



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2018 00635

(22) Data de depozit: 04/09/2018

(41) Data publicării cererii:  
30/07/2019 BOPI nr. 7/2019

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

(72) Inventatori:  
• MITRAN RAUL-AUGUSTIN,  
ALEEA CUMINȚENIA PĂMÂNTULUI NR.4A,  
ET.1, AP.8, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(54) **MATERIALE NANOCOMPOZITE PENTRU STOCAREA  
ENERGIEI TERMICE LA TEMPERATURI RIDICATE,  
CE CONȚIN SILICE MEZOPOROASĂ ȘI SĂRURI  
ANORGANICE**

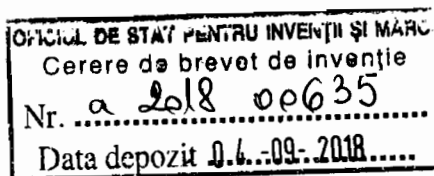
(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor materiale nanocompozite pentru stocarea energiei termice la temperaturi ridicate. Procedeu conform invenției constă în amestecarea silicei mezoporoase cu rol de suport, având dimensiuni medii ale porilor între 2 și 50 nm, și volume totale ale porilor între 0,4 și 4 cmc/g, cu săruri anorganice solide sau în soluție apoasă având concentrații între 1 și 1000 g/l eutectic  $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$  sau  $\text{NaCl-CaCl}_2$ , cu rol de stocare de căldură latentă și sensibilă, având puncte de topire între 200 și 1000°C, urmată de tratamentul termic al

amestecului sau suspensiei rezultate la o temperatură mai mare sau egală cu punctul de topire al sării anorganice, timp de 1...6 h, rezultând materiale nanocompozite având un conținut masic de 10% silice mezoporoasă și formă stabilizată pentru stocarea energiei termice la temperaturi ridicate atât sub formă de căldură sensibilă, cât și latentă.

Revendicări: 4  
Figuri: 3





**Materiale nanocompozite pentru stocarea energiei termice la temperaturi ridicate ce conțin de silice mezoporoasă și săruri anorganice**

Autor: Raul-Augustin Mitran

[0001] Invenția se referă la materiale nanocompozite ce pot fi folosite pentru stocarea energiei termice sub formă de căldură latentă și caldură sensibilă la temperaturi ridicate ce conțin silice mezoporoasă și săruri anorganice, precum și procedee de obținere ale acestora.

**Stadiul tehnicii**

[0002] Se cunoaște că sărurile anorganice pot fi folosite pentru stocarea energiei termice sub formă de căldură sensibilă, la temperaturi ridicate (**Justin Raade, Benjamin Elkin, Thermal energy storage with molten salt, US20130180520A1, 2013**). In acest context, prin temperaturi ridicate se înțelege intervalul de temperatură 200 -1000 °C. Mai mult, se cunoaște că se poate stoca energie termică sub formă de căldură latentă sau combinată, prin intermediul tranzițiilor de fază, de exemplu solid-lichid (**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 energiei termice atât sub formă de căldură latentă cât și sensibilă are avantajul unei densități de energie crescute, pe când stocarea de enrgie doar sub formă de căldură latentă are avantajul că se stochează energie termică într-un interval redus de temperatură.

[0003] Se cunoaște că un dezavantaj major al folosirii tranzițiilor de fază pentru stocarea de căldură latentă este schimbarea volumului molar în timpul acestei tranziții, ce conduce la pierderea capacității de stocare de energie termică în timp, scurgeri și stricarea instalațiilor ce conțin materiale de stocare de energie termică (**Raul-Augustin Mitran, Daniela Berger, Cornel Munteanu, Cristian 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**). Pentru înlăturarea acestui dezavantaj, se pot folosi materiale nanocompozite ce conțin un material cu rol de încapsulare a substanței de stocare de energie termică (**Anoop Kumar Mathur, Rajan Babu Kasetty,**

**Thermal energy storage system comprising encapsulated phase change material, US20120018116A1, 2011**), cunoscute sub denumirea de materiale cu formă stabilizată.

