

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. Februar 2007 (15.02.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/017015 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
Nicht klassifiziert

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/006417

(22) Internationales Anmeldedatum:
1. Juli 2006 (01.07.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2005 038 044.1 10. August 2005 (10.08.2005) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **SORTECH AG** [DE/DE]; Weinbergweg 23, 06120
Halle (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **WOLF, Markus**
[DE/DE]; Am Dorfbach 16a, 79111 Freiburg (DE).
JÄSCHKE, Stefan [LI/LI]; Im Besch 4, FL-9494 Schaan
(LI).

(74) Anwalt: **WEITZEL & PARTNER**; Friedenstrasse 10,
89522 Heidenheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP,
KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA,
NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-
öffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: LAYER COMPOSITE AND PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung: SCHICHTVERBUND UND SEINE HERSTELLUNG

(57) Abstract: The invention relates to a method for production of a layer composite, comprising a metal support substrate and a silicate layer with the following method steps: a) production of the metal support substrate, b) production of silicate crystals and/or silicate particles by means of solvothermal synthesis, said solvothermal synthesis being carried out in at least one ionic liquid and c) coating of at least one surface of the metal support substrate with the silicate crystals and/or silicate particles produced in b).

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Schichtverbundes umfassend ein metallisches Trägersubstrat und eine Silikatschicht mit den Verfahrensschritten a) Bereitstellen des metallischen Trägersubstrates, b) Herstellen von Silikatkristallen und/ oder Silikatpartikeln mittels solvothermaler Synthese, wobei die solvothermale Synthese in mindestens einer ionischen Flüssigkeit durchgeführt wird und c) Beschichten mindestens einer Oberfläche des metallischen Träger-substrates mit den unter b) hergestellten Silikatkristallen und/ oder Silikatpartikel.



WO 2007/017015 A2

Schichtverbund und seine Herstellung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Schichtverbundes, umfassend eine metallische Trägerschicht und eine Silikatschicht sowie die Verwendung solcher Schichtverbunde in der Wärmepumpentechnik.

Silikate sind die Salze der Orthokieselsäure Si(OH)_4 und deren Kondensationsprodukte. Sie zeichnen sich nicht nur dadurch aus, dass sie die artenreichste Klasse der Mineralien bilden, sondern auch dadurch, dass sie technisch von großer Bedeutung sind. Neben Glas, Porzellan, Email, Tonwaren sind Zement und Wasserglas technisch wichtige, aus Silikaten bestehende Produkte.

Silikate können hinsichtlich ihres strukturellen Aufbaus eingeteilt werden in a) Silikate mit diskreten Anionen, wie den Nesosilikate (Inselsilikate, Orthosilikate mit dem Anion $[\text{SiO}_4]^{4-}$), Sorosilikate (Gruppensilikate, hier sind die $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder zu einer endlichen Gruppe verknüpft), Cyclosilikate (Ringsilikate, hier sind die $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder zu Ringen angeordnet), b) Inosilikate (Kettensilikate u. Bandsilikate, hier sind die $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder zu Ketten zusammengelagert, das heißt zu eindimensional unbegrenzten Gebilden, die als Polymere des Anions $[\text{SiO}_3]^{2-}$ anzusehen sind), c) Phyllosilikate (Blattsilikate und Schichtsilikate, hier sind die $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder jeweils in einer Ebene miteinander verkettet; sie bilden also Schichtengitter und können als Polymere des Anions $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$ betrachtet werden) und d) Tectosilikate (Gerüstsilikate, hier setzt sich die Verkettung der $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder in allen drei Raumrichtungen fort, so dass dreidimensionale Netzwerke gebildet werden). Zu den Tectosilikaten zählen insbesondere die Zeolithe und die Feldspäte, die zu den technisch wichtigsten Silikat Mineralien zu zählen sind.

Zeolithe sind Silikat-Mineralien und insbesondere Aluminosilikate mit einer chemisch komplexen Struktur, welche durch die Ausbildung poröser

Tetraedernetzwerke charakterisiert ist. Nach der allgemeinen Definition der IZA (International Zeolithe Association) werden unter Zeolithe solche Mineralien verstanden, welche Tetraedernetzwerke mit einer Netzwerkdichte von mehr als 19 Tetraeder-Atomen pro $1000 \text{ \AA}^3$ aufweisen. Zeolithe weisen eine Struktur mit inneren Hohlräumen auf, wobei diese Hohlräume molekulare Größendimensionen annehmen. Hieraus begründet sich die Eigenschaft von Zeolithen, Fremdatome oder Fremdmoleküle in ihre mikroporöse Struktur aufnehmen zu können, beispielsweise können Zeolithe große Mengen von Wasser speichern und bei Erhitzung wieder freigeben. Zeolith-Materialien in Kontakt mit einem Wärmetauscher sind daher besonders geeignet zum Aufbau eines Latent-Wärmespeichers. Hierzu werden nach dem Stand der Technik entweder Schüttungen von Zeolith-Materialien oder Zeolithe verwendet, welche in offenporige Festkörper, etwa Metallschwämmen, die in thermischem Kontakt mit einem Wärmetauscher stehen, eingebracht sind. Für letzteres wird beispielsweise auf die DE 101 59 652 C2 verwiesen.

Für Anwendungen, bei denen den Zeolithen Wärme zugeführt wird beziehungsweise bei denen vom Zeolith-Material Wärme abgezogen werden soll, sind lose Zeolith-Schüttungen deshalb ungeeignet, weil ein hinreichender thermischer Kontakt zu angrenzenden Wärmetauscherstrukturen nur unzureichend bewerkstelligt werden kann. Außerdem muss insbesondere für Latentwärmespeicher das üblicherweise als Sorptiv bezeichnete Arbeitsmedium dem Zeolith als Sorbens-Material in effektiver Art und Weise zugeführt werden. Dies setzt makroskopische Kanalstrukturen im Sorbens-Material voraus. Aus diesem Grund wird für solche Anwendungszwecke das als Pulver synthetisierte Zeolith zu größeren Einheiten in Form von Pellets mit Hilfe eines Binders verpresst. Nachteilig ist jedoch, dass durch die meisten Bindemittel die anwendungsrelevanten Eigenschaften der Zeolithe beeinflusst und meist nachteilig verändert werden. Außerdem kann bei der Verwendung von Pellets noch kein hinreichender thermischer Kontakt zu angrenzenden Wärmetauschern sichergestellt werden. Aus diesem Grund werden Systeme aus Wärmetauschern vorgeschlagen, auf die eine Zeolith-Schicht aufgebracht wird. Typisch für die

bekannten Beschichtungsverfahren von Substraten mit Zeolithen ist ein vorangehender Syntheseschritt, bei dem zunächst das Zeolith-Material hergestellt wird. Dieses Zeolith-Material kann mechanisch nachbehandelt werden, etwa durch Zerkleinerungs- oder Mahlschritte, so dass ein pulverförmiges Zeolith entsteht.

