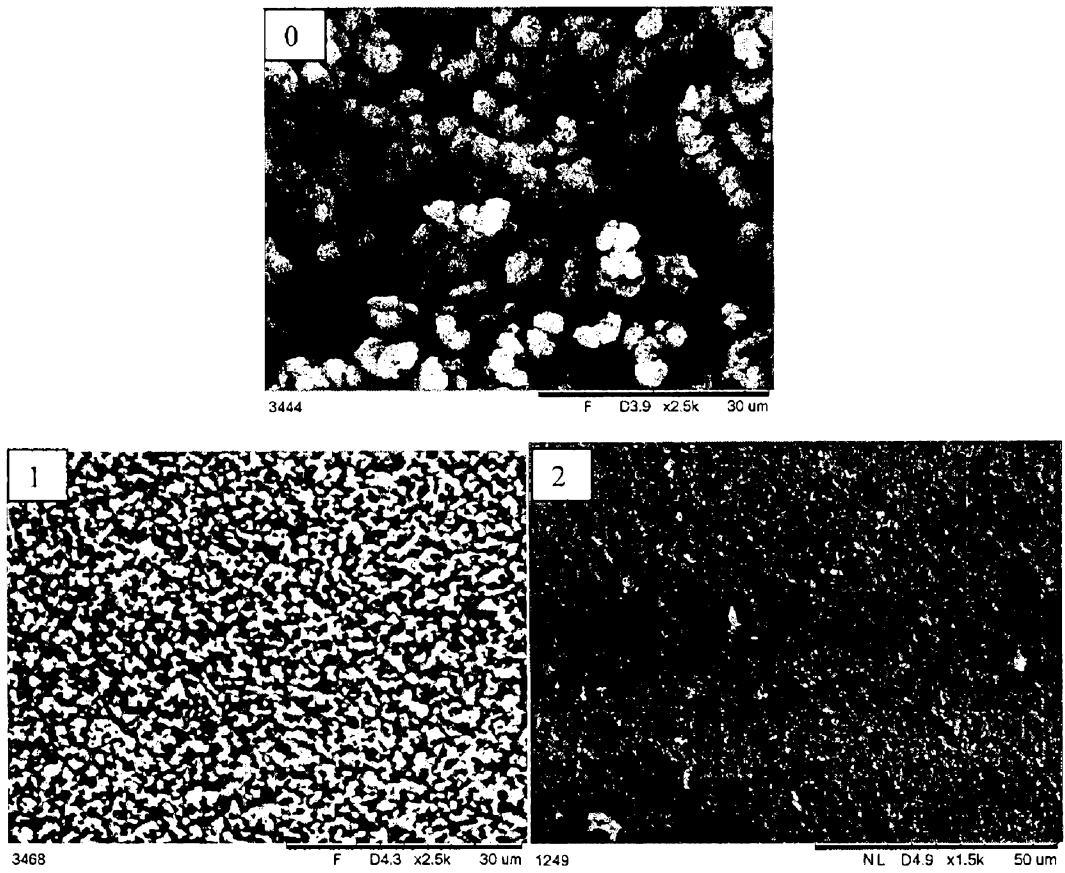


Fig.1

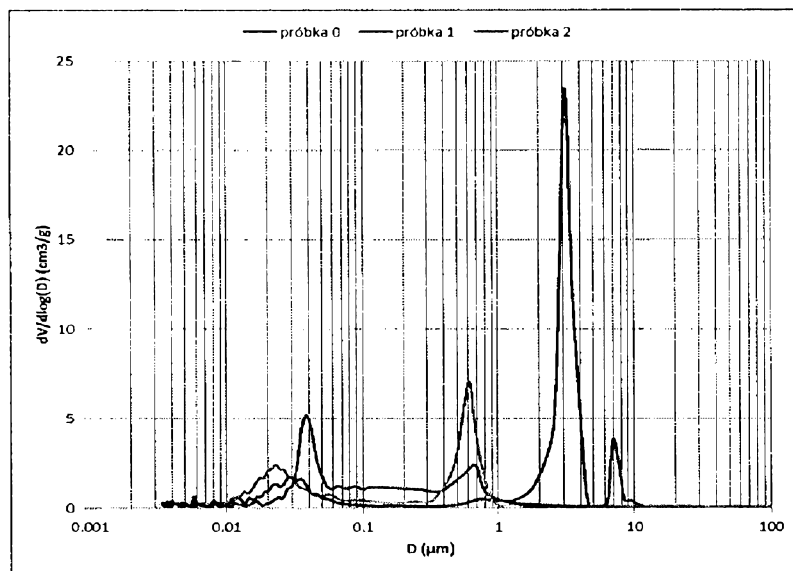