[0003] Totuși, materialele cunoscute prezintă o serie de dezavantaje. Sărurile anorganice au o capacitate scăzută de stocare de energie termică, folosind doar căldura sensibilă. Atât sărurile anorganice cât și substanțele organice pure prezintă schimbare de volum în timpul tranziției de fază, ducând în timp la pierderea capacității de stocare a energiei termice. Materialele nanocompozite cunoscute cu formă stabilizată nu pot fi folosite la temperaturi ridicate, datorită instabilității termice a componentelor acestora. Mai mult, exemplele cunoscute de materiale nanocompozite ce conțin doar componente cu limita de stabilitate termică în intervalul de temperatură ridicată nu pot avea simultan proprietăți îmbunătățite de stocare de energie termică și cantitate suficientă de material de încapsulare pentru a asigura păstrarea volumului constant în timpul tranziției de fază, conținând în general maxim 5% componentă de suport, și folosind doar stocarea sub formă de căldură sensibilă (**Reinhard Hentschke, On the specific heat capacity enhancement in nanofluids, Nanoscale Research Letters, 11, 2016, 88**).

#### **Prezentarea problemei tehnice**

[0004] Spre deosebire de stadiul tehnicii, în prezenta invenție sunt descrise materiale nanocompozite cu formă stabilizată ce pot fi folosite pentru stocarea de energie termică la temperaturi ridicate, ce pot stoca o cantitate semnificativă de energie atât ca și căldură sensibilă cât și latentă. Mai specific, materialele conțin săruri anorganice cu tranziție de fază în intervalul termic 200-1000°C și nanomateriale de tip silice/silicat mezoporos pe post de componentă de suport, cu rezistență termică și chimică în intervalul dorit de temperatură. O altă noutate a prezentei cereri este faptul că aceste materiale permit controlul intervalului de stocare de energie termică prin alegerea judicioasă a parametrilor texturali ai silicei sau silicatului mezoporos.

#### **Descrierea invenției**

[0005] Un prim obiect al invenției constă într-un material nanocompozit ce conține silice sau silicat mezoporos pe post de suport și săruri anorganice cu rol de stocare de căldură latentă și sensibilă. De preferat, silicea mezoporoasă conține pori de dimensiuni medii între 2 și 50 nm și volume totale de pori între 0,4 și 4 cm<sup>3</sup>/g. Sărurile anorganice au de preferat puncte de topire între 200 și 1000 °C și conțin în formula chimică unul sau mai mulți cationi ai elementelor din

grupele 1A, 2A ( de exemplu Li, Na, K, Sr, Rb, Be, Mg, Ca, Ba, Cs), ale metalelor tranziționale sau lantanide și unul sau mai mulți anioni stabili termic în intervalul dorit, aleși de exemplu dintre  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $MoO_4^{2-}$ ,  $BO_2^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $HO^-$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $H_2PO_4^-$ ,  $CrO_4^{2-}$ ,  $Cr_2O_7^{2-}$ ,  $WO_4^{2-}$ , etc. Materialele nanocompozite sunt caracterizate prin aceea că au un procent masic între 3 și 40 % silice mezoporoasă, de preferat între 5 și 20 %. Mai mult, materialele nanocompozite sunt caracterizate prin aceea că au una sau mai multe tranziții de fază reversibile.

[0006] Un alt obiect al invenției constă într-un procedeu de sinteză directă a materialului nanocompozit ce conține silice mezoporoasă și săruri anorganice, descris mai sus prin următoarele etape:

- a) Obținerea unui amestec solid sau suspensie prin amestecarea silicei mezoporoase cu săruri anorganice solide sau în soluție, de exemplu soluție apoasă cu concentrații între 1 și 1000 g/L.
- b) Tratamentele termice al amestecului sau suspensiei obținute la o temperatură mai mare ca punctul de topire al sării anorganice, pentru o perioadă între 10 minute și 24 ore, de preferat între 1 și 6 ore.

[0007] Ultimul obiect al invenției constă în folosirea materialelor compozite ce conțin silice sau silicat mezoporos și săruri anorganice ca sisteme de stocare a energie termice, în intervalul 200 – 1000 °C.

[0008] Inventivitatea prezentului brevet constă în realizarea de materiale nanocompozite ce pot stoca energie termică atât prin căldură latentă cât și sensibilă, la temperaturi ridicate și controlul intervalului de stocare de energie termică. În mod surprinzător și neașteptat, materialele ce conțin săruri anorganice și silice mezoporoasă pot stoca energie termică și prin căldură latentă, fără a-și pierde forma macroscopică solidă în timpul tranziției de fază și deci fără schimbări de volum în timpul acesteia. Mai mult, aceste materiale permit ajustarea intervalului de stocare de energie termică prin prezența a două procese reversibile de topire - solidificare.