5 Nachfolgend wird das so vorsynthetisierte Zeolith-Material mit einem Binder vermischt und auf das Trägersubstrat aufgebracht.

Nachteilig an einer solchen Vorgehensweise ist jedoch, dass insbesondere bei komplexen, dreidimensionalen Wärmetauscherstrukturen das Aufbringen von
10 gleichmäßig dicken Zeolith-Schichten auf der gesamten Oberfläche des Wärmetauschers schwierig ist. Außerdem weist ein solches postsynthetisches Beschichtungsverfahren eine Vielzahl von Herstellungsschritten auf. Ferner verändern die meisten Binder die Eigenschaften der Zeolithe, da für die zubindenden Moleküle kein ungehinderter Zugang zur mikroporösen Innenstruktur
15 der Zeolith-Partikel vorliegt.

In der Literatur sind eine Vielzahl an Vorschlägen zu Synthese von Silikaten gemacht worden. Vorrangig sind hier die Synthese nach einem Sol-Gel-Verfahren oder die Hydrothermalsynthese zu nennen. Dabei ist unter einer
20 Hydrothermalsynthese allgemein die Synthese von Mineralien und chemischen Verbindungen durch Kristallisation aus hochoverhitzten wässrigen Lösungen – hydrothermale Lösungen mit einer Temperatur von mehr als 100 °C und einem Druck von mehr als 1 bar – zu verstehen. Die Hydrothermalsynthese wird meist in Druckgefäßen ausgeführt, da die angewendeten Temperaturen weit über dem
25 Siedepunkt des Wassers, meist sogar über dessen kritische Temperatur $T_K = 374\text{ °C}$ liegen. Im überkritischen Zustand löst Wasser manche normalerweise wasserunlöslichen Stoffe. Das verstärkte Lösevermögen resultiert dabei höchst wahrscheinlich aus der Kompression, die bei geringerem Abstand eine verstärkte Wechselwirkung mit dem gelösten Stoff bewirkt. Mit der Hydrothermalsynthese
30 besteht damit grundsätzlich die Möglichkeit zur Herstellung von mesoskopischen anorganischen Kolloiden, Kristallen oder Pulvern in wässrigen Systemen. Diese Synthese führt großtechnisch in der Regel zu Partikel mit einem

Partikeldurchmesser von einigen wenigen μm Durchmesser.

Neben diesen schon seit längerer Zeit bekannten Verfahren ist in jüngerer Zeit auch ein Spin-coating-Verfahren zu Herstellung von Silikatschichten bekannt geworden. So wird mit der WO 02/ 032 589 A1 die Herstellung von porösen Schichten, poröse Schichten selbst und die Verwendung dieser Schichten in der Mikroelektronik beschrieben. Die Schichten können aus periodischen porösen Partikeln aus einem Zeolith bestehen, wobei die Partikel einen Teilchendurchmesser im Nanometerbereich und die Schichten selbst eine Dicke von 30 bis 1000 nm aufweisen. Die beschriebenen Schichten werden dabei auf eine Siliziumoberfläche aufgebracht.

Ein Hauptproblem bei der Hydrothermalsynthese von Silikaten besteht in der Keimbildung, welche die Morphologie und die Größenverteilung der entstehenden Partikel bestimmt. Die Bildung der Keime und allgemein jeder Kristalle oder Partikel stellt dabei in einer thermodynamischen Betrachtungsweise eine Phasenbildung dar und unterliegt somit auch deren Gesetzmäßigkeiten. Da Partikel aus einer Vielzahl von Teilchen gebildet werden, ist es aufgrund der Entropieabnahme sehr unwahrscheinlich, dass eine spontane Partikelbildung stattfindet. Somit erfordert eine Fällung bzw. Partikel-, Pulver- oder Kristallbildung immer eine Induktionsphase, in der primäre Keimkristalle gebildet werden. Findet in der Induktionsphase eine langsame Keimbildung statt, so hat dies zur Folge, dass in der Regel Partikel mit einer relativ breiten Größenverteilung und einer energetisch minimierten Partikeloberfläche gebildet werden. Erfolgt dagegen eine schnelle Keimbildung, so führt diese zu homogenem Wachstum, relativ kleiner Partikel und einer engen Größenverteilung.

Für die Abscheidung von dichten Silikatschichten auf einem metallischen Substrat in einer hydrothermalen Synthese sind die Prozesse der Keimbildung in Lösung und/oder auf dem Substrat, des Transportes der Keime auf die Oberfläche und deren möglichst homogenes, laterales Wachstum auf der Substratoberfläche, notwendige Bedingungen.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht daher darin, ein Verfahren

bereitzustellen, mit dem innerhalb einer kurzen Beschichtungszeit die Herstellung einer gleichmäßigen und homogenen Beschichtung eines metallischen Trägers mit Silikaten ermöglicht wird. Darüber hinaus ist es eine Aufgabe der Erfindung ein Verfahren bereitzustellen, in dem eine Beschichtung mittels Silikaten erfolgt, wobei diese Schicht einzelne Partikel umfasst, die ihrerseits eine sehr enge Größenverteilung aufweisen. Zudem soll eine laterale homogene Abscheidung von Silikat-Dickschichten auf einem metallischen Substrat bereitgestellt werden, die in direkter Weise durchgeführt werden kann. Eine weitere Aufgabe der Erfindung besteht darin, einen Schichtverbund bereitzustellen, der mittels einer kostengünstigen Methode hergestellt werden kann.

Gelöst werden diese Aufgaben durch ein Verfahren zur Herstellung eines Schichtverbundes umfassend ein metallisches Trägersubstrat und eine Silikatschicht mit den Verfahrensschritten a) Bereitstellen des metallischen Trägersubstrates, b) Herstellen von Silikatkristallen und/ oder Silikatpartikel mittels solvothermalen Synthese in mindestens einer ionischen Flüssigkeit und c) Beschichten mindestens einer Oberfläche des metallischen Trägersubstrates mit den unter b) hergestellten Silikatkristallen und/ oder Silikatpartikel.

