

(19)



Евразийское  
патентное  
ведомство

(21) 202490751 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки  
2024.05.17

(51) Int. Cl. C01B 33/155 (2006.01)  
C01B 33/158 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки  
2022.09.12

(54) СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ КРЕМНЕЗЕМНЫХ АЭРОГЕЛЕЙ И ПОЛУЧЕННЫЕ ТАКИМ ОБРАЗОМ АЭРОГЕЛИ

(31) 2113333.5

(72) Изобретатель:

(32) 2021.09.17

Хань Сяо (GB)

(33) GB

(74) Представитель:

(86) PCT/GB2022/052302

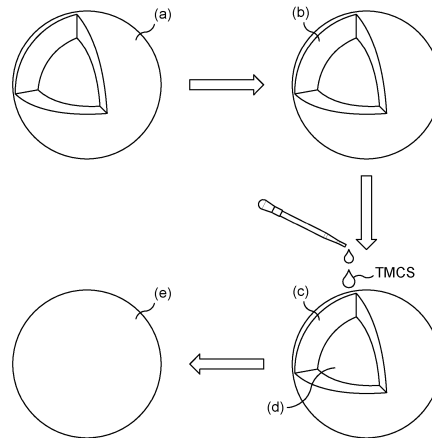
Медведев В.Н. (RU)

(87) WO 2023/041896 2023.03.23

(71) Заявитель:

ДРАГОНФЛАЙ ИНСУЛЕЙШН  
ЛИМИТЕД (GB)

(57) Настоящее изобретение относится к аэрогелям и, более конкретно, к способам синтеза кремнеземных аэрогелей при давлении окружающей среды. В вариантах осуществления изобретение относится к способам получения композитов армированных волокнами кремнеземных аэрогелей с регулируемой формой.



A1

202490751

202490751

A1

## ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

2420-580749EA/081

### СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ КРЕМНЕЗЕМНЫХ АЭРОГЕЛЕЙ, И ПОЛУЧЕННЫЕ ТАКИМ ОБРАЗОМ АЭРОГЕЛИ

Настоящее изобретение относится к способам получения аэрогелей, а также к полученным этими способами аэрогелям. Более конкретно, изобретение относится к способам получения кремнеземных аэрогелей с использованием быстрой сушки при давлении окружающей среды.

Аэрогели представляют собой пористые материалы с высокой удельной площадью поверхности, которые имеют обширный диапазон вариантов промышленного применения в самых различных секторах, таких как строительство, изоляция, катализ и доставка лекарственных средств. В частности, аэрогели могут быть использованы как наполнитель в цементных композициях для снижения веса и создания изоляционных свойств.

Как правило, аэрогели формируют по золь-гель-технологии, в которой получают трехмерный каркас «влажного геля», для чего сначала проводят замену растворителя и/или сушку, для получения пористой структуры аэрогеля.

Основным затруднением для широкомасштабного промышленного производства аэрогелей является стадия сушки.

Для получения аэрогелей известны способы лиофильной сушки с замораживанием (Kivana *и др.*, A New Method of Preparation of Aerogel-like Materials using a Freeze-Drying Process. *Journal De Physique* (1989): том 50; стр. 429-432). Однако способы лиофильной сушки предусматривают сублимацию замороженного высушиваемого растворителя в вакууме, и являются чрезвычайно энергоемкими. В еще одной технологии, сверхкритической сушке, применяют высокие давления для достижения сверхкритического состояния высушиваемого растворителя, для чего требуются как высокие давления, так и высокие температуры (Anderson *и др.*, Hydrophobic silica aerogels prepared via rapid supercritical extraction; *Journal of Sol-Gel Science and Technology* (2010); том 53; стр. 199-207). Высокая энергоемкость технологических процессов в этих способах ограничивает их промышленную применимость.

Поэтому способы сушки при давлении окружающей среды (APD) обеспечивают менее энергоемкий путь к аэрогелям. Стандартные APD-способы предусматривают замену исходного растворителя, использованного для формирования влажного геля, органическими растворителями с более низким поверхностным натяжением, такими как гексан, гептан или октан. Способы также часто включают дополнительное модифицирование поверхности, для замещения -ОН-групп на поверхности кремнезема более липофильными группами, тем самым облегчая высушивание. Для модифицирования поверхности силикагелей применяли триметилхлорсилан (TMCS) - однако это приводит к образованию HCl, который, как правило, должен быть удален. Патентный документ WO2016/132117 описывает реакцию HCl, образованного во время модифицирования поверхности действием TMCS, с карбонат- или бикарбонат-ионами в

кремнеземном влажном геле для образования газообразного  $\text{CO}_2$  внутри пор влажного геля изнутри. Это позволяет проводить более быстрое высушивание влажного геля в условиях сушки при давлении окружающей среды. Однако все еще требуются усовершенствования в плане экономичности, производительности и формы полученных аэрогелей.

Цель изобретения состоит в устранении или смягчении одного или многих недостатков, связанных с прототипом. Был бы весьма полезным масштабируемый способ получения кремнеземных аэрогелей. Был бы применимым менее энергоемкий способ, как был бы полезным способ, который позволяет сократить количество используемого растворителя. В особенности предпочтительным был бы способ получения кремнеземных аэрогелей с сокращенной длительностью обработки/сушки, так как был бы экономичным способом их формирования. В особенности благоприятным был бы способ, который мог бы быть использован для формирования аэрогелей с регулируемыми формами.

### **Сущность изобретения**

Настоящее изобретение относится к способам получения аэрогелей, таких как кремнеземные аэрогели, в которых химически инициируемые реакции с самопроизвольным повышением давления (самонагнетанием), протекающие как внутри, так и снаружи влажного геля во время формирования, стимулируют быстрое высушивание в условиях давления окружающей среды. В вариантах осуществления аэрогели могут быть получены с волокнами, чтобы обеспечить возможность получения продуктов с регулируемыми формами. Аэрогели благоприятным образом могут быть быстро образованы в условиях давления окружающей среды, что приводит к сокращению затрат времени и потребления энергии, тем самым облегчая масштабирование способа.