[0009] Avantajele aduse de materialele nanocompozite pe bază de silice mezoporoasă și săruri anorganice pentru stocarea energiei termice, față de stadiul tehnicii includ:

- Posibilitatea de folosire a căldurii latente pentru stocarea reversibilă de energie termică.

- Obținerea de materiale nanocompozite ce își mențin forma macroscopică solidă în timpul tranziției de fază ce prezintă o schimbare neglijabilă de volum, cunoscute ca materiale cu formă stabilizată.

- Posibilitatea de controlare a temperaturii de tranziție de fază prin alegerea judicioasă a proprietăților texturale ale suportului mezoporos, de exemplu dimensiunea porilor.

### Exemple de realizare

[0010] Pentru susținerea invenției sunt prezentate două exemple de realizare materialelor nanocompozite ce conțin silice mezoporoasă și săruri anorganice și 2 figuri. Figura 1 prezintă analiza de calorimetrie de scanare dinamică a materialului nanocompozit din exemplul 1 comparativ cu amestecul de săruri anorganice. Figura 2 prezintă analiza de calorimetrie de scanare dinamică a materialului nanocompozit din exemplul 2. Figura 3 prezintă o comparație a materialului nanocompozit din exemplul 1 comparativ cu amestecul de săruri anorganice înainte și după tratamentul termic la temperaturi mai mari ca punctul de topire al sărurilor, demonstrând forma stabilizată a materialului nanocompozit.

[0011] Exemplu 1. Material nanocompozit ce conține silice mezoporoasă tip „spumă mezocelulară” și eutectic  $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$  ( $10\%\text{SiO}_2@\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ ). 40 mg silice mezoporoasă tip „spumă mezocelulară” cu dimensiuni ale porilor de 15-35 nm au fost adăugați unei soluții ce conține 340 mg eutectic  $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$  (raport molar Na:K = 1:1) în 0,28 mL apă ultrapură. Amestecul a fost omogenizat mecanic pentru 5 min, urmat de tratament termic în aer prin încălzire cu o viteză de 10 °C/min până la temperatura de 400 °C, urmat de păstrarea acestei temperaturi pentru 2 ore. Materialul nanocompozit rezultat conține 10% silice (masic), și căldură latentă totală în intervalul 150-250 °C de 70 -75 J/g.

[0012] Exemplu 2. Material nanocompozit pe bază de silice mezoporoasă și eutectic  $\text{NaCl-CaCl}_2$  ( $5\%\text{SiO}_2@\text{NaCl-CaCl}_2$ ). 20 mg silice mezoporoasă cu mezopori ordonați cubic de dimensiuni ale porilor de 9-10 nm și 389 mg eutectic  $\text{NaCl-CaCl}_2$  (raport molar Na:Ca = 1:1) au fost omogenizați mecanic pentru 5 min. Amestecul a fost tratat termic în aer prin încălzire cu o viteză de 10 °C/min până la temperatura de 550 °C, urmat de păstrarea acestei temperaturi pentru 4 ore.

Materialul nancompozit rezultat conține 10% silice (masic), și căldură latentă totală în intervalul 450-550 °C de 60 -70 J/g.

## Revendicări

1. Material nanocompozit caracterizat prin aceea că are în componență silice sau silicat mezoporos și săruri anorganice, cu punct de topire între 200 și 1000 °C și de aceea că silicea sau silicatul mezoporos este prezentă în procent masic între 3 și 40 %.
2. Material nanocompozit conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că sărurile anorganice conțin unul sau mai mulți cationi ai elementelor din grupele 1A, 2A ( de exemplu Li, Na, K, Sr, Rb, Be, Mg, Ca, Ba, Cs), ale metalelor tranzitionale sau lantanide și unul sau mai mulți anioni stabili termic în intervalul dorit, aleși de exemplu dintre  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $MoO_4^{2-}$ ,  $BO_2^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $HO^-$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $H_2PO_4^-$ ,  $CrO_4^{2-}$ ,  $Cr_2O_7^{2-}$ ,  $WO_4^{2-}$ .
3. Procedeu de obținere al materialelor nanocompozite conform revendicărilor 1 și 2, caracterizat prin aceea că cuprinde o etapă de amestecare a silicei sau silicatului mezoporos cu săruri anorganice formă de soluție sau solid, urmată de un tratament termic la temperaturi mai mari sau egale cu punctul de topire al sărurilor anorganice.
4. Folosirea materialelor nanocompozite conform oricăreia din revendicările 1-3 pentru stocarea energiei termice.