Dabei sind hier und im Folgenden unter einer solvothermalen Synthese eine zu einer hydrothermale Synthese analoge Synthese in einem von Wasser verschiedenem Solvens zu verstehen, wobei die Temperatur und die Drücke dem jeweiligen Solvens angepasst werden. Unter einer Schicht ist im Kontext dieser Schrift eine durchgehende Substanzschicht zu verstehen, die bis auf eventuelle Fehlstellen flächendeckend ist. Des Weiteren ist unter einer ionischen Flüssigkeit ein Salz zu verstehen, das bei Raumtemperatur flüssig ist und, das aus einem komplexen anorganischen Kation oder einem Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel, Phosphor oder anderen Homologen als Heteroatom enthaltenden organischen Kation und anorganischen oder organischen Anionen aufgebaut ist. Sowohl Kation als auch Anion können durch geeignete Derivatisierung so aufgebaut werden, dass sie räumlich anspruchsvoll sind und den Existenzbereich der Flüssigkeit erweitert. Diese ionischen Flüssigkeiten zeichnen sich gleichwohl, dass es sich um

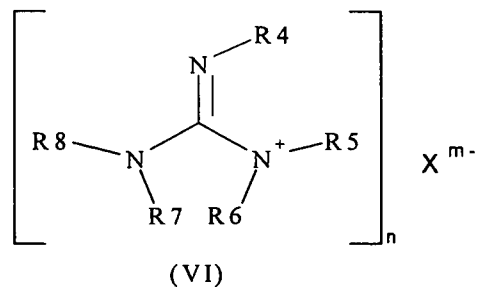
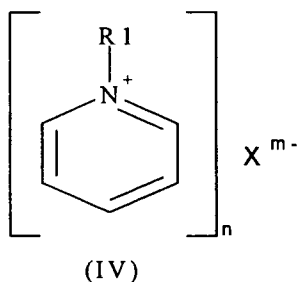
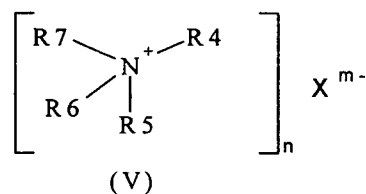
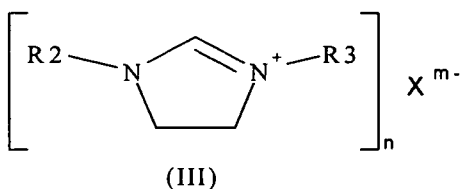
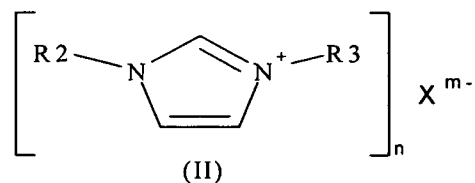
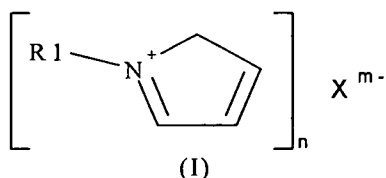
Salze handelt, durch sehr niedrige Schmelzpunkte aus. Darüber hinaus weisen ionische Flüssigkeiten breite thermische Flüssigkeitsbereiche auf, zeigen eine hohe thermische Stabilität und sind hydrolysestabil. Aufgrund ihrer physikochemischen Eigenschaften als geschmolzene Salze, d.h. weil Kationen und Anionen ohne Solvathüllen frei gegeneinander beweglich sind, haben ionische Flüssigkeiten im thermischen Stabilitätsbereich in der Regel keinen Eigendampfdruck. Ob in seltenen Fällen Ionenpaare oder gar einzelne Ionen durch thermische Anregung aus der Flüssigkeit in die Gasphase verdampft werden können, ist zur Zeit noch nicht zweifelsfrei geklärt. Eine Zusammenfassung zu der Art und den Eigenschaften der Ionische Flüssigkeiten sind in P. Wasserscheid, T. Welton „Ionic Liquids in Synthesis“ Wiley VCH 2003 gegeben.

Überraschender Weise hat sich gezeigt, dass sich durch die Verwendung von mindestens einer ionischen Flüssigkeit als Solvens in der solvothermalen Synthese von Silikaten eine im Vergleich zu der bekannten hydrothermalen Synthese 1000-fach schnellere Keimbildung einstellt. Damit sind bei der Verwendung einer ionischen Flüssigkeit als Solvens in der Synthese von Silikatkristallen und/ oder Silikatpartikel deutlich kürzere Syntheszeiten möglich, die etwa der Hälfte der Syntheszeit in Wasser entsprechen. Zudem wird durch die Verwendung von mindestens einer ionischen Flüssigkeit als Solvens eine im Vergleich zu der bekannten hydrothermalen Synthese hinsichtlich der Sicherheitstechnik aufwendiger Apparateaufbau nicht benötigt. Durch die niedrigeren Gesamtdrucke ist eine für hohe Drücke notwendige Sicherheitstechnik nicht erforderlich. Es hat sich weiterhin als überraschenden Effekt herausgestellt, dass die Synthese von unerwünschten Spezies, wie dies in einer wässrigen Umgebung oder mit Wasser als Solvens der Fall ist, weitgehend unterdrückt werden kann. Ein weiterer Vorteil bei der Verwendung der ionischen Flüssigkeiten als Solvenz in der solvothermalen Synthese von Silikaten besteht darin, das durch die Wahl der Anionen und der Kationen der ionischen Flüssigkeiten Lösungseigenschaften erreicht werden, die in der hydrothermalen Synthese nur durch die Kombination von Wasser als Lösungsmittel und gelösten

Neutramolekülen oder Elektrolyten erreicht werden.

Gemäß einem zweiten bevorzugten Verfahren wird die Synthese der Silikatkristalle und/ oder Silikatpartikel in einem Gemisch aus mindestens zwei verschiedenen ionischen Flüssigkeiten durchgeführt.

Die in einem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte ionische Flüssigkeit oder das Gemisch aus mindestens zwei ionischen Flüssigkeiten umfasst dabei vorzugsweise mindestens ein Salz, aufweisend ein hydrophiles oder hydrophobes Anion X, insbesondere ein hydrophiles oder hydrophobes ein-, zwei- oder dreiwertiges Anion X^{m-} mit $m = 1, 2$ oder 3 , und als Kation ein fünf- oder sechsgliedriges, aromatisches, teilgesättigtes oder ungesättigtes, stickstoffhaltiges Heterocyclen-Kation, ein Ammonium-Kation oder ein Guanidinium-Kation. Insbesondere kann das Salz ein Pyrrolium-Salz [Formel (I)], Imidazolium-Salz [Formel (II)], Imidazolidinium-Salz [Formel (III)], Pyridinium-Salz [Formel (IV)], Ammonium-Salz [Formel (V)] oder ein Guanidinium-Salz [Formel (VI)] mit den nachfolgenden Strukturen sein:



wobei X^{m-} ein ein-, zwei- oder dreiwertiges Anion mit $m = 1, 2$ oder 3 ist,
wobei n die Anzahl der einwertigen Kationen in dem Salz bedeutet und den Wert
 $n = 1, 2$ oder 3 aufweist und n der Wertigkeit des Anions entspricht,

wobei R_1 eine Alkyl-, Alken- oder Aryl-Gruppe sein kann,

5 wobei R_2 und R_3 gleich oder unterschiedlich Wasserstoff, eine Alkyl-, Alken- oder
Aryl-Gruppe sein kann, mit der Maßgabe, dass R_2 und R_3 gleiche oder
unterschiedliche Bedeutungen besitzen können, und mindestens ein Rest R_2 oder
 R_3 eine Alkyl-, Alken- oder Aryl-Gruppe ist,

10 wobei R_4, R_5, R_6, R_7 und R_8 gleich oder unterschiedlich Wasserstoff, eine Alkyl-,
Alken- oder Aryl-Gruppe sein kann mit der Maßgabe, dass mindestens ein Rest $R_4,$
 R_5, R_6, R_7 oder R_8 eine Alkyl-, Alken- oder Aryl-Gruppe ist und dass $R_4, R_5, R_6,$
 R_7 und R_8 gleiche oder unterschiedliche Bedeutungen besitzen können.

