



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2021 00100**

(22) Data de depozit: **09/03/2021**

(41) Data publicării cererii:
30/07/2021 BOPI nr. **7/2021**

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL DE CHIMIE FIZICĂ "ILIE MURGULESCU",**
SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR. 202,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• **LINCUI DANIEL-FLORIAN,**
STR. RÂMNICU VÂLCEA, NR. 22, BL. 31,
SC. 1, ET. 8, AP. 51, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;
• **MITRAN RAUL-AUGUSTIN,**
ALEEA CUMINȚENIA PĂMÂNTULUI NR. 4A,
ET. 1, AP. 8, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(54) MATERIALE NANOCOMPOZITE METAL-OXID MEZOPOROS PENTRU STOCAREA ENERGIEI TERMICE LA TEMPERATURI RIDICATE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la materiale nanocompozite metal - oxid mezoporos și la un procedeu de obținere a acestora, materialele nanocompozite putând fi folosite pentru stocarea energiei termice sub formă de căldură latentă și căldură sensibilă la temperaturi ridicate. Materialul conform invenției este constituit dintr-un material nanocompozit care conține silice sau silicat mezoporos cu rol de suport și nanoparticule metalice sau semimetalice cu rol de stocare de energie termică la temperaturi înalte de peste 200°C, oxidul mezoporos conținând pori de dimensiuni medii cuprinse între 2...50 nm și volume totale de pori cuprinse între 0,4...4 cm³/g, iar metalele/semimetalele au puncte de topire cuprinse între 200...1000°C și conțin doar elemente chimice mai puțin electropozitive decât siliciul, materialele nanocompozite având un conținut de oxid mezoporos cuprins între 10...50% procente masice și au una sau mai multe tranziții reversibile de fază solid - lichid sau solid - solid. Procedeu de obținere conform invenției are următoarele etape:

a) încărcarea suportului de oxid mezoporos cu precursori metalici prin impregnare sau adsorbție din soluție a precursorilor și opțional separarea materialului compozit precursor - oxid mezoporos,

b) reducerea chimică a precursorilor metalici folosind agenți reducători cum sunt borohidru de sodiu, hidrazină, etilenglicol, acid citric, acid oxalic, acid formic, sau alți agenți reducători,

c) separarea prin centrifugare, filtrare, decantare și purificare a nanocompozitului prin metode uzuale de spălare cu solvenți, acizi și/sau baze pentru îndepărtarea precursorilor nereacționați.

Revendicări: 4

Figuri: 2

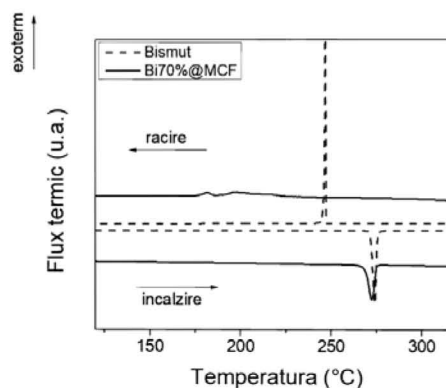


Fig. 1



Materiale nanocompozite metal – oxid mezoporos pentru stocarea energiei termice la temperaturi ridicate

Autori: Daniel - Florian Lincu, Raul-Augustin Mitran

[0001] Invenția se referă la materiale nanocompozite ce pot fi folosite pentru stocarea energiei termice sub formă de căldură latentă și căldură sensibilă la temperaturi ridicate, ce conțin matrici oxidice pe post de suport și metale sau semimetale cu rol de fază activă de stocare de energie termică.

Stadiul tehnicii

[0002] Stocarea optimă a energiei termice este necesară pentru rezolvarea problemei intermitenței energiei solare. Se cunoaște metalele, semimetalele și aliajele acestora pot fi folosite pentru stocarea energiei termice la temperaturi ridicate, mai mari de 200 °C (**R. Fukahori, T. Nomura, C. Zhu, N. Sheng, N. Okinaka, T. Akiyama, Thermal analysis of Al-Si alloys as high-temperature phase-change material and their corrosion properties with ceramic materials, Applied Energy, 163 (2016) 1-8**). Se cunoaște că energia termică poate fi stocată sub formă de căldură sensibilă sau latentă, prin intermediul tranzițiilor de fază solid – lichid sau mai rar solid - solid (**Martin U. Christ, Oswin H. Ottinger, Jurgen J. Bacher, Latent heat storage material and process for manufacture of the latent heat storage material, US7923112B2, 2007**). Stocarea latentă a căldurii prin intermediul tranziției de faze solid – lichid are avantajul că oferă o densitate de energie crescută față de stocarea sensibilă și că are loc reversibil într-un interval mic de temperatură.