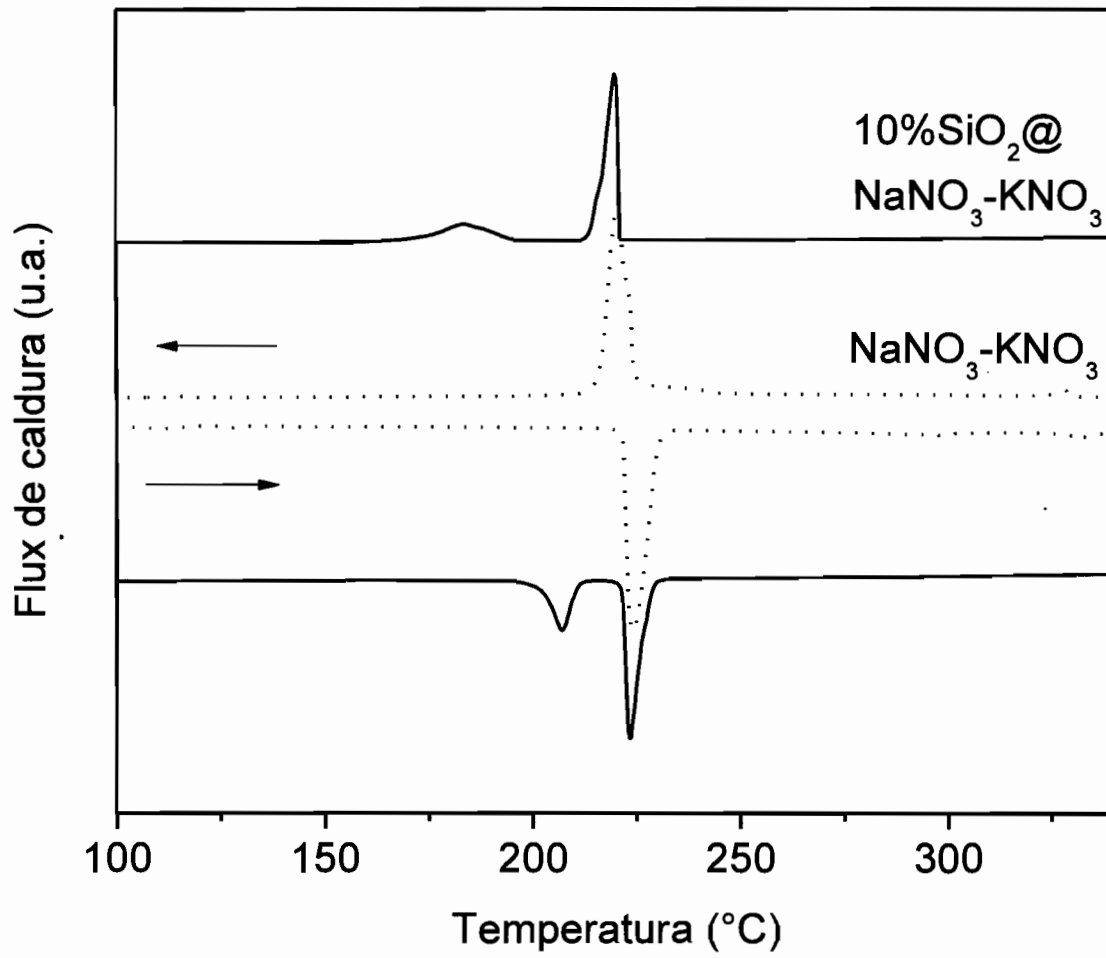


Figura 1



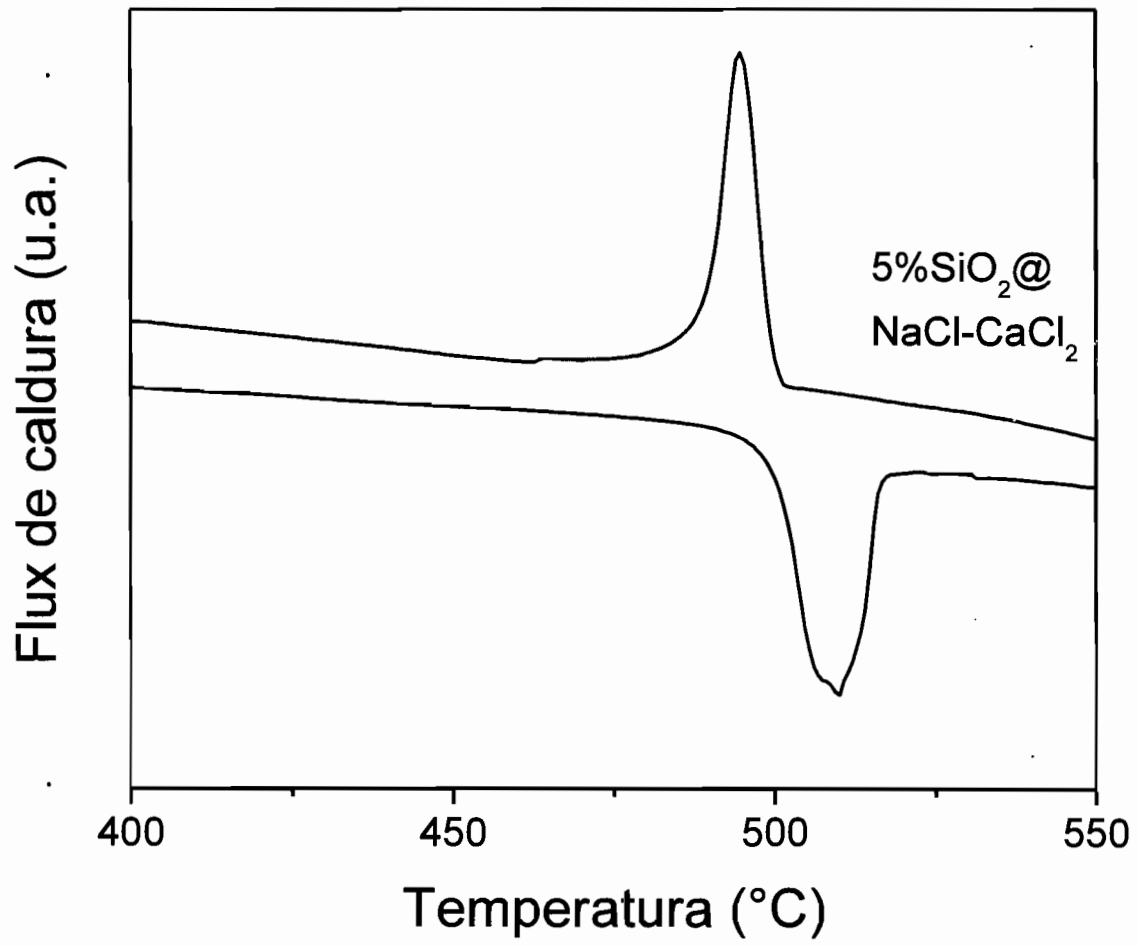