15 Insbesondere umfasst die ionische Flüssigkeit oder das Gemisch aus mindestens
zwei ionischen Flüssigkeiten dabei vorzugsweise mindestens ein Salz, aufweisend
ein hydrophiles oder hydrophobes Anion X , insbesondere ein ein-, zwei- oder
driewertiges Anion X^{m-} mit $m = 1, 2$ oder 3 und als Kation ein fünf- oder
sechsgliedriges, aromatisches, teilgesättigtes oder ungesättigtes, stickstoffhaltiges
Heterocyclen-Kation, ein Ammonium-Kation oder ein Guanidinium-Kation gemäß
20 einer der Formeln I bis VI

wobei n die Anzahl der einwertigen Kationen in dem Salz bedeutet und den Wert
 $n = 1, 2$ oder 3 aufweist und n der Wertigkeit des Anions entspricht,

wobei R_1 eine Alkyl-, Alken- oder Aryl-Gruppe sein kann,

25 wobei R_2 und R_3 gleich oder unterschiedlich Wasserstoff, eine Alkyl-, Alken- oder
Aryl-Gruppe sein kann, mit der Maßgabe, dass R_2 und R_3 gleiche oder
unterschiedliche Bedeutungen besitzen können, und mindestens ein Rest R_2 oder
 R_3 eine Alkyl-, Alken- oder Aryl-Gruppe ist,

30 wobei R_4, R_5, R_6, R_7 und R_8 gleich oder unterschiedlich Wasserstoff, eine Alkyl-,
Alken- oder Aryl-Gruppe sein kann mit der Maßgabe, dass mindestens ein Rest $R_4,$
 R_5, R_6, R_7 oder R_8 eine Alkyl-, Alken- oder Aryl-Gruppe ist und dass $R_4, R_5, R_6,$
 R_7 und R_8 gleiche oder unterschiedliche Bedeutungen besitzen können und
wobei die Alkyl-Gruppe oder Alken-Gruppe ein linearer, verzweigter, gesättigter

und/ oder ungesättigter Alkylrest mit einer Kohlenstoffkettenlänge von C-1 bis C-30 bedeutet und weiterhin besonders bevorzugt ein Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, 1-Methylethyl-, n-Butyl-, 1-Methylpropyl-, 2-Methylpropyl-, 1,1-Dimethylethyl-, n-Pentyl-, 1-Methylbutyl-, 2-Methylbutyl-, 3-Methylbutyl-, 1-Ethylpropyl-, 2-Ethylpropyl-, 1,1-Dimethylpropyl-, 1,2-Dimethylpropyl-, 2,2-Dimethylpropyl-, n-Hexyl-, 2-Ethylhexyl-, n-Heptyl-, n-Octyl-, n-Nonyl-, n-Decyl-, n-Undecyl- oder n-Dodecyl-Rest bedeutet.

Die in einem erfindungsgemäßen Verfahren weiterhin bevorzugt eingesetzte ionische Flüssigkeit oder das Gemisch aus mindestens zwei ionischen Flüssigkeiten umfasst dabei mindestens ein Salz, aufweisend ein ein-, zwei oder dreiwertiges Anion X^{m-} mit $m = 1, 2$ oder 3 , und als Kation ein fünf- oder sechsgliedriges, aromatisches, teilgesättigtes oder ungesättigtes, stickstoffhaltiges Heterocyclen-Kation, ein Ammonium-Kation oder ein Guanidinium Kation gemäß einer der Formeln I bis VI,

wobei n die Anzahl der einwertigen Kationen in dem Salz bedeutet und den Wert $n = 1, 2$ oder 3 aufweist und n der Wertigkeit des Anions entspricht,

wobei R_1 eine Alkyl-, Alken- oder Aryl-Gruppe sein kann,

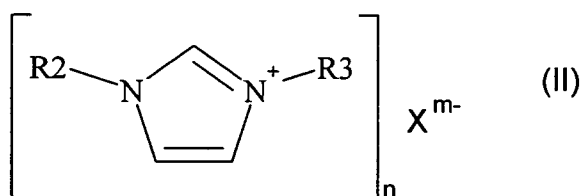
wobei R_2 und R_3 gleich oder unterschiedlich Wasserstoff, eine Alkyl-, Alken- oder Aryl-Gruppe sein kann, mit der Maßgabe, dass R_2 und R_3 gleiche oder unterschiedliche Bedeutungen besitzen können, und mindestens ein Rest R_2 oder R_3 eine Alkyl-, Alken- oder Aryl-Gruppe ist,

wobei R_4, R_5, R_6, R_7 und R_8 gleich oder unterschiedlich Wasserstoff, eine Alkyl-, Alken- oder Aryl-Gruppe sein kann mit der Maßgabe, dass mindestens ein Rest R_4, R_5, R_6, R_7 oder R_8 eine Alkyl-, Alken- oder Aryl-Gruppe ist und dass R_4, R_5, R_6, R_7 und R_8 gleiche oder unterschiedliche Bedeutungen besitzen können und

wobei X^{m-} ein Anion aus der Gruppe Tetrafluoroborat (BF_4^-), Alkyl-Borat insbesondere Tetraalkylborat ($B(OR)_4^-$ mit $R = \text{Alkyl}$) ganz besonders Triethylhexylborat ($(C_2H_5O)_3(C_6H_{12}O)B^-$), Phosphat (PO_4^{3-}), Halogeno-Phosphat insbesondere Hexafluorophosphat (PF_6^-), organische Phosphate insbesondere Alkylphosphate oder Arylphosphate ($RO-PO_3^-$ mit $R = \text{Alkyl oder Aryl}$), Nitrat (NO_3^-), Sulfat (SO_4^{2-}), organische Sulfate insbesondere Alkylsulfate oder