[0003] Metalele, semimetalele și aliajele acestora, precum și sărurile topite pot fi folosite pentru stocarea energiei termice latente sau sensibile la temperaturi mai mari de 200 °C. Se cunoaște că un dezavantaj major al folosirii acestor substanțe pentru stocarea căldurii latente este schimbarea volumului molar în timpul tranziției solid – lichid, ce poate conduce la pierderea capacității de stocare în timp, scurgerea materialului topit, coroziune sau distrugerea instalației de stocare (**R.-A. Mitran, S. Ioniță, D. Lincu, D. Berger, C. Matei, A Review of Composite Phase Change Materials Based on Porous Silica Nanomaterials for Latent Heat Storage Applications,**

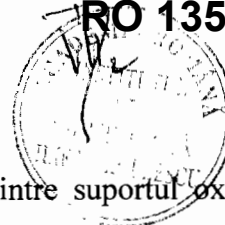


Molecules, 26 (2021) 241). Pentru înlăturarea acestor dezavantaje se pot folosi materiale nanocompozite ce conțin materialul de stocare de energie termică împreună cu o matrice oxidică pe post de suport. Aceste materialele nanocompozite sunt cunoscute sub denumirea de materiale cu formă stabilizată, pentru că își mențin forma solidă la temperaturi mai mari decât punctul de topire al fazei de stocare de energie termică (**Anoop Kumar Mathur, Rajan Babu Kasetty, Thermal energy storage system comprising encapsulated phase change material, US20120018116A1, 2011).**

[0004] Se cunoaște că suportii oxidici de tipul silicei mezoporoase, ce conțin mezopori cu diametru între 2 și 50 nm pot fi folosiți pentru obținerea nanocompozitelor cu formă stabilizată pentru temperaturi joase (**R.A. Mitran, D. Berger, C. Munteanu, C. Matei, Evaluation of Different Mesoporous Silica Supports for Energy Storage in Shape-Stabilized Phase Change Materials with Dual Thermal Responses, The Journal of Physical Chemistry C, 119 (2015) 15177-15184).** Silicea mezoporoasă poate fi folosită ca suport pentru săruri topite în aplicații de stocare de energie termică la temperaturi înalte (**R.A. Mitran, Materiale nanocompozite pentru stocarea energiei termice la temperaturi ridicate ce conțin de silice mezoporoasă și săruri anorganice, RO 133504A0, 2019).** Metalele, semimetalele și aliajele prezintă avantaje legate de conductivitate termică crescută și capacitate volumetrică mare pentru stocarea energiei termice. Totuși, materiale nanocompozite ce conțin metale (și/sau semimetale, aliaje) și silice mezoporoasă nu au fost realizate până în prezent datorită incompatibilității silicei cu metalul topit, cauzată de diferența mare de densitate, și tensiunea superficială mare a fazei metalice, ce conduce la separare de fază (**M. Xing, Z. Fu, Y. Wang, J. Wang, Z. Zhang, Lead recovery and high silica glass powder synthesis from waste CRT funnel glasses through carbon thermal reduction enhanced glass phase separation process, Journal of Hazardous Materials, 322 (2017) 479-487).**

Prezentarea problemei tehnice

[0005] Spre deosebire de stadiul tehnicii, în prezenta invenție sunt descrise materiale nanocompozite metal – oxid mezoporos cu formă stabilizată, ce pot fi folosite pentru stocarea de energie termică la temperaturi ridicate. Aceste materialele nanocompozite prezintă noutate



absolută, sinteza lor fiind bazată pe evitarea separării de faze dintre suportul oxidic și faza metalică/semimetalică topită prin generarea nanoparticulelor metalice direct sub nanorestrângere în suportul mezoporos. Mai specificic, nanomaterialele conțin metale, semimetale sau aliaje ale acestora cu punct de topire în intervalul 200 – 1000 °C și oxizi mezoporoși de tipul silicei sau silicaților și pot fi folosite pentru stocarea de energie termică. Mai mult, aceste materiale permit controlul punctului de topire și solidificare prin modificarea proprietăților texturale ale suportului oxidic mezoporos.