Fig.2

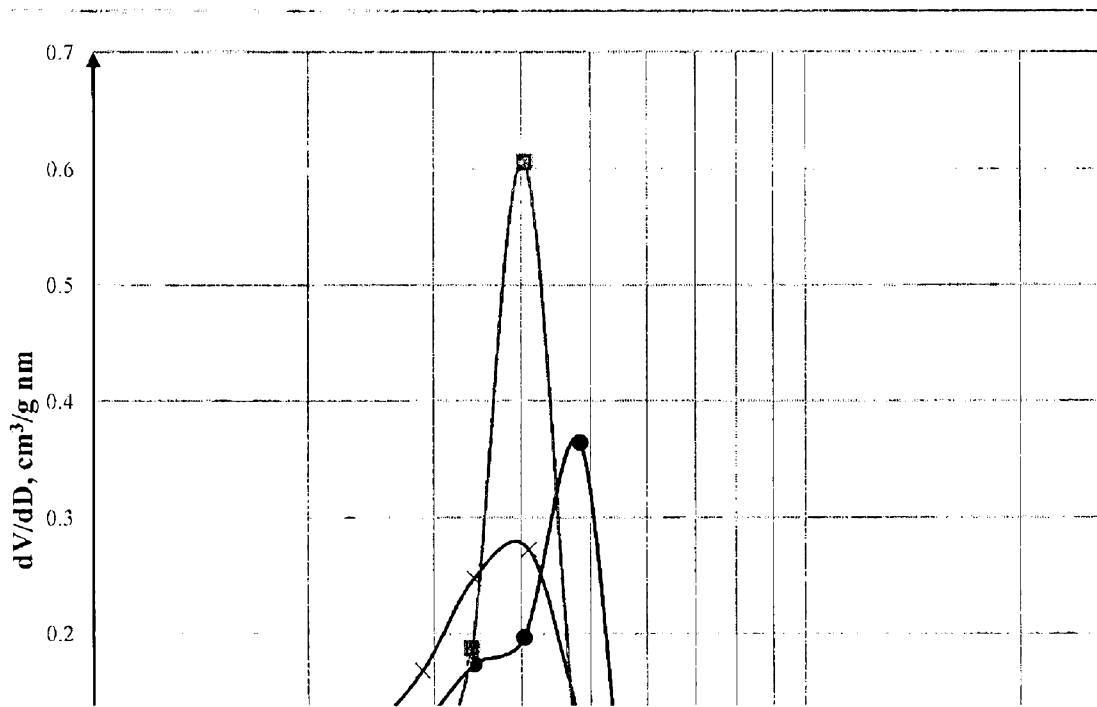
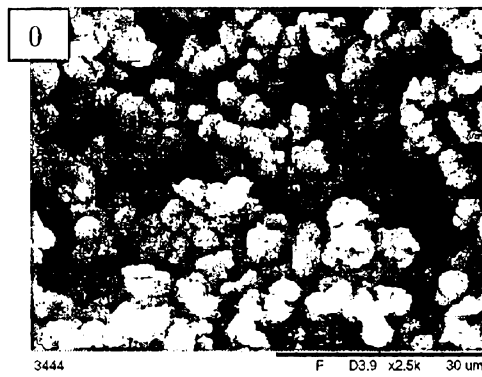