Arylsulfate (ROSO_3^- mit $\text{R} = \text{Alkyl}$ oder Aryl), organische Sulfonate insbesondere Alkylsulfonate oder Arylsulfonate (R-SO_3^- mit $\text{R} = \text{Alkyl}$ oder Aryl) ganz besonders Toluolsulfonyl ($p\text{-CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-SO}_3^-$), Carboxylat (R-COO^- mit $\text{R} = \text{Alkyl}$), Methanid ($[\text{HCR}^8\text{R}^9]^-$ und $[\text{CR}^8\text{R}^9\text{R}^{10}]^-$ mit $\text{R}^8, \text{R}^9, \text{R}^{10} = \text{CN}, \text{NO}$ oder NO_2 , wobei $\text{R}^8, \text{R}^9, \text{R}^{10}$ gleich oder unterschiedlich sein können), Halogen insbesondere Fluorid (F^-), Chlorid (Cl^-) oder Bromid (Br^-) oder Pseudohalogenid insbesondere Azid (N_3^-), Cyanid (CN^-), Cyanat (OCN^-), Fulminat (R_2CNO^- mit $\text{R} = \text{Alkyl}$ oder Aryl) oder Thiocyanat (SCN^-) bedeutet und wobei insbesondere jede Alkylgruppe R der Anionen X^{m-} oder, falls zwei Alkylgruppen R vorgesehen sind, jede Alkylgruppe R der Anionen X^{m-} gleich oder verschieden voneinander ein linearer, verzweigter, gesättigter und/ oder ungesättigter Alkylrest mit einer Kohlenstoffkettenlänge von C-1 bis C-30 bedeutet und weiterhin besonders bevorzugt ein Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, 1-Methylethyl-, n-Butyl-, 1-Methylpropyl-, 2-Methylpropyl-, 1,1-Dimethylethyl-, n-Pentyl-, 1-Methylbutyl-, 2-Methylbutyl-, 3-Methylbutyl-, 1-Ethylpropyl-, 2-Ethylpropyl-, 1,1-Dimethylpropyl-, 1,2-Dimethylpropyl-, 2,2-Dimethylpropyl-, n-Hexyl-, 2-Ethylhexyl-, n-Heptyl-, n-Octyl-, n-Nonyl-, n-Decyl-, n-Undecyl- oder n-Dodecyl-Rest bedeutet.

Es ist weiterhin bevorzugt, dass die ionische Flüssigkeit 1,3-Dialkylimidazolium-Kationen und ein hydrophiles oder hydrophobes Anion X , insbesondere ein-, zwei- oder dreiwertige Anionen X^{m-} mit $m = 1, 2$ oder 3 gemäß Formel II umfasst,



wobei n die Anzahl der einwertigen Kationen in dem Salz bedeutet und den Wert $n = 1, 2$ oder 3 aufweist und n der Wertigkeit des Anions entspricht,

wobei R2 und R3 unabhängig voneinander ein linearer, verzweigter, gesättigter und/ oder ungesättigter Alkylrest mit einer Kohlenstoffkettenlänge von C-1 bis C-30 bedeutet und

wobei X^{m-} ein Anion aus der Gruppe Tetrafluoroborat (BF_4^-), Alkyl-Borat ($B(OR)_4^-$ mit $R = \text{Alkyl}$), Phosphat (PO_4^{3-}), Halogeno-Phosphat (PY_6^- mit $Y = \text{Halogen}$), Alkyl- oder Arylphosphat ($RO-PO_3^-$ mit $R = \text{Alkyl oder Aryl}$), Nitrat (NO_3^-), Sulfat (SO_4^{2-}), Alkyl- oder Arylsulfate ($RO-SO_3^-$ mit $R = \text{Alkyl oder Aryl}$), Alkyl- oder Arylsulfonate ($R-SO_3^-$ mit $R = \text{Alkyl oder Aryl}$), Carboxylat ($R-COO^-$ mit $R = \text{Alkyl}$), Methanid ($[HCR^8R^9]^-$ und $[CR^8R^9R^{10}]^-$ mit $R^8, R^9, R^{10} = \text{CN, NO oder } NO_2$, wobei R^8, R^9, R^{10} gleich oder unterschiedlich sein können), Fluorid (F^-), Chlorid (Cl^-), Bromid (Br^-), Azid (N_3^-), Cyanid (CN^-), Cyanat (OCN^-), Fulminat (R_2CNO^- mit $R = \text{Alkyl oder Aryl}$) oder Thiocyanat (SCN^-) bedeutet und

wobei jede Alkylgruppe R der Anionen X^{m-} oder, falls zwei Alkylgruppen R vorgesehen sind, jede Alkylgruppe R der Anionen X^{m-} gleich oder verschieden voneinander, ein linearer, verzweigter, gesättigter und/ oder ungesättigter Alkylrest mit einer Kohlenstoffkettenlänge von C-1 bis C-30 bedeutet.

Insbesondere kann auch bevorzugt sein, dass die ionische Flüssigkeit oder das Gemisch aus mindestens zwei ionischen Flüssigkeiten 1,3-Dialkylimidazolium-Kationen (Formel II, wobei R_2, R_3 unabhängig voneinander Alkyl bedeutet) und ein hydrophiles oder hydrophobes Anion X , insbesondere ein, zwei- oder dreiwertige Anionen X^{m-} mit $m = 1, 2$ oder 3 umfasst,

wobei Alkyl unabhängig voneinander ein linearer, verzweigter, gesättigter und/ oder ungesättigter Alkylrest mit einer Kohlenstoffkettenlänge von C-1 bis C-30 bedeutet und insbesondere Methyl, Ethyl, n-Propyl, 1-Methylethyl, n-Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 1-Ethylpropyl, 2-Ethylpropyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl, n-Hexyl, 2-Ethylhexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl oder n-Dodecyl bedeutet und

wobei X^{m-} insbesondere ein Anion aus der Gruppe Tetrafluoroborat (BF_4^-), Alkyl-Borat insbesondere Tetraalkylborat ($B(OR)_4^-$ mit $R = \text{Alkyl}$) ganz besonders Triethylhexylborat ($(C_2H_5O)_3(C_6H_{12}O)B^-$), Phosphat (PO_4^{3-}), Halogeno-Phosphat insbesondere Hexafluorophosphat (PF_6^-), organische Phosphate insbesondere Alkylphosphate oder Arylphosphate ($RO-PO_3^-$ mit $R = \text{Alkyl oder Aryl}$), Nitrat (NO_3^-), Sulfat (SO_4^{2-}), organische Sulfate insbesondere

