



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2018 00635**

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/08/2022** BOPI nr. **8/2022**

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

(73) Titular:
• **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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 2014197355 A1; CN 107446556 A

(54) **MATERIAL NANOCOMPOZIT PENTRU STOCAREA ENERGIEI TERMICE LA TEMPERATURI RIDICATE, CARE CONȚINE SILICE MEZOPOROASĂ ȘI SĂRURI ANORGANICE ȘI PROCEDU DE OBTINERE**



RO 133504 B1

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

5 Se cunoaște faptul 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, **US 20130180520 A1**, 2013). În acest context, prin
7 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
9 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
11 latent heat storage material, US 7923112 B2, 2007**). Stocarea energiei termice atât sub
formă de căldură latentă cât și sensibilă are avantajul unei densități de energie crescute, pe
13 când stocarea de energie doar sub formă de căldură latentă are avantajul că se stochează
energie termică într-un interval redus de temperatură.

15 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
17 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,
19 Cornel Munteanu, Cristian Matei, Evaluation of different mesoporous silica supports
for energy storage in shape-stabilized phase change materials with dual thermal
21 responses, The Journal of Physical Chemistry C, 119, 2015, 15177-15184**). Pentru
înlăturarea acestui dezavantaj, se pot folosi materiale nanocompozite ce conțin un material
23 cu rol de încapsulare a substanței de stocare de energie termică (**Anoop Kumar Mathur,
Rajan Babu Kasetty, Thermal energy storage system comprising encapsulated
25 phase change material, US 20120018116 A1, 2011**), cunoscute sub denumirea de
materiale cu formă stabilizată.

27 Totuși, materialele cunoscute prezintă o serie de dezavantaje. Sărurile anorganice
au o capacitate scăzută de stocare de energie termică, folosind doar căldura sensibilă. Atât
29 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.
31 Materialele nanocompozite cunoscute cu formă stabilizată nu pot fi folosite la temperaturi
ridicate, datorită instabilității termice a componentelor acestora. Mai mult, exemplele cunos-
33 cute 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
35 de energie termică și cantitate suficientă de material de încapsulare pentru a asigura
păstrarea volumului constant în timpul tranziției de fază, conținând în general maximum 5%
37 componentă de suport, și folosind doar stocarea sub formă de căldură sensibilă (**Reinhard
Hentschke, On the specific heat capacity enhancement in nanofluids, Nanoscale
39 Research Letters, 11, 2016, 88**).

41 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția o reprezintă realizarea de materiale
nanocompozite pentru stocarea energiei termice la temperaturi ridicate fără schimbare de
volum în timpul tranziției de fază.

43 Materialul nanocompozit pe bază de silice sau silicat mezoporos și săruri anorganice
pentru stocarea energiei termice la temperaturi ridicate înlătură dezavantajele de mai sus,
45 prin aceea că este constituit din 3...40% silice sau silicat mezoporos și săruri anorganice, cu
punct de topire de de 200...1000°C.

RO 133504 B1

Procedeul de obținere a materialului nanocompozit cuprinde o etapă de amestecare a silicei sau silicatului mezoporos cu săruri anorganice sub formă de soluție sau solid, urmată de un tratament termic la temperaturi de 400...500°C.

Spre deosebire de stadiul tehnicii, în prezenta invenție sunt descrise materiale nanocompozite cu formă stabilizată care pot fi folosite pentru stocarea de energie termică la temperaturi ridicate și care 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.

Un prim obiect al invenției constă într-un material nanocompozit care 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 cm³/g. Sărurile anorganice puncte de topire între 200...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⁻, NO₃⁻, NO₂⁻, SO₃²⁻, SO₄²⁻, MoO₄²⁻, BO₂⁻, CO₃²⁻, HCO₃⁻, HO⁻, PO₄³⁻, HPO₄²⁻, H₂PO₄⁻, CrO₄²⁻, Cr₂O₇²⁻, WO₄²⁻ etc. Materialele nanocompozite sunt caracterizate prin aceea că au un procent masic de 3...40% silice-mezoporoasă, de preferat de 5...20%. Mai mult, materialele nanocompozite sunt caracterizate prin aceea că au una sau mai multe tranziții de fază reversibile.

Un alt obiect al invenției constă într-un procedeu de sinteză directă a materialului nanocompozit