Соответственно этому, в первом аспекте настоящего изобретения представлен способ получения кремнеземного аэрогеля, причем способ включает создание прекурсорного раствора, включающего силикат и, необязательно, раствор карбоната; и проведение реакции прекурсорного раствора с бикарбонатом и с силилирующим агентом, причем бикарбонат находится в форме твердого вещества.

В этом способе реакцией силиката с бикарбонатом достигается первоначальное гелеобразование, образуя оболочку кремнеземного влажного геля, карбонат и воду, тогда как силилирующий агент также реагирует с силикатом, обуславливая дополнительное гелеобразование и модифицирование поверхности оболочки влажного геля, в то же время с выделением  $\text{HCl}$ .

Силилирующий агент также реагирует с образованным  $\text{HCl}$  и карбонатом, либо возникающим как побочный продукт, либо, необязательно, присутствующим в прекурсорном растворе, с образованием  $\text{CO}_2$ . При этом происходит повышение давления снаружи, то есть, на наружной поверхности оболочки влажного геля, что облегчает быстрое высушивание.

В дополнение, непрореагировавший силилирующий агент и образованный  $\text{HCl}$  внутри пор влажного геля диффундируют в сердцевину оболочки влажного геля, реагируя

с бикарбонатом с образованием  $\text{CO}_2$ , тем самым повышая давление в ней изнутри и дополнительно облегчая стадию сушки.

Стадии реагирования прекурсорного раствора с бикарбонатом и силилирующим агентом могут быть проведены последовательно, то есть, в которых прекурсорный раствор сначала вводят в реакцию с бикарбонатом, и затем с силилирующим агентом; или же стадии могут быть проведены одновременно.

Поэтому один вариант осуществления изобретения относится к способу получения кремнеземного аэрогеля, причем способ включает формирование влажного геля созданием прекурсорного раствора, включающего силикат и, необязательно, раствор карбоната, и проведение реакции прекурсорного раствора с бикарбонатом и с силилирующим агентом, причем бикарбонат находится в форме твердого вещества; и высушивание влажного геля с образованием кремнеземного аэрогеля.

В одном варианте осуществления изобретения стадию реагирования прекурсорного раствора с бикарбонатом проводят в присутствии волокон. Волокна могут быть добавлены к прекурсорному раствору, или к порошкообразному бикарбонату, перед протеканием реакции. Это может быть полезным, когда требуется, чтобы аэрогели имели регулируемую форму. Однако в вариантах осуществления волокна не присутствуют, и аэрогель получается как нерегулируемый твердый материал. Он может быть впоследствии измельчен или размолот с образованием порошка или гранул, в зависимости от предполагаемого применения.

В одном варианте осуществления волокна представляют собой керамические волокна, органические волокна или углеродные волокна.

В одном варианте осуществления волокна представляют собой керамические волокна. Иллюстративным примером волокон, которые могут быть использованы, являются керамические короткие волокна Triton™, хотя квалифицированному специалисту в этой области технологии было бы понятно, что могут быть применены альтернативные волокна.

Когда применяют волокна, способ благоприятным образом обеспечивает возможность быстрого формирования армированных аэрогелевых композитов с регулируемыми формами.

Термин «композит» использован для описания аэрогеля с одним или многими дополнительными компонентами, такими как волокна, которые могут быть введены в структуру аэрогеля.

В одном варианте осуществления волокна окружают порошок бикарбоната. Волокна могут быть образованы в форме вокруг порошка бикарбоната. Например, волокна могут быть сгруппированы в форме сферы или шара, окружающих порошок бикарбоната. В этом варианте осуществления сфера может быть пропитана прекурсорным раствором. Волокна могут придавать структурную целостность образованному аэрогелю, обеспечивая возможность получения регулируемых полых аэрогелевых композитов; в этом примере армированного волокнами полого аэрогелевого композита (FRHAC).

В дополнение, в этом варианте осуществления  $\text{CO}_2$ , образованный у наружной поверхности оболочки влажного геля, удерживается внутри сформированной структуры, пока не улетучится через поры кремнеземного аэрогеля. Когда газ может замещать жидкостный компонент геля, высушивание может быть достигнуто при низких температуре и давлении, делая способ энергосберегающим.

Соответственно этому, изобретение относится к способу получения кремнеземного аэрогеля, причем способ включает создание прекурсорного раствора, включающего силикат и, необязательно, раствор карбоната; и введение прекурсорного раствора в реакцию с бикарбонатом и силилирующим агентом, причем бикарбонат находится в форме твердого вещества, и причем реакцию прекурсорного раствора с бикарбонатом проводят в присутствии волокон.

В одном варианте осуществления изобретение относится к способу получения кремнеземного аэрогеля, причем способ включает создание прекурсорного раствора, включающего силикат и, необязательно, раствор карбоната;

введение волокон, окружающих бикарбонатную сердцевину с образованием фасонной структуры;

введение прекурсорного раствора в реакцию с бикарбонатом и силилирующим агентом, причем бикарбонат находится в форме твердого вещества.

В одном варианте осуществления, в стадии реагирования прекурсорного раствора с бикарбонатом, фасонная структура погружена в прекурсорный раствор. Тем самым прекурсорный раствор может просачиваться через волокна и реагировать с сердцевиной из порошкообразного бикарбоната.

В то время, как волокна благоприятным образом создают фасонную структуру, в которой образованный  $\text{CO}_2$  удерживается, пока не диффундирует через поры влажного геля, подобный эффект может быть достигнут без волокон, путем формирования влажного геля на подложке. Когда прекурсор реагирует с порошком бикарбоната, влажный гель формируется в виде слоя. В этом варианте осуществления  $\text{CO}_2$  удерживается между подложкой и наружной поверхностью слоя влажного геля, пока не улетучится через поры влажного геля. Подходящие подложки были бы известны квалифицированному специалисту в этой области технологии, и включают, например, стеклянные, керамические или полимерные подложки.

В одном варианте осуществления силикат выбирают из силиката натрия, силиката калия, силиката лития или силиката кальция.

В одном варианте осуществления силикат представляет собой силикат натрия.

Силикат натрия, также известный как «растворимое стекло», особенно пригоден для применения в настоящем изобретении.

В одном варианте осуществления карбонат выбирают из карбоната натрия, карбоната калия, карбоната кальция, карбоната магния, карбоната железа и карбоната аммония.

В одном варианте осуществления карбонат представляет собой карбонат натрия.

В одном варианте осуществления бикарбонат выбирают из бикарбоната натрия, бикарбоната калия, бикарбоната кальция, бикарбоната магния, бикарбоната железа и бикарбоната аммония.

В одном варианте осуществления бикарбонат представляет собой бикарбонат натрия.

В одном варианте осуществления силилирующий агент имеет общую формулу  $R_3SiX$ , в которой R представляет  $C_1$ - $C_4$ -алкил или галогенид, и X представляет галогенид, сульфатную или сульфонатную группу.

Галогенид может быть хлоридом, бромидом или иодидом.

Сульфат может представлять собой метилсульфонат, трифторметилсульфонат, бензилсульфонат или толуолсульфонат.

Сульфат может иметь вид  $-O-S(O)_2-OSiR_3$ .

В одном варианте осуществления силилирующий агент представляет собой триметилхлорсилан (TMCS), диметилдихлорсилан, метилтрихлорсилан и бис(триметилсилил)сульфат.

В одном варианте осуществления силилирующий агент представляет собой триметилхлорсилан (TMCS).

Способ согласно изобретению создает частично высушенный аэрогель, который мог бы быть конечным продуктом. Однако в вариантах осуществления для получения конечного аэрогелевого продукта могут быть проведены одна или многие стадии промывания и/или сушки.

В одном варианте осуществления способ включает одну или многие стадии промывания.

В одном варианте осуществления способ включает одну или многие стадии сушки. Стадия(-дии) сушки может(-гут) быть проведена(-ны) традиционными средствами, такими как в печи или на сушильной плите. Подходящие способы сушки были бы понятны квалифицированному специалисту в этой области технологии.

Стадия сушки включает нагревание при давлении окружающей среды.

Нагревание может быть проведено при температуре от  $60^\circ\text{C}$  до  $500^\circ\text{C}$ . В одном варианте осуществления нагревание проводят при температуре от  $60^\circ\text{C}$  до  $150^\circ\text{C}$ .

Могут быть предпочтительными температуры около  $100^\circ\text{C}$  (например, от  $80^\circ\text{C}$  до  $120^\circ\text{C}$ ), поскольку жидкостная фаза имеет температуру кипения не выше  $100^\circ\text{C}$ .

Стадия сушки может быть проведена в течение времени от 15 минут до 24 часов. Как было бы понятно квалифицированному специалисту в этой области технологии, длительность стадии сушки будет зависеть от температуры нагревания, причем при более низких температурах потребуются более длительные продолжительности сушки. В одном варианте осуществления стадию сушки выполняют в течение времени от 15 минут до 12 часов, или от 15 минут до 6 часов. В одном варианте осуществления стадию сушки проводят в течение времени от 20 минут до 3 часов, или от 30 минут до 2 часов. Когда температура при сушке составляет величину в диапазоне от  $60^\circ\text{C}$  до  $150^\circ\text{C}$ , длительность

сушки может составлять от 30 минут до 12 часов, от 30 минут до 8 часов, от 30 минут до 6 часов, или от 30 минут до 2 часов.

### **Примеры:**

Теперь изобретение будет описано только в порядке примера со ссылкой на сопроводительные фигуры, в которых:

Фигура 1 схематически иллюстрирует способ согласно одному варианту осуществления изобретения;

Фигура 2 показывает изображения, полученные рентгеновской томографией образца FRНАС, образованного согласно одному варианту осуществления изобретения;

Фигура 3 показывает изменения массы армированных волокнами аэрогелевых композитов, полученных согласно одному варианту осуществления изобретения;

Фигура 4 показывает полученные растровой электронной микроскопией (SEM) изображения (а) и (b) армированных волокнами аэрогелевых композитов, и (с) и (d) аэрогелей, полученных согласно изобретению.

### **Подробное описание изобретения**

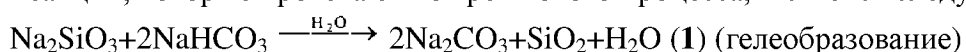
Теперь будет подробно описан один вариант осуществления изобретения со ссылкой на Фигуру 1, и со ссылкой на перечисленные ниже реакции. В Фигуре 1(a) шарик из керамических коротких волокон придана форма, окружающая сердцевину из порошкообразного бикарбоната. Размер полученного композитного аэрогеля может быть скорректирован изменением количества используемых коротких волокон.

Как показано в Фигуре 1(b), гелеобразование происходит в результате реакции силиката натрия с сердцевиной из бикарбоната натрия, приводя к формированию оболочки из силикагеля.

Хотя в фигуре показан карбонат натрия, включенный в прекурсор, квалифицированному специалисту было бы понятно, что карбонат натрия образован как продукт реакции между силикатом натрия и бикарбонатом натрия, причем карбонат натрия не требуется в прекурсорном растворе, то есть, он является необязательным компонентом.

Затем по каплям добавляют силилирующий агент на поверхность силикагеля (Фигура 1(c)), приводя к модифицированию поверхности и дополнительному гелеобразованию, в то же время с образованием HCl. Силилирующий агент и образованный HCl также реагируют с карбонатом с образованием CO<sub>2</sub>. В дополнение, непрореагировавший силилирующий агент и HCl, образованный внутри пор геля, диффундируют в сердцевину (Фигура 1(d)), реагируя с твердым бикарбонатом с образованием CO<sub>2</sub>. Поскольку силикагелевая оболочка механически упрочнена короткими волокнами, силикагелевая оболочка не расширяется во время стадии быстрого выделения газа (Фигура 1(e)), и остается под повышенным давлением, созданным выделяющимся газом, пока CO<sub>2</sub> не улетучится через поры в оболочке.

Реакции, которые протекают во время этого процесса, являются следующими:



$2(\text{CH}_3)_3\text{SiCl} + \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2(\text{CH}_3)_3\text{SiOH} + 2\text{NaCl} + \text{SiO}_2$  (2) (гелеобразование и потребление воды)

$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl} + \equiv\text{Si}-\text{OH} \rightarrow \equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3 + \text{HCl}$  (3) (модифицирование поверхности)

$\text{HCl} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$  (4) (образование газа)

$2(\text{CH}_3)_3\text{SiCl} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2(\text{CH}_3)_3\text{SiOH} + 2\text{NaCl} + \text{CO}_2$  (5) (образование газа и потребление воды)

$\text{HCl} + \text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$  (6) (образование газа)

$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl} + \text{NaHCO}_3 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} (\text{CH}_3)_3\text{SiOH} + \text{NaCl} + \text{CO}_2$  (7) (образование газа)

В начале процесса раствор силиката натрия ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) смешивают с короткими волокнами и вводят в реакцию с порошком бикарбоната натрия ( $\text{NaHCO}_3$ ) в сердцевине с образованием силикагелевой оболочки в результате (**реакции 1**).

После добавления силилирующего агента, в этом варианте осуществления триметилхлорсилана (TMCS), на силикагелевую оболочку, образуется дополнительный силикагель в результате реакции между TMCS и остальным силикатом натрия (**Реакция 2**), и поверхность силикагеля становится модифицированной посредством TMCS. В результате модифицирования поверхности действием TMCS композит FRHAC приобретает гидрофобные свойства. В реакции также образуется соляная кислота (HCl) как результат (**Реакции 3**). TMCS и образованный HCl реагируют с карбонатом натрия ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) с образованием газообразного диоксида углерода ( $\text{CO}_2$ ) (**Реакции 4 и 5**).

Непрореагировавший TMCS и образованный HCl в порах сформированной силикагелевой оболочки диффундируют в состоящую из бикарбоната натрия сердцевину. Образуется газообразный  $\text{CO}_2$ , вызывая внезапное повышение давления (**Реакция 6 и 7**) на силикагелевой оболочке. Когда силикагель может вести себя как неньютоновская жидкость, и силикагелевая оболочка механически упрочнена короткими волокнами, силикагелевая оболочка не расширяется во время стадии быстрого выделения газа, и остается в условиях резкого повышения давления, пока образованный газообразный  $\text{CO}_2$  медленно не улетучится через поры в силикагелевой оболочке. Поэтому получается порлая структура, как показано в изображениях рентгеновской томографии (**ФИГ. 2**).

**Реакция 7** представляет совокупную реакцию между TMCS и раствором бикарбоната натрия. Этот химический процесс поэтому не только создает газообразный  $\text{CO}_2$ , но также поглощает воду, что является чрезвычайно полезным для термической сушки влажных гелей.

### Примеры:

Теперь изобретение будет более полно описано со ссылкой на нижеследующие иллюстративные примеры.

### Пример 1:

#### Материалы и Способы

Карбонат натрия ( $\geq 99\%$ ), бикарбонат натрия ( $\geq 99,7\%$ ) и триметилхлорсилан (TMCS,  $\geq 97\%$ ) были приобретены из Sigma-Aldrich<sup>TM</sup> и использованы без какой-либо дополнительной очистки. Керамические короткие волокна Triton<sup>TM</sup> и раствор силиката



натрия (растворимое стекло) были приобретены из Fisher Scientific™.

FEI XL30 ESEM-FEG (Растровый Электронный Микроскоп в режиме низкого вакуума с катодом с полевой эмиссией) при университете Ньюкастла (Newcastle University) был использован для получения изображений образцов в режиме высокого вакуума с 10 кэВ ускоряющего напряжения. Перед получением SEM-изображений все образцы были покрыты золотом для повышения электрической проводимости. Удельная площадь поверхности и пористость образцов были охарактеризованы методом адсорбции-десорбции азота с помощью порозиметра Thermo Scientific™ SURFER в университете Ньюкастла. Микроскоп для микрокомпьютерной томографии ( $\mu$ СТ), Xradia 410 Versa, с изотропным вокселем при величине пикселей 4 мкм в Даремском университете был использован для сканирования методом рентгеновской микротомографии. Для обработки полученных наборов данных томографии был применен пакет программ Avizo 9.

### 1.1 Армированные волокнами полые аэрогелевые композиты (FRHAC)

Для получения армированных волокнами полых аэрогелевых композитов (FRHAC) сначала сформировали прекурсор из смеси растворимого стекла, деминерализованной воды и раствора карбоната натрия (в молярном соотношении  $\text{Si}:\text{H}_2\text{O}:\text{Na}_2\text{CO}_3=5:167:1$ ). Сформированный шарик из керамических коротких волокон весом 0,03 г, покрывающий сердцевину из 0,1 г бикарбоната натрия, получили формованием волокон вручную. Затем сформированный шарик пропитали в 1 мл прекурсора, прежде чем по каплям добавили 1 мл триметилхлорсилана на поверхность. Через 10 минут его трижды промыли деминерализованной водой. Наконец, образец FRHAC высушили при 100°C в течение 24 часов.

### 1.2 Неармированный аэрогель (NRA)

Образец аэрогеля без керамических коротких волокон получили добавлением 1 мл прекурсора непосредственно на 1 г порошка бикарбоната натрия без перемешивания, и последующим добавлением 1 мл TMCS на поверхность. Наблюдали образование пузырьков на поверхности, когда жидкость вытеснялась во время высвобождения газа через поры влажного геля. После прекращения образования пузырьков гель трижды промыли деминерализованной водой, и затем высушили на нагретой сушильной плите при 100°C в течение 24 часов.

### 1.3 Охарактеризование

Образец NRA измельчили в порошок, чтобы попытаться механически открыть любые заблокированные поры и определить фактическую площадь поверхности. Размолотый порошок сначала дважды промыли деминерализованной водой, высушили и охарактеризовали. В дополнение, размолотый порошок трижды промыли этанолом для удаления всех побочных продуктов синтеза, и затем повторно охарактеризовали.

#### 1.3.1 Минимальная термическая сушка

Минимальную длительность термической сушки для FRHAC, синтезированного в примере 1.1, определили мониторингом потери массы от начала сушки. Каждый эксперимент был проведен в трипликатах, и результаты показаны в Фигуре 3. Это

показывает, что после 30 минут термической сушки при 100°C потеря массы прекращается, и гель становится полностью высушенным.

### 1.3.2 SEM

В SEM-изображениях FRHAC (**Фигура 4 (а) и (b)**) можно наблюдать поры различного размера, от микропор до макропор. Пористые структуры образца аэрогеля без армирования волокнами (NRA) можно видеть в **Фигуре 4 (с) и (d)**.

Величины объемной плотности FRHAC и NRA были получены по весу и объему, и значения показаны ниже в Таблице 1. Поры в образцах FRHAC и NRA проанализировали методом с использованием изотермы адсорбции-десорбции азота, и была показана удельная площадь поверхности для FRHAC приблизительно 36 м<sup>2</sup>/г. Хотя короткие волокна с малой удельной площадью поверхности (6 м<sup>2</sup>/г) могли бы приводить к FRHAC, имеющему более низкую удельную площадь поверхности, чем NRA без коротких волокон, удельная площадь поверхности NRA не проявляет значительного возрастания, но составляет только около 39 м<sup>2</sup>/г. Чтобы дополнительно изучить свойства аэрогелевого компонента в FRHAC, размолотли NRA в порошки, что привело к увеличению удельной площади поверхности приблизительно до 128 м<sup>2</sup>/г, показывая преобладание макропор в исходном NRA. Наконец, порошки размолотого NRA дополнительно промыли водой. Удельная площадь поверхности промытых порошков NRA была более, чем в 10 раз больше, чем у исходного NRA, приводя к выводу, что солевой побочный продукт, образованный в **реакциях 2, 4, 5, 6 и 7**, обуславливал более низкую удельную площадь поверхности исходного NRA, которая была определена анализом адсорбции азота. Процедуры размалывания и промывания также приводят к повышению порового объема от 0,55 см<sup>3</sup>/г до 4,33 см<sup>3</sup>/г (**Таблица 1**), что показывает неидентифицированные микропоры и мезопоры в исходных образцах FRHAC.

Таблица 1: объемная плотность, площадь поверхности по BET (по методу Брунауэра-Эммета-Теллера) и анализ пор армированного волокнами полого аэрогелевого композита (FRHAC), неармированных аэрогелевых образцов (NRA), и коротких волокон

Образец	Объемная плотность (г/см <sup>3</sup> )	Площадь поверхности по BET (м <sup>2</sup> /г)	Поровый объем (см <sup>3</sup> /г)
FRHAC	0,24	35,6	0,55
NRA	0,09	38,5	0,65
Порошки NRA	-	128,1	1,08
Порошки NRA после дополнительного промывания	-	478,9	4,33
Короткие волокна	-	5,5	0,12

Результаты показывают, что способ согласно настоящему изобретению может быть

использован для быстрого получения аэрогелей со значительным сокращением продолжительности и расходуемой энергии. В частности, результаты показывают, что аэрогели могут быть получены и полностью высушены за время сушки порядка 30 минут. В вариантах осуществления армирование короткими волокнами позволяет получать аэрогелевые продукты с регулируемой формой в обширном диапазоне потенциальных вариантов промышленного применения.

Все из признаков, раскрытых в этом описании (в том числе в любых из приложенной формулы изобретения, реферата и чертежей), и/или все из стадий любых тем самым раскрытых способа или процесса, могут быть объединены в любой комбинации, кроме комбинаций, где по меньшей мере некоторые из таких признаков и/или стадий являются взаимоисключающими. Каждый признак, раскрытый в этом описании (в том числе в любых из приложенной формулы изобретения, реферата и чертежей), может быть заменен альтернативными признаками, действующими таким же образом, эквивалентно или для подобных целей, если четко не оговорено иное. Таким образом, если четко не оговорено иное, каждый раскрытый признак представляет собой один пример только родовой серии эквивалентных или сходных признаков. Изобретение не ограничивается подробностями вышеупомянутого(-тых) варианта(-тов) осуществления. Изобретение распространяется на любой новый признак, или любые новые комбинации, из признаков, раскрытых в этом описании (в том числе в любых из приложенной формулы изобретения, реферата и чертежей), или на любую новую стадию, или любые новые комбинации, из стадий любого тем самым раскрытого способа или процесса.

В отношении применения здесь по существу любых терминов во множественном и/или единственном числе, квалифицированные специалисты в этой области технологии смогут переходить от множественного к единственному числу, и/или от единственного к множественному числу, насколько это приемлемо в контексте и/или в заявке. Различные преобразования между единственным/множественным числом могут быть здесь определены изложены ради ясности.

Квалифицированным специалистам в этой области технологии будет понятно, что вообще используемые здесь термины, и в особенности в пунктах прилагаемой формулы изобретения, обычно предполагаются как «открытые» термины (например, термин «включающий» следует интерпретировать как «включающий, но не ограниченный», термин «имеющий» следует понимать как «имеющий по меньшей мере», термин «включает» следует трактовать как «включает, но не ограничивается», и т.д.). Кроме того, квалифицированным специалистам в этой области технологии будет понятно, что, если предполагается конкретное число указаний на предложенный пункт формулы изобретения, такое намерение будет определено указано в пункте формулы изобретения, и в отсутствие такого указания такое намерение не подразумевается. Например, как содействие пониманию, пункты нижеследующей прилагаемой формулы изобретения могут содержать применение вводных выражений «по меньшей мере один» и «один или многие», для введения ссылок на пункты формулы изобретения. Однако применение

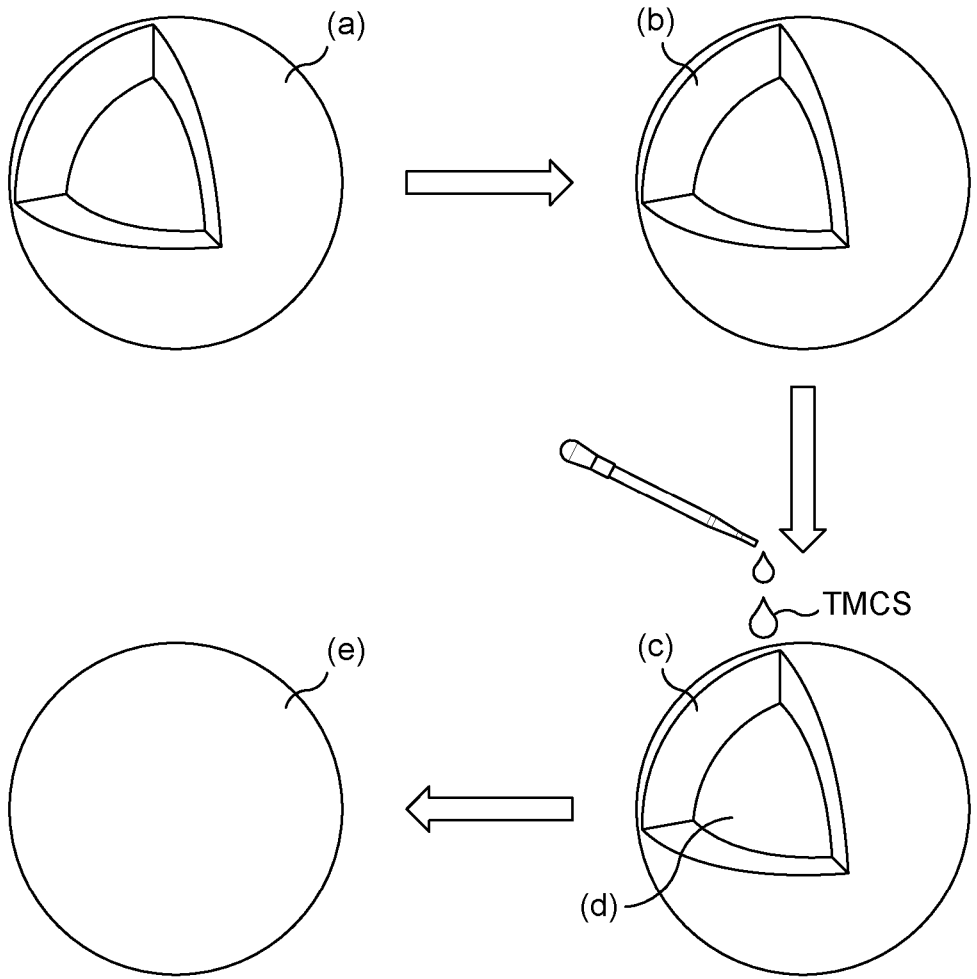
таких выражений не следует трактовать как подразумевающее, что введение указаний на пункты формулы изобретения неопределенными артиклями «а» или «an» ограничивает любой конкретный пункт формулы изобретения, содержащий такое введенное указание на пункты, вариантами осуществления, содержащими только одно такое указание, даже когда тот же пункт включает вводные выражения «один или многие» или «по меньшей мере один», и неопределенные артикли «а» или «an» (например, «а» и/или «an» следует интерпретировать означаемыми «по меньшей мере один» и/или «один или многие»); то же самое остается действительным для применения определенных артиклей, используемых для введения указаний на пункты формулы изобретения. В дополнение, даже если четко названо конкретное число введенных указаний на пункты формулы изобретения, квалифицированным специалистам в этой области технологии будет понятно, что такое указание следует трактовать как означаемое по меньшей мере одно указанное число (например, простое изложение «двух указаний», без других модификаторов, подразумевает по меньшей мере два указания, или два или более указаний).

Будет понятно, что различные варианты осуществления настоящего изобретения были описаны здесь для целей иллюстрирования, и что различные модификации могут быть сделаны без выхода за пределы области настоящего изобретения. Соответственно этому, раскрытые здесь различные варианты осуществления не предполагаются ограничивающими, причем подлинная область определяется пунктами нижеследующей формулы изобретения.

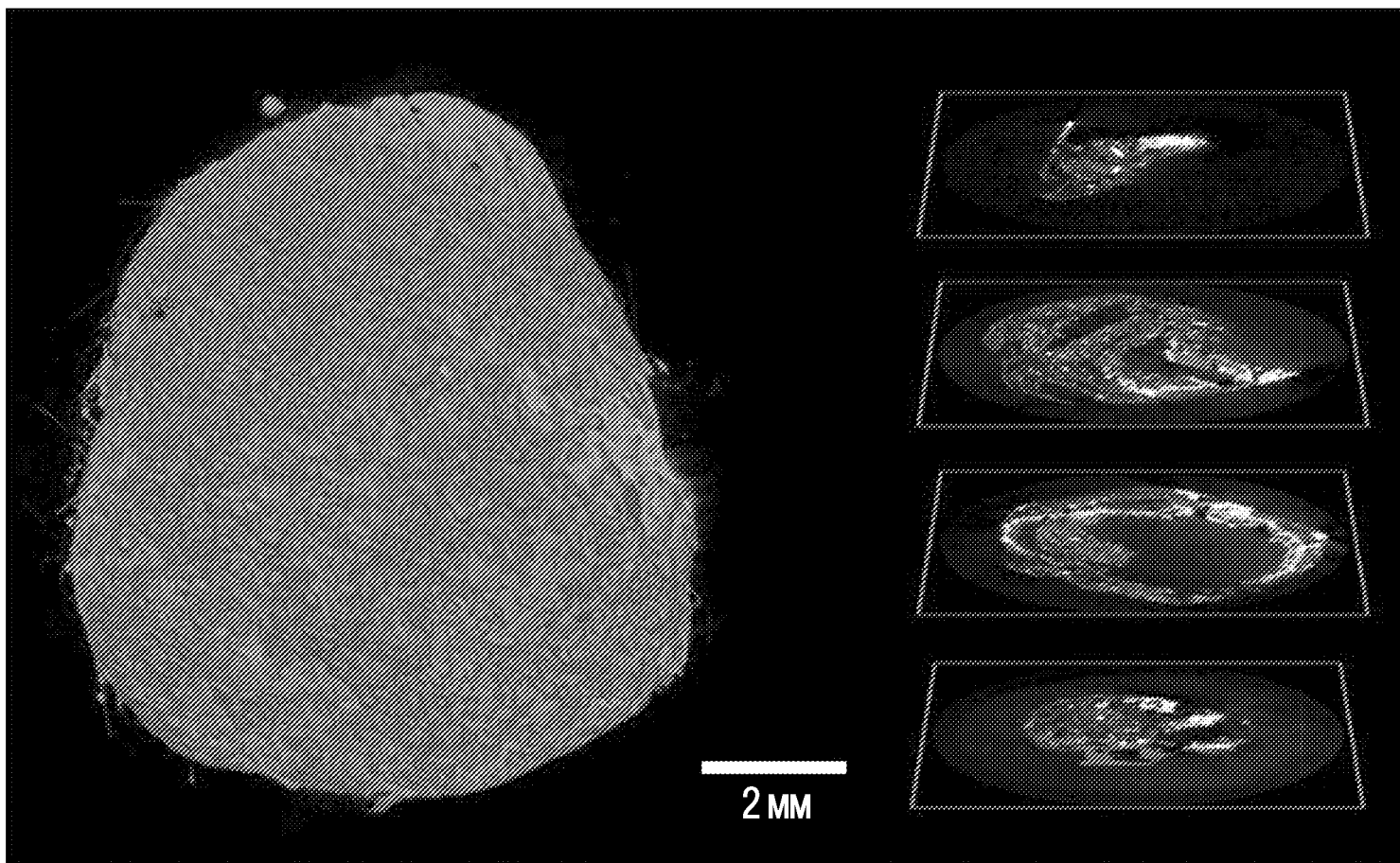
### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения кремнеземного аэрогеля, причем способ включает:  
создание раствора прекурсора, содержащего силикат и, необязательно, раствор карбоната; и  
проведение реакции раствора прекурсора с бикарбонатом;  
и с силилирующим агентом;  
причем бикарбонат находится в форме твердого вещества
2. Способ по п. 1, в котором реакцию раствора прекурсора с бикарбонатом проводят в присутствии волокон.
3. Способ по п. 2, в котором волокна представляют собой керамические волокна, органические волокна или углеродные волокна.
4. Способ по п. 3, в котором волокна представляют собой керамические волокна.
5. Способ по любому из п.п. 2-4, причем способ дополнительно включает размещение волокон, окружающих бикарбонатную сердцевину, с образованием фасонной структуры перед проведением реакции раствора прекурсора с бикарбонатом.
6. Способ по п. 5, в котором реакция раствора прекурсора с бикарбонатом включает погружение фасонной структуры в раствор прекурсора.
7. Способ по любому предшествующему пункту, в котором силикат выбирают из силиката натрия, силиката калия, силиката лития или силиката кальция.
8. Способ по п. 7, в котором силикат представляет собой силикат натрия.
9. Способ по любому предшествующему пункту, в котором карбонат выбирают из карбоната натрия, карбоната калия, карбоната кальция, карбоната магния, карбоната железа и карбоната аммония.
10. Способ по п. 9, в котором карбонат представляет собой карбонат натрия.
11. Способ по любому предшествующему пункту, в котором бикарбонат выбирают из бикарбоната натрия, бикарбоната калия, бикарбоната кальция, бикарбоната магния, бикарбоната железа и бикарбоната аммония.
12. Способ по п. 11, в котором бикарбонат представляет собой бикарбонат натрия.
13. Способ по любому предшествующему пункту, в котором силилирующий агент имеет общую формулу  $R_3SiX$ , в которой R представляет  $C_1$ - $C_4$ -алкил или галогенид, и X представляет галогенид, сульфатную или сульфонатную группу.
14. Способ по п. 13, в котором силилирующий агент представляет собой триметилхлорсилан (TMCS), диметилдихлорсилан, метилтрихлорсилан или бис(триметилсилил)сульфат.
15. Способ по п. 14, в котором силилирующий агент представляет собой триметилхлорсилан (TMCS).
16. Способ по любому предшествующему пункту, дополнительно включающий стадию сушки.
17. Способ по п. 16, в котором стадия сушки включает нагревание в условиях давления окружающей среды.



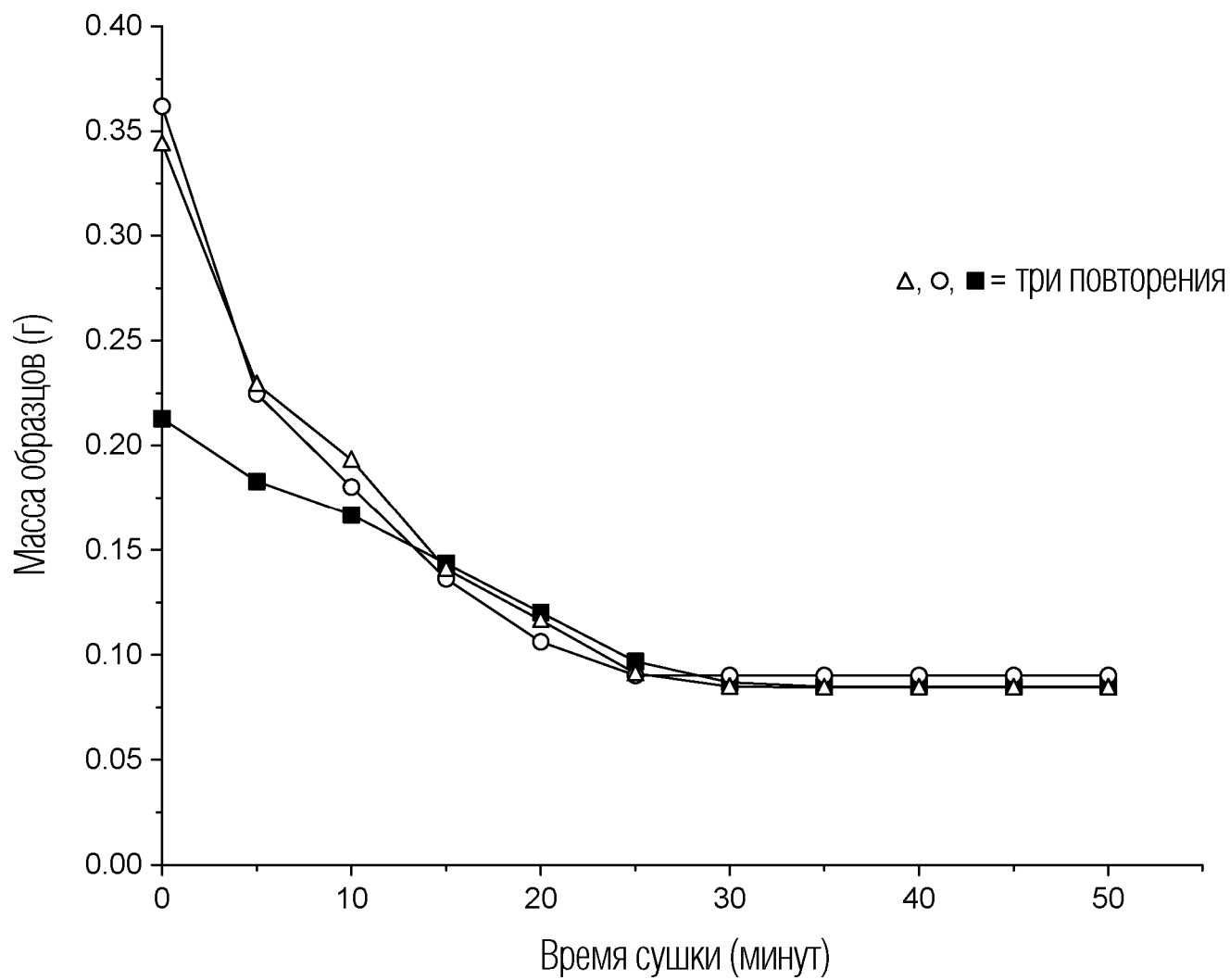


ФИГ. 1

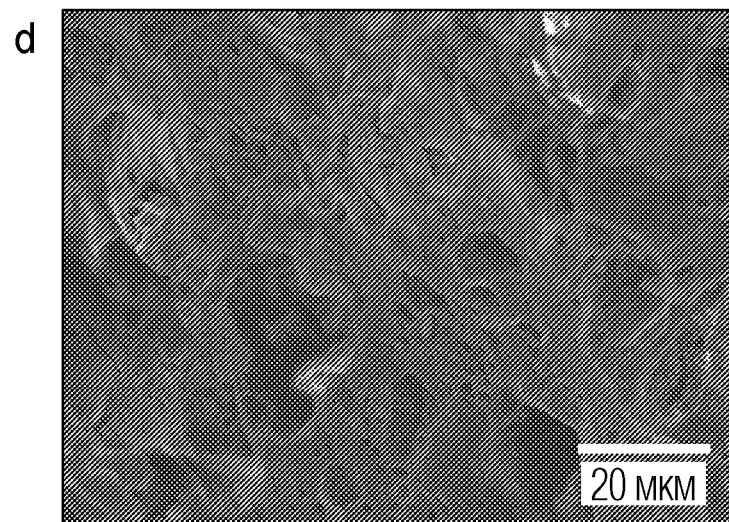
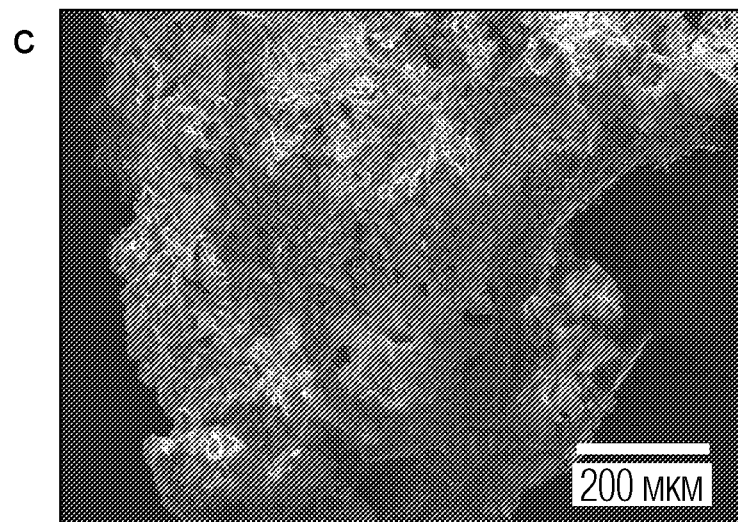
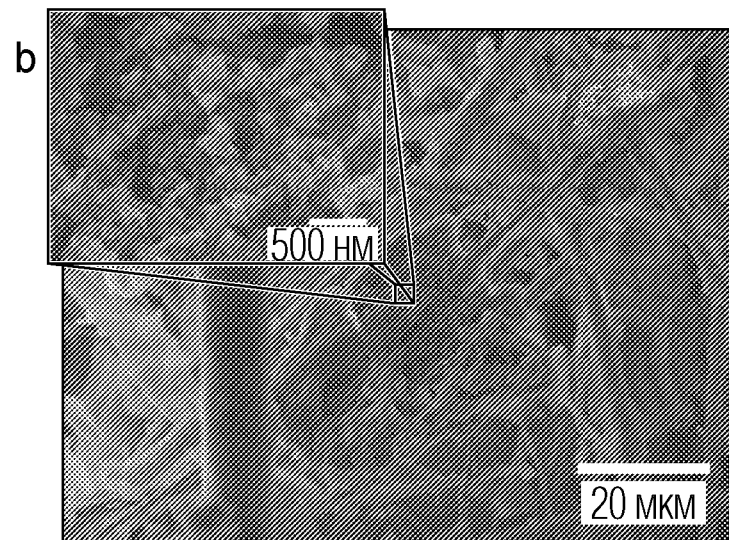
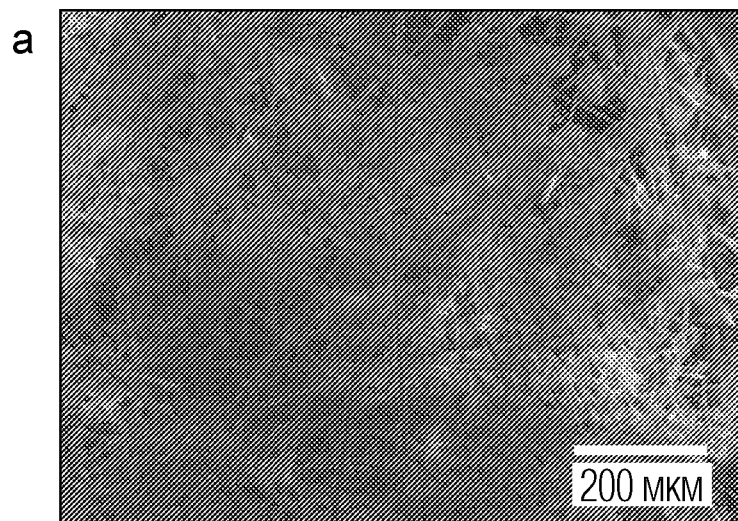


ФИГ. 2





ФИГ. 3



ФИГ. 4