Alkylsulfate oder Arylsulfate (ROSO_3^- mit $\text{R} = \text{Alkyl}$ oder Aryl), organische Sulfonate insbesondere Alkylsulfonate oder Arylsulfonate (R-SO_3^- mit $\text{R} = \text{Alkyl}$ oder Aryl) ganz besonders Toluolsulfonyl ($p\text{-CH}_3(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-SO}_3^-$), Carboxylat (RCOO^- mit $\text{R} = \text{Alkyl}$), Methanid ($[\text{HCR}^8\text{R}^9]^-$ und $[\text{CR}^8\text{R}^9\text{R}^{10}]^-$ mit $\text{R}^8, \text{R}^9, \text{R}^{10} = \text{CN}, \text{NO}$ oder NO_2 , wobei $\text{R}^8, \text{R}^9, \text{R}^{10}$ gleich oder unterschiedlich sein können), Halogen insbesondere Fluorid (F^-), Chlorid (Cl^-) oder Bromid (Br^-) oder Pseudohalogenid insbesondere Azid (N_3^-), Cyanid (CN^-), Cyanat (OCN^-), Fulminat (R_2CNO^- mit $\text{R} = \text{Alkyl}$ oder Aryl) oder Thiocyanat (SCN^-) bedeutet und wobei insbesondere jede Alkylgruppe R der Anionen X^{m-} oder, falls zwei Alkylgruppen R vorgesehen sind, jede Alkylgruppe R der Anionen X^{m-} gleich oder verschieden voneinander ein linearer, verzweigter, gesättigter und/ oder ungesättigter Alkylrest mit einer Kohlenstoffkettenlänge von C-1 bis C-30 bedeutet und weiterhin besonders bevorzugt ein Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, 1-Methylethyl-, n-Butyl-, 1-Methylpropyl-, 2-Methylpropyl-, 1,1-Dimethylethyl-, n-Pentyl-, 1-Methylbutyl-, 2-Methylbutyl-, 3-Methylbutyl-, 1-Ethylpropyl-, 2-Ethylpropyl-, 1,1-Dimethylpropyl-, 1,2-Dimethylpropyl-, 2,2-Dimethylpropyl-, n-Hexyl-, 2-Ethylhexyl-, n-Heptyl-, n-Octyl-, n-Nonyl-, n-Decyl-, n-Undecyl- oder n-Dodecyl-Rest bedeutet.

Gemäß einem ganz besonders bevorzugten Verfahren umfasst die ionische Flüssigkeit oder das Gemisch aus mindestens zwei ionischen Flüssigkeiten mindestens ein 1-Alkyl-3-methylimidazoliumhalogenid [Formel (II) wobei $\text{R}_3 = \text{Methyl}$ und $\text{R}_2 = \text{Alkyl}$ bedeutet], wobei Alkyl ein linearer oder verzweigter, gesättigter Kohlenwasserstoff mit einer Kohlenstoffkettenlänge von C-1 bis C-30 und insbesondere Methyl, Ethyl, n-Propyl, 1-Methylethyl, n-Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 1-Ethylpropyl, 2-Ethylpropyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl, n-Hexyl, 2-Ethylhexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl oder n-Dodecyl bedeutet und wobei Halogenid Chlorid oder Bromid bedeutet.

Es gibt weitere Möglichkeiten von Anion-Kation-Kombinationen, die als ionische Flüssigkeit geeignet sein können. Insbesondere können durch systematische

Kombination von Anionen und Kationen Salze ionische Flüssigkeiten als solvothermale Lösemittel-Phasen mit bestimmten Eigenschaften, wie zum Beispiel Schmelzpunkt und thermische Stabilität, hergestellt werden. In einer bevorzugten Variante der Erfindung stellt die ionische Flüssigkeit selbst eine Brönstedsäure bzw. deren Salz dar und dient somit als Protonen-/ Kationenquelle bzw. enthält eine Brönstedsäure bzw. deren Salze, die als Protonen/ Kationenquelle dienen.

Darüber hinaus kann weiter vorgesehen sein, dass die ionische Flüssigkeit oder das Gemisch aus mindestens zwei ionischen Flüssigkeiten zusätzlich Promotorionen umfasst, wobei diese ausgewählt werden aus der Gruppe Phosphat (PO_4^{3-}), organische Phosphate (RO-PO_3^-), Nitrat (NO_3^-), Sulfat (SO_4^{2-}), organische Sulfate (RO-SO_3^-), Carboxylat (R-COO^-), Methanid ($[\text{HCR}^8\text{R}^9]^-$ oder $[\text{CR}^8\text{R}^9\text{R}^{10}]^-$ mit $\text{R}^8, \text{R}^9, \text{R}^{10} = \text{CN}, \text{NO}$ oder NO_2 , wobei $\text{R}^8, \text{R}^9, \text{R}^{10}$ gleich oder unterschiedlich sein können), Fluorid (F^-), Chlorid (Cl^-), Bromid (Br^-), Azid (N_3^-), Cyanid (CN^-), Cyanat (OCN^-), Fulminat (R_2CNO^-) oder Thiocyanat (SCN^-) bedeutet. Insbesondere können die organischen Reste R ein Alkylrest sein. Diese Promotorionen können als Additive einer ionischen Flüssigkeit in jeder Form, d.h. unabhängig von einem zugehörigen Gegenion zugegeben werden.

In ionischen Flüssigkeiten können anorganische Synthesen und insbesondere Silikatsynthesen unter relativ milden Bedingungen durchgeführt werden, die zur gezielten Synthese von Silikaten mit definierten Struktureinheiten führen. Einerseits kann die Synthese bei Temperaturen durchgeführt werden, die unterhalb einem bestimmten Wert liegt, insbesondere kann die Synthese bei einer Temperatur unterhalb von 250°C , insbesondere unterhalb von 200°C und ganz besonders bevorzugt zwischen 50°C und 150°C durchgeführt werden. Andererseits kann die Synthese in einer wasserfreien oder in kontrolliert wasserhaltigen Umgebung durchgeführt werden. In einem besonders bevorzugten Verfahren wird die Synthese in einer kontrolliert wasserhaltigen Umgebung durchgeführt, wobei die Menge an Wasser höchstens dem doppelten Menge an stöchiometrischen Anteilen Wasser bezogen auf die für die Synthese der jeweiligen Silikate notwendige Menge beträgt. In einem solchen Reaktionsmedium

werden Nebenreaktionen, die in einer hydrothermalen Synthese systembedingt ablaufen, fast vollständig unterdrückt, wodurch eine nahezu optimale Reaktionsbedingung für eine gezielte Synthese zur Verfügung gestellt wird.

Demnach wird in einem bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahren die Synthese

5 der Silikate bei höchstens 150 °C und insbesondere 50 °C bis 150 °C und ganz besonders in einem Autoklaven bei 50 °C bis 150 °C durchgeführt. Insbesondere wird die Synthese der Silikate in einem Autoklaven bei 50 °C bis 150 °C und mit einer in Bezug auf das zu synthetisierende Silikat höchstens doppelt-

10 stöchiometrischen Menge an Wasser durchgeführt. Bei dem Autoklaven handelt es sich um ein geschlossenes Gefäß, das während der gesamten Reaktionszeit

verschlossen bleibt, so dass der mit der eingestellten Temperatur aufgebaute Gesamtdruck aufrecht erhalten ist. Somit werden die solvothermalen Bedingungen

in sehr einfacher Art und Weise eingestellt. Durch die Verwendung von ionischen Flüssigkeiten als Solvens und der kontrollierten Menge an Wasser kann auf die

15 bei der hydrothermalen Synthese notwendigen Hochdruckautoklaven verzichtet werden.