Descrierea invenției

[0006] Un prim obiect al invenției constă într-un material nanocompozit ce conține silice sau silicat mezoporos cu rol de suport și nanoparticule metalice sau semimetalice cu rol de stocare de energie termică la temperaturi înalte, de peste 200 °C. De preferat, oxidul mezoporos conține pori de dimensiuni medii între 2 și 50 nm și volume totale de pori între 0,4 și 4 cm³/g. Metalele/semimetalele au de preferat puncte de topire între 200 și 1000 °C și conțin doar elemente chimice mai puțin electropozitive ca siliciul. Materialele nanocompozite sunt caracterizate prin aceea că au un procent masic între 10 și 50 % oxid mezoporos. Mai mult, materialele nanocompozite sunt caracterizate prin aceea că au una sau mai multe tranziții reversibile de fază, solid - lichid sau solid – solid.

[0007] Al doilea obiect al invenției constă într-un procedeu de sinteză a materialelor nanocompozite metal – oxid mezoporos, descris prin următoarele etape:

- a) Incărcarea suportului oxidic mezoporos cu precursori metalici prin impregnare sau adsorbție din soluție a precursorilor și opțional, separarea materialului compozit precursor – oxid mezoporos.
- b) Reducerea chimică a precursorilor metalici folosind agenți reducători corespunzători (de exemplu borohidru de sodiu, hidrazină, etilenglicol sau alți polioli, acid citric, acid oxalic, acid formic, etc.)



c) Separarea (centrifugare, filtrare, decantare etc.) și purificarea nanocompozitului metal – oxid mezoporos prin metode uzuale (spălare cu solvenți, acizi și/sau baze, pentru înlăturarea precursorilor nereacționați).

[0008] Al treilea obiect al invenției constă în folosirea materialelor nanocompozite metal – oxid mezoporos pentru stocarea reversibilă a energiei termice, la temperaturi mai mari ca 200 °C.

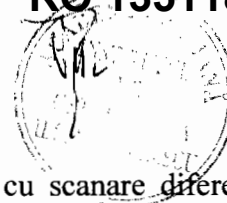
[0009] Inventivitatea prezentului brevet constă în realizarea de materiale nanocompozite ce conțin metale sau semimetale topite cu rol de stocare de energie termică la temperaturi ridicate și oxid mezoporos cu rol de suport. În mod surprinzător și neașteptat, aceste materiale pot fi obținute fără separarea fazei de metal/semimetal topit, prin generarea și nanorestrângerea fazei metalice înăuntrul suportului oxidic mezoporos.

[0010] Avantajele materialelor nanocompozite metal – oxid mezoporos pentru stocarea energiei termice la temperaturi ridicate, față de stadiul tehnicii includ :

- Posibilitatea de controlare a punctului de topire al fazei metalice sau semimetalice prin fenomenele de nanorestrângere și proprietățile texturale ale suportului oxidic mezoporos, de exemplu diametrul mediu al mezoporelor și forma acestora.
- Obținerea de materiale nanocompozite cu formă stabilizată și densitate de energie volumetrică ridicată.
- Obținerea de materiale nanocompozite pentru stocarea de energie termică cu conductivitate termică ridicată, datorită prezenței fazei metalice sau semimetalice.

Exemple de realizare

[0011] Două exemple de realizare și două figuri sunt prezentate pentru susținerea invenției, constând în materiale nanocompozite ce conțin silice mezoporoasă și metale sau semimetale. Figura 1 prezintă analiza de calorimetrie cu scanare diferențială a probei nanocompozite Bi70%@MCF din exemplul 1, în comparație cu bismut semimetalic pur, din care se poate observa ca efectul de topire și cel de cristalizare a probei nanocompozite au loc la temperaturi mai mici decât pentru Bi pur, indicând nanorestrângerea metalului în cazul probei



nanocompozite . Figura 2 prezintă analiza de calorimetrie cu scanare diferențială a probei nanocompozite Pb50%@FDU-12 din exemplul 2.