Figura 2

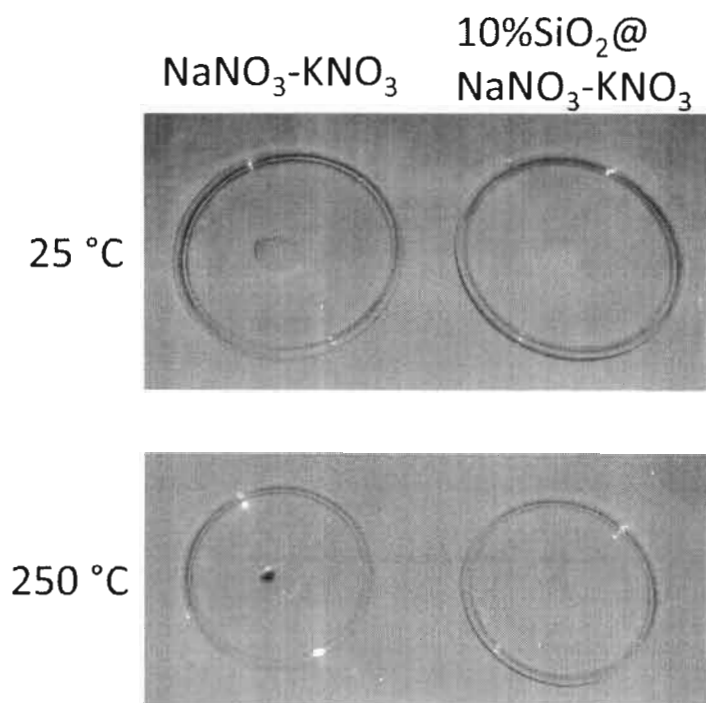


Figura 3