Weiterhin kann vorgesehen sein, dass die solvothermale Synthese in einem Autoklavensystem mit Zwangsumwälzung durchgeführt wird. Diese

20 Zwangsumwälzung stellt eine laminare Strömung auf der metallischen Trägersubstratoberfläche bereit. Hierdurch wird die Oberfläche mit einer

besonders gleichmäßigen Konzentration an synthetisierten Silikaten versorgt beziehungsweise durch die mit der laminaren Strömung eingestellte gleichmäßige Konzentration an gelösten Komponenten erfolgt ein sehr gleichmäßiges

25 Wachstum an Silikaten auf der Metalloberfläche. Dies stellt einen wesentlichen Unterschied zur klassischen Hydrothermalsynthese dar, bei der lediglich ein

Stofftransport durch Konvektion im Schwerfeld sichergestellt ist, die allenthalben durch interne Rührvorrichtung unterstützt ist, die ihrerseits nicht zu einer laminaren Strömung auf der Substratoberfläche führt. Insbesondere steht damit ein

30 Verfahren zur Verfügung, in dem die Verfahrensschritte b) und c) gleichzeitig ausgeführt werden können. In einem besonders bevorzugten Verfahren erfolgt die Synthese der Silikate nach Verfahrensschritt b) und die Beschichtung nach

Verfahrensschritt c) in einem Mehrkammerautoklaven, so dass die Verfahrensschritte b) und c) gleichzeitig ausgeführt werden können. Dabei ist unter einem Mehrkammerautoklaven, ein solches Druckgefäß zu verstehen, das aus mindestens zwei Kompartimenten besteht, wobei jedes Kompartiment zu den übrigen Kompartimenten isotherm ist. In einem ersten Kompartiment wird dabei das metallische Trägersubstrat eingebracht, wogegen in dem mindestens zweiten Kompartiment eine Zwangsumwälzung erfolgt, wodurch eine laminare Strömung an der Oberfläche des metallischen Trägersubstrates erzeugt wird. Somit kann ein durch die ionische Flüssigkeit bedingte schnelle Keimbildung an jeder Stelle in der ionischen Flüssigkeit vollzogen werden und diese Keime in sehr gleichmäßiger Konzentration auf die metallische Oberfläche aufgebracht werden und/ oder ein sehr homogene Keimbildung auf der metallischen Oberfläche erfolgen. Diese homogene Keimbildung in der ionischen Flüssigkeit und/ oder auf der metallischen Oberfläche des Trägersubstrates bewirkt ein Aufwachsen von homogenen Silikatschichten auf der metallischen Oberfläche.

Bei der Herstellung der Partikel, Kristalle oder den daraus bestehenden oder sich in-situ bildenden Schichten können die ionischen Flüssigkeiten weiterhin als stabilisierendes Agens auf der Oberfläche der sich bildenden Teilchen wirken. Anionische oder kationische konstituierende Bestandteile können dabei die Rolle von Stabilisatoren übernehmen, die in der klassischen Systemen als molekulare Additive zugesetzt werden. Auf diese Weise können solvothermale Systeme aufgebaut werden, die das Eigenschafts- und Anwendungsspektrum klassischer wasserbasierter Systeme wesentlich erweitert.

Mit dem hier vorgeschlagenen Verfahren kann ein Schichtverbund hergestellt werden, dessen Silikatschicht sehr homogen hinsichtlich seiner Schichtdicke an jeder Stelle des Schichtverbundes ist und darüber hinaus sehr homogen hinsichtlich der Einzelpartikel, aus denen die Silikatschicht besteht. Durch die im Vergleich zur klassischen Hydrothermalsynthese schnellere Keimbildung, wird die Keimbildung im Vergleich zum Partikel- oder Kristallwachstum begünstigt. Damit resultieren aus dem vorgeschlagenen Verfahren Partikel beziehungsweise

Kristalle und Schichten, die eine sehr enge Partikelgrößenverteilung aufweisen. Diese enge Größenverteilung wiederum gewährleistet eine in sich homogene Silikatschicht auf dem metallischen Trägersubstrat. Eine in sich zusammenhaltende Silikatschicht wird dabei dadurch erreicht, dass neu gebildete Keime auf bereits bestehende Keime auf dem metallischen Trägersubstrat aufwachsen.

Demnach kann in einem bevorzugten Verfahren eine insbesondere homogene Silikatschicht eine Schichtdicke von mindestens 10 µm, insbesondere 10 µm und höchstens 200 µm und ganz besonders bevorzugt mindestens 50 µm und höchstens 150 µm aufweisen. In einem weiterhin bevorzugten Verfahren weist die Silikatschicht Partikel oder Kristalle auf, die einen Partikeldurchmesser von höchstens 200 nm, insbesondere 10 bis 150 nm aufweisen.

Entsprechend den klassischen Synthese-Verfahren von Silikaten und insbesondere von Zeolithen werden die zur Ausbildung der Silikat-Struktur beziehungsweise Zeolith-Struktur notwendigen Ausgangsstoffe in eine wässrige Lösung oder Suspension gebracht. Eine solche wässrige Suspension umfasst eine erste Komponente, welche eine Quelle für Kationen aus der ersten oder zweiten Hauptgruppe des Periodensystems darstellt und Wasser. Ferner liegt eine zweite Komponente vor, welche als Quelle für wenigstens ein netzbildendes Element aus der dritten, vierten oder fünften Hauptgruppe des Periodensystems dient. Die Wassermenge in der Lösung oder Suspension wird dabei derart gewählt, dass eine dem zu synthetisierenden Silikat entsprechende höchstens doppelt-stöchiometrische Menge vorliegt.

Insbesondere kann mit dem vorliegenden neuen Verfahren eine Synthese von Aluminiumsilikaten und insbesondere von Zeolithen der allgemeinen Formel (VII)



durchgeführt werden,

wobei M : ein oder mehr als ein Kation aus der Gruppe der Alkali- oder Erdalkalielemente, Wasserstoff und/oder Ammonium,
z : die Wertigkeit des Kations oder die Summe der Wertigkeiten der Kationen,
5 x : 1,8 bis 12 und
y : 0 bis 8 bedeutet.