Fig.3



4

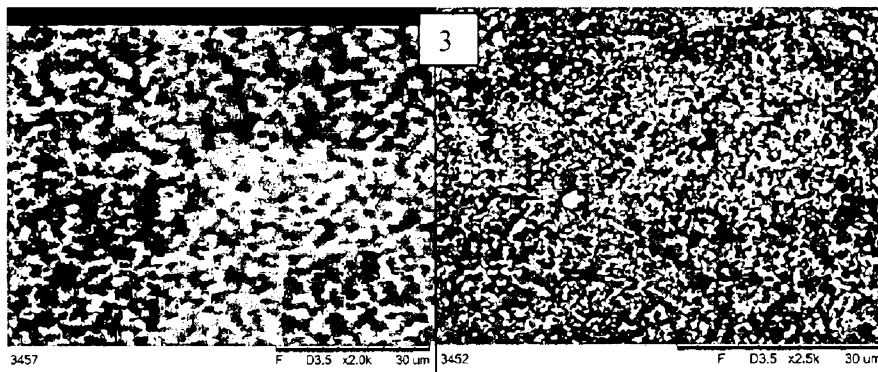


Fig.4

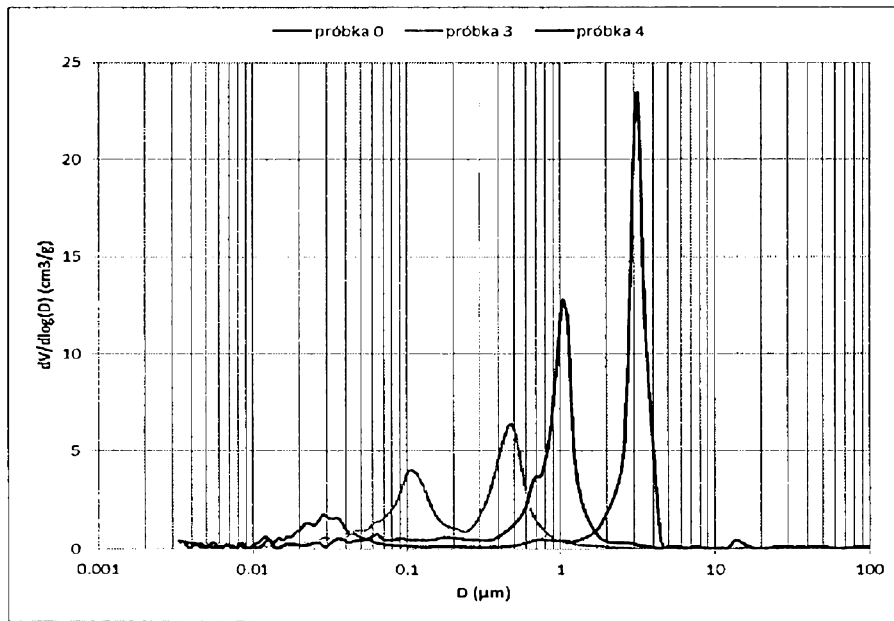


Fig.5

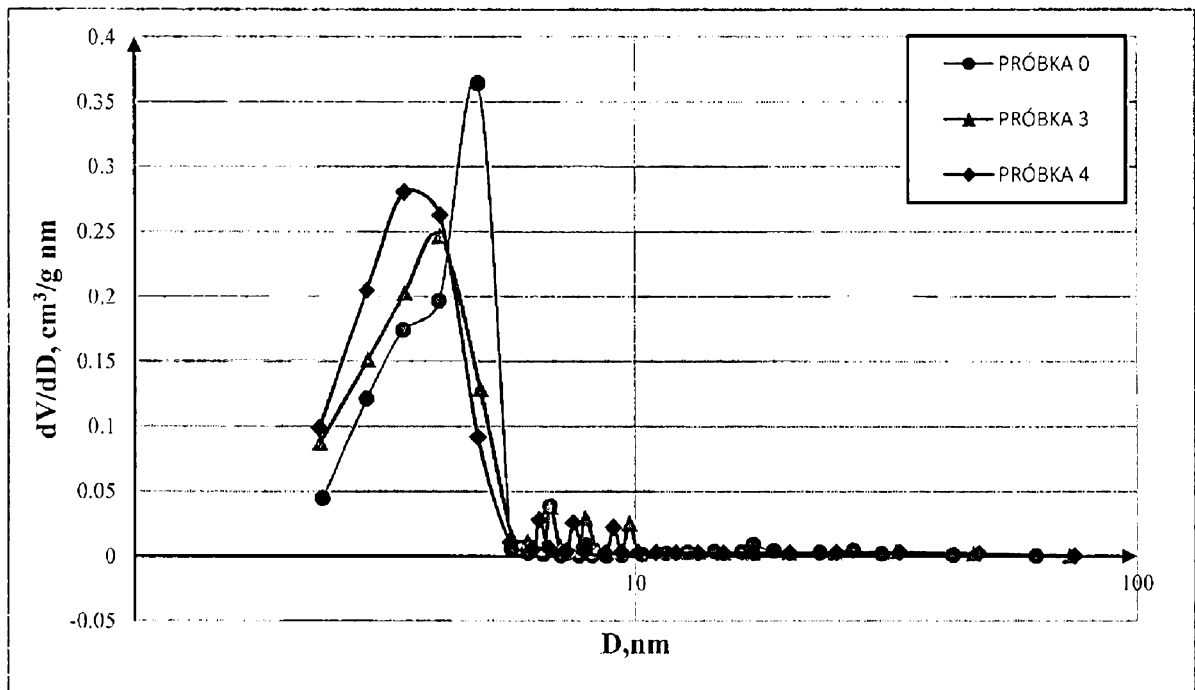


Fig.6