[0012] Exemplu 1. Material nanocompozit ce conține 50% masic bismut semimetalic și silice mezoporoasă de tip „spumă mezocelulară” (MCF), cu mezopori de tip călimară de diametre medii de 19 și 34 nm (denumit „Bi70%@MCF”). 232 mg $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a fost dizolvat în 0,46 mL apă ultrapură și 0,04 mL acid azotic 67%. 43 mg silice mezoporoasă MCF a fost adăugată sub agitare. Suspensia a fost apoi uscată la vid (10 mbar, 2 h). Pulberea albă rezultată a fost apoi adăugată sub agitare într-o soluție apoasă ce conține 273.9 mg NaBH_4 . Reacția a fost finalizată după 2 ore, când degajarea de hidrogen a încetat. Materialul nanocompozit ce conține Pb metalic a fost separat prin centrifugare (6000 RPM, 10 min) și spălat de 3 ori cu apă ultrapură.

[0013] Exemplu 2. Material nanocompozit ce conține 50% masic plumb metalic și silice mezoporoasă de tip FDU-12, cu mezopori de tip călimară de diametre medii de 3,7 și 9,0 nm (denumit „Pb50%@FDU-12”). 159.9 mg $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ a fost dizolvat în 1 mL apă ultrapură. 100 mg silice mezoporoasă FDU-12 a fost adăugată sub agitare. Suspensia a fost apoi uscată la vid (10 mbar, 2 h). Pulberea albă rezultată a fost apoi adăugată sub agitare într-o soluție apoasă ce conține 273.9 mg NaBH_4 . Reacția a fost finalizată după 1 oră, când degajarea de hidrogen a încetat. Materialul nanocompozit ce conține Pb metalic a fost separat prin centrifugare (6000 RPM, 10 min) și spălat de 3 ori cu apă ultrapură.

**Revendicări**

1. Material nanocompozit caracterizat prin aceea că are în componența sa silice sau silicat mezoporos și metale, semimetale sau aliaje ale acestora cu punct de topire între 200 și 1000 °C și de aceea că silicea sau silicatul mezoporos este prezentă în procent masic între 10 și 50 %.
2. Material nanocompozit conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că metalele sunt mai puțin electropozitive ca siliciul.
3. Procedeu de obținere al materialelor nanocompozite conform revendicărilor 1 și 2, caracterizat prin aceea că are o etapă de amestecare a silicei sau siliciatului mezoporos cu o sare metalică, urmată de o etapă de reducere chimică a sării metalice.
4. Folosirea materialelor nanocompozite metal – oxid mezoporos conform oricăreia din revendicările 1-3 pentru stocarea energiei termice.

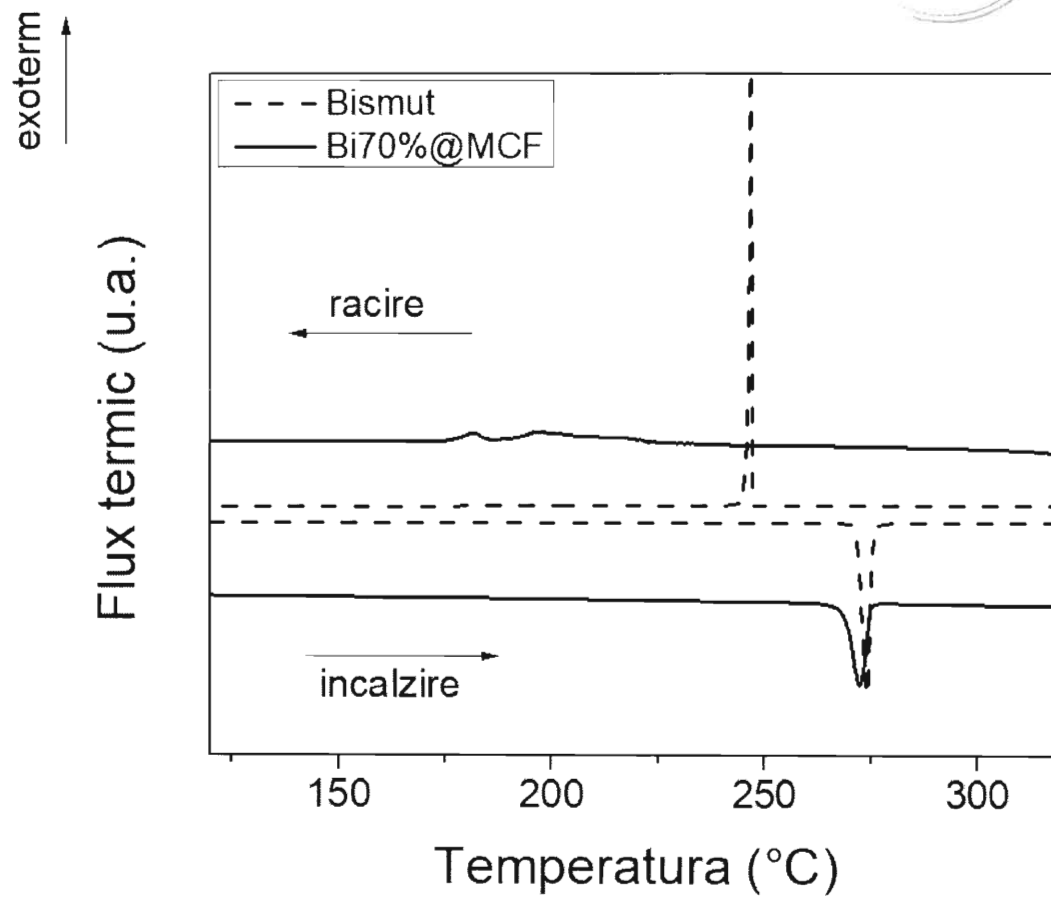


Figura 1

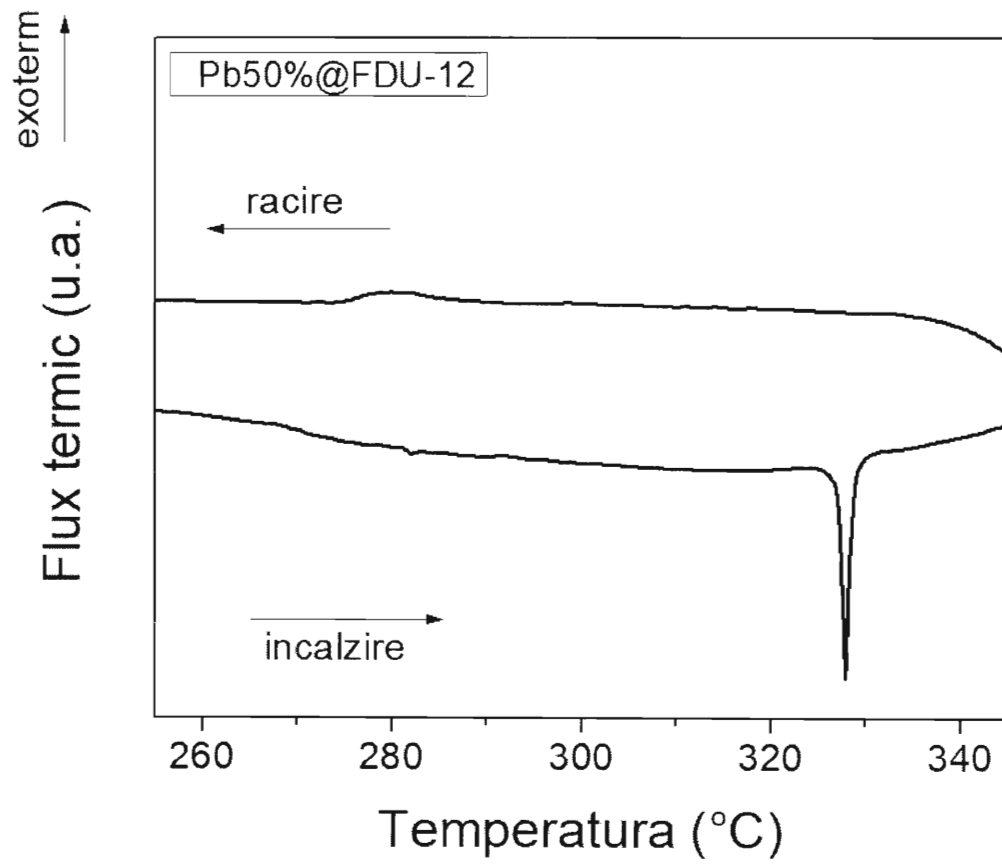


Figura 2