Die weiteren Synthesebedingungen zur Herstellung von dauerhaften Silikat-Schichten beziehungsweise Zeolith-Schichten auf den metallischen
10 Trägersubstraten können im Rahmen des fachmännischen Ermessens entsprechend der klassischen Silikatsynthese gewählt werden. Als metallische Trägersubstrate sollen dabei insbesondere metallische Substrat aus Kupfer, Aluminium, Eisen oder Legierungen hiervon oder Edelstahl gewählt werden.

15 Mit der vorliegenden Erfindung wird weiterhin ein Schichtverbund hergestellt durch ein oben beschriebenes Verfahren bereit gestellt. Dieser Schichtverbund kann insbesondere in einem Wärmetauscher verwendet werden. Demgemäß wird mit der vorliegenden Erfindung auch ein Wärmetauscher vorgeschlagen, der nach einem oben beschriebenen Verfahren hergestellt wurde. Diese Schichtverbunde
20 zeichnen sich besonders durch eine effektive Energieübertragung in einem Wärmetauscher aus.

Insbesondere wird mit der vorliegenden Erfindung auch ein Wärmetauscher vorgeschlagen, der ein metallisches Trägersubstrat und eine Silikatschicht
25 umfasst, die ihrerseits Silikatpartikel oder Silikatkristalle umfasst, die eine Teilchengröße von höchstens 200 nm, insbesondere höchstens 150 nm und ganz besonders bevorzugt eine Teilchengröße von 50 bis 150 nm aufweisen.

Nachfolgend wird das Verfahren anhand eines Ausführungsbeispiels näher
30 erläutert.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Schichtverbundes umfassend ein
metallisches Trägersubstrat und eine Silikatschicht mit den
Verfahrensschritten
 - a) Bereitstellen des metallischen Trägersubstrates,
 - b) Herstellen von Silikatkristallen und/ oder Silikatpartikeln mittels
solvothermalen Synthese und
 - c) Beschichten mindestens einer Oberfläche des metallischen
Trägersubstrates mit den unter b) hergestellten Silikatkristallen und/ oder
Silikatpartikeldadurch gekennzeichnet, dass
die solvothermale Synthese in mindestens einer ionischen Flüssigkeit
durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass die Synthese in
einem Gemisch aus mindestens zwei verschiedenen ionischen Flüssigkeiten
durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2 dadurch gekennzeichnet, dass die
ionische Flüssigkeit 1,3-Dialkylimidazolium-Kationen und hydrophile oder
hydrophobe Anionen X, insbesondere ein-, zwei- oder dreiwertige Anionen
 X^{m-} mit $m = 1, 2$ oder 3 umfasst, wobei Alkyl unabhängig voneinander ein
linearer, verzweigter, gesättigter und/ oder ungesättigter Alkylrest mit einer
Kohlenstoffkettenlänge von C-1 bis C-30 bedeutet.
4. Verfahren nach mindestens einem der vorgenannten Ansprüche dadurch
gekennzeichnet, dass die ionische Flüssigkeit mindestens ein 1-Alkyl-3-
methylimidazoliumhalogenid umfasst, wobei Alkyl ein linearer oder
verzweigter und/ oder gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoff mit
einer Kohlenstoffkettenlänge von C-1 bis C-30 und wobei Halogenid Chlorid
oder Bromid bedeutet.

5. Verfahren nach mindestens einem der vorgenannten Ansprüche dadurch gekennzeichnet, dass die ionische Flüssigkeit weiterhin Promotorionen umfasst, die verschieden von den Anionen der ionischen Flüssigkeiten sind und diese Promotorionen ausgewählt werden aus der Gruppe Phosphat (PO_4^{3-}), organische Phosphate (RO-PO_3^-), Nitrat (NO_3^-), Sulfat (SO_4^{2-}), organische Sulfate (RO-SO_3^-), Carboxylat (R-COO^-), Methanid ($[\text{HCR}^8\text{R}^9]^-$ und $[\text{CR}^8\text{R}^9\text{R}^{10}]^-$ mit $\text{R}^8, \text{R}^9, \text{R}^{10} = \text{CN}, \text{NO}$ oder NO_2 , wobei $\text{R}^8, \text{R}^9, \text{R}^{10}$ gleich oder unterschiedlich sein können), Fluorid (F^-), Chlorid (Cl^-), Bromid (Br^-), Azid (N_3^-), Cyanid (CN^-), Cyanat (OCN^-), Fulminat (R_2CNO^-) oder Thiocyanat (SCN^-) bedeutet.
6. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2 dadurch gekennzeichnet, dass die Synthese der Silikatkristalle und/ oder Silikatpartikel bei höchstens 150°C in einem Autoklaven durchgeführt wird, insbesondere in Gestalt einer Solvothermalsynthese in einem Autoklaven mit Zwangsumwälzung.
7. Verfahren nach mindestens einem der vorgenannten Ansprüche dadurch gekennzeichnet, dass der Verfahrensschritte b) Herstellen der Silikatkristalle und/ oder Silikatpartikel und der Verfahrensschritt c) Beschichten der Trägersubstanz gleichzeitig vorgenommen werden.
8. Verfahren nach mindestens einem der vorgenannten Ansprüche dadurch gekennzeichnet, dass das metallische Substrat aus Kupfer, Aluminium, Eisen oder Legierungen hiervon oder Edelstahl besteht.
9. Verfahren nach mindestens einem der vorgenannten Ansprüche dadurch gekennzeichnet, dass die Silikatschicht aus einem Aluminium-Silikat vorzugsweise ein Zeolith der allgemeinen Formel

$$\text{M}_{2/z}\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x \text{SiO}_2 \cdot y \text{H}_2\text{O} \text{ besteht,}$$

wobei M : ein oder mehr als ein Kation aus der Gruppe der Alkali- oder Erdalkalielemente, Wasserstoff und/oder Ammonium,

z : die Wertigkeit des Kations oder die Summe der Wertigkeiten der Kationen,

x : 1,8 bis 12 und

y : 0 bis 8 bedeutet.

5

10. Verfahren nach mindestens einem der vorgenannten Ansprüche dadurch gekennzeichnet, dass die Silikatschicht Silikat Kristalle und/ oder Silikatpartikel umfasst, die einen Partikeldurchmesser von höchstens 200 nm und insbesondere 10 bis 150 nm aufweisen.

10

11. Verfahren nach mindestens einem der vorgenannten Ansprüche dadurch gekennzeichnet, dass die Silikatschicht eine Schichtdicke von mindestens 10 μm , insbesondere von mindestens 10 μm und höchstens 200 μm und ganz besonders bevorzugt mindestens 50 μm und höchstens 150 μm aufweist.

15

12. Schichtverbund hergestellt nach mindestens einem der vorgenannten Ansprüche.

13. Wärmetauscher umfassend einen Schichtverbund nach Anspruch 12.

20

14. Verwendung eines Schichtverbundes nach Anspruch 12 zur Energieübertragung in einem Wärmetauscher.