

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **236974**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **424610**

(22) Data zgłoszenia: **16.02.2018**

(51) Int.Cl.

C04B 14/36 (2006.01)

C04B 14/06 (2006.01)

C04B 28/04 (2006.01)

(54)

Sposób wytwarzania kompozytu cementowego z dodatkiem grafenu

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

26.08.2019 BUP 18/19

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

08.03.2021 WUP 05/21

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA ŚLĄSKA, Gliwice, PL
UNIwersytet IM. ADAMA MICKIEWICZA
W POZNANIU, Poznań, PL
UNIwersytet W STRASBURGU, Strasburg, FR

(72) Twórca(y) wynalazku:

MAŁGORZATA KRYSZEK, Tychy, PL
MARCIN GÓRSKI, Gliwice, PL
LESZEK SZOJDA, Katowice, PL
ARTUR CIESIELSKI, Środa Wielkopolska, PL
DAWID PAKULSKI, Poznań, PL
VIOLETTA PATRONIAK, Koziegłowy, PL
PAOLO SAMORI, Strasburg, FR

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Justyna Duda

PL 236974 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kompozytu cementowego z dodatkiem grafenu, mającego zastosowanie w budownictwie do wytwarzania elementów konstrukcyjnych i niekonstrukcyjnych, w których znaczenie ma podwyższona wytrzymałość lub przewodność elektryczna materiału.

Kompozyty cementowe odgrywają w dzisiejszych czasach fundamentalną rolę w budownictwie. Pomimo jednak swej ogromnej popularności, beton w dalszym ciągu posiada poważne wady i ograniczenia, co powoduje, że nieustannie jest obiektem badań naukowców na całym świecie. Kruchość, niewielka wytrzymałość na rozciąganie, duża podatność na zarysowanie to tylko niektóre z wad kompozytów cementowych. W celu zwiększenia nośności na rozciąganie i ograniczenia zarysowania, elementy betonowe zbroi się stalowymi prętami, a także włóknami stalowymi, węglowymi, polimerowymi, czy też mineralnymi.

Dynamiczny rozwój nanotechnologii umożliwia eliminację niektórych wad kompozytów cementowych w skali nano. W ostatnich latach zaobserwować można nowy trend w technologii betonu związany z dodawaniem do zaczynu cementowego nanomateriałów, takich jak nanokrzemionka, tlenek nanotytanu, tlenek nanożelaza, nanorurki węglowe, nanopłatki grafenu czy też tlenek grafenu. Nanomateriały dodawane do zaczynu okazują się być bardziej efektywne niż konwencjonalne zbrojenie w postaci prętów, czy też włókien, ponieważ mogą one powstrzymać powstawanie rys już na etapie ich inicjacji. Wysoka wytrzymałość i trwałość, mniej porowata, bardziej zwarta i jednorodna struktura, przyspieszony proces hydratacji, zdolność do samooczyszczania, samoregeneracji czy też samodetekcji to tylko niektóre z pozostałych korzyści, jakie może nieść za sobą zastosowanie nanomateriałów w kompozytach cementowych.

Nieprzepiętne właściwości elektryczne, optyczne, termiczne i mechaniczne powodują, że grafen – jedna z alotropowych odmian węgla zbudowana z pojedynczej warstwy atomów węgla tworzących połączone pierścienie sześciocłonowe – wzbudza niesłabnące zainteresowanie w wielu dziedzinach nauki i techniki. Pojedyncza warstwa grafenu pozbawiona wad i defektów może osiągać wytrzymałość na rozciąganie rzędu ok. 130 GPa przy odkształceniu równym 0,25, a także moduł Young'a na poziomie ok. 1 TPa. Niezwykłe właściwości mechaniczne powodują, że grafen stał się nanomateriałem mogącym znaleźć swoje potencjalne zastosowanie także w konstrukcjach budowlanych.

Z powodu wysokich kosztów produkcji grafenu, do tej pory w kompozytach cementowych stosowano przede wszystkim tlenek grafenu oraz nanopłatki grafenu składające się z kilku warstw grafenu o łącznej grubości nie większej niż 100 nm.

Dla przykładu – ze zgłoszenia WO2013096990A1 znany jest cement i beton zbrojony tlenkiem grafenu. Kompozyt zawierający spoiwo, ciecz i jednorodnie rozproszony w tej cieczy tlenek grafenu (bez dodatku surfaktantów, środków dyspergujących czy też stabilizatorów) charakteryzuje się podwyższoną wytrzymałością na ściskanie i zginanie w stosunku do materiału referencyjnego bez dodatku tlenku grafenu. Zgłoszenie odnosi się także do metody wytwarzania wspomnianego kompozytu. Metoda ta polega na wykonaniu w pierwszej kolejności jednorodnej dyspersji tlenku grafenu w cieczy, a następnie dodaniu utworzonej dyspersji do cementu.

Możliwość wykonania w stosunkowo prosty sposób homogenicznej dyspersji tlenku grafenu w wodzie, a co za tym idzie także jednorodne rozproszenie tlenku grafenu w zaczynie cementowym spowodowało, że to właśnie tlenek grafenu stał się najczęściej dodawanym do zaczynu cementowego nanomateriałem spośród pochodnych grafenu. Dotychczas znane kompozyty cementowe z dodatkiem grafenu, czy też nanopłatków grafenu wymagają użycia surfaktantów, środków dyspergujących lub stabilizatorów, bądź też specjalnych zabiegów jak np. poddawanie składników kompozytu działaniu ultradźwięków w celu zapewnienia należytego rozproszenia nanomateriału w zaczynie cementowym.

Ze zgłoszenia CN105801047 (A) znany jest inteligentny beton składający się z cementu, piasku, kruszywa grubego, wody, grafenu i środka dyspergującego. Metoda przygotowania wspomnianego betonu polega na rozpuszczeniu środka dyspergującego w wodzie, dodaniu grafenu i rozproszeniu go za pomocą ultradźwięków w celu stworzenia jednorodnego roztworu, który następnie dodaje się do pozostałych składników.

Ze zgłoszenia CN106082837 (A) znany jest przewodzący beton zawierający cement, piasek, grafen, środek dyspergujący i domieszkę redukującą ilość wody.

Ze zgłoszenia CN106082869 (A) znana jest metoda wytwarzania betonu z recyklingu zbrojonego grafenem. Metoda ta polega na zmieszaniu nanomateriału, domieszki redukującej ilość wody oraz wody, a następnie poddaniu tej mieszaniny działaniu ultradźwięków przez 30–60 min w celu osiągnięcia dyspersji.

Z artykułu Liu Q. i in.: *Experimental investigation on mechanical and piezoresistive properties of cementitious materials containing Graphene and Graphene oxide nanoplatelets. Construction and Building Materials* 127 (2016) znana jest zaprawa zawierająca cement, piasek, wodę, nanopłatki grafenu i superplastyfikator na bazie polikarboksyłanu. Pierwszym etapem przygotowywania zaprawy jest wykonanie zawiesiny nanopłatków grafenu w wodzie z dodatkiem superplastyfikatora pełniącego rolę surfaktanta i poddanie jej działaniu ultradźwięków przez ok. 30 min. Następnie dyspersja dodawana jest do suchych składników – cementu i piasku.

Z artykułu Wang B. i in.: *Investigation of the mechanical properties and microstructure of Graphene nanoplatelet-cement composite. Nanomaterials* 6 (2016) znany jest zaczyn cementowy zawierający nanopłatki grafenu, które przed dodaniem do cementu zostały zdyspergowane za pomocą ultradźwięków w wodzie z dodatkiem metylocelulozy, która pełni rolę środka dyspergującego.

Z artykułów Du H., Pang S.: *Enhancement of barrier properties of cement mortar with Graphene nanoplatelet. Cement and Concrete Research* 76 (2015) oraz Le J.-L. i in.: *Use off 2D Graphene nanoplatelets (GNP) in cement composites for Structural health evaluation. Composites: Part B* 67 (2014) znane są zaprawy cementowe z dodatkiem nanopłatków grafenu, w których rolę środka dyspergującego pełni superplastyfikator na bazie naftaleno-sulfonianu.

Ze zgłoszenia CN103130466 (A) znany jest kompozyt cementowy składający się z cementu i rozproszonego w nim grafenu otrzymywanego poprzez mechaniczne ścieranie grafitu.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzania kompozytu cementowego z dodatkiem grafenu, który nie wymaga użycia środków dyspergujących, stabilizatorów czy surfaktantów.

W toku prowadzonych badań stwierdzono nieoczekiwanie, że taki efekt można osiągnąć dodając do kompozytu cementowego grafen rozwarstwiony elektrochemicznie z folii grafitowej.

Sposób według wynalazku polega na tym, że grafen, który rozwarstwia się elektrochemicznie z folii grafitowej przemywa się, suszy i następnie przeciera się przez sito o wymiarze oczka nie większym niż 0,25 mm, po czym miesza z cementem, a następnie z wodą i kruszywem.

Korzystnym jest, gdy grafen dodaje się w ilości 0,01–0,1% masy cementu, korzystnie 0,03–0,05%, a stosunek wody do cementu wynosi 0,5.

Wynalazek umożliwia wytworzenie w prosty sposób kompozytu cementowego z dodatkiem grafenu i uzyskanie jednorodnego rozproszenia grafenu w matrycy cementowej bez użycia środków dyspergujących, stabilizatorów czy surfaktantów.

Kompozyt wytworzony według wynalazku posiada podwyższoną wytrzymałość na rozciąganie i ściskanie.

Przedmiot wynalazku jest bliżej określony w poniżej przedstawionym przykładzie wykonania.

P r z y k ł a d

Sposób wytwarzania kompozytu cementowego według wynalazku przebiega następująco:

W pierwszej kolejności wykonuje się rozwarstwianie elektrochemiczne folii grafitowej, polegające na procesie elektrolizy zachodzącej w układzie złożonym z platynowego drucika (o średnicy 0,5 mm) pełniącego rolę katody i folii grafitowej (kawałek folii grafitowej o wymiarach 2,5 cm x 6 cm i grubości 0,5 mm) pełniącej rolę anody, gdzie oba te elementy są zanurzone w roztworze elektrolitycznym (80 ml wodnego roztworu siarczanu amonu o stężeniu 0,1 M). Prąd elektryczny (napięcie 15,0 V, maksymalne natężenie prądu 3,50 A) przepływający przez układ powoduje rozwarstwianie się folii grafitowej. Otrzymany w ten sposób grafen jest następnie przemywany.

Odsączony grafen suszy się w suszarce laboratoryjnej, w temperaturze 60°C przez dobę, a następnie przeciera przez zestaw 5 sit o rozmiarach oczek kolejno 4 mm, 2 mm, 1 mm, 0,5 mm i 0,25 mm.

Po przetarceniu grafenu (0,225 g) łączy się z cementem (450 g) i miesza mieszarką ręczną przez ok. 10 s na niskich obrotach (ok. 140 obrotów/min). Do cementu z grafenem dodaje się w pierwszej kolejności wodę destylowaną (225 g) i składniki miesza się przez 30 s na niskich obrotach, a następnie piasek (1350 g) i mieszankę miesza się przez 30 s na niskich obrotach i przez kolejne 30 s na wysokich obrotach (ok. 285 obrotów/min). Tak przygotowaną mieszankę układa się w formie (forma na trzy beleczyki o wymiarach 40x40x160 mm) w dwóch warstwach o grubości ok. 20 mm każda, z których każda zostaje wstrząśnięta ok. 60 razy na wstrząsarce.

Otrzymany kompozyt charakteryzuje się następującymi właściwościami mechanicznymi:

- Wytrzymałość na ściskanie 61,3 MPa (wzrost wytrzymałości na ściskanie w stosunku do analogicznego kompozytu niezawierającego dodatku grafenu o ok. 8%).
- Wytrzymałość na rozciąganie 5 MPa (wzrost wytrzymałości na rozciąganie w stosunku do analogicznego kompozytu niezawierającego dodatku grafenu o ok. 84%).

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania kompozytu cementowego polegający na wymieszaniu cementu, wody, kruszywa i grafenu, **znamienny tym**, że stosuje się grafen, który rozwarstwia się elektrochemicznie z folii grafitowej i otrzymany grafen przemywa się, suszy i następnie przeciera się przez sito o wymiarze oczka nie większym niż 0,25 mm, po czym miesza się z cementem, a następnie wodą i kruszywem.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że grafen dodaje się w ilości 0,01–0,1% masy cementu, korzystnie 0,03–0,05%.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosunek wody do cementu wynosi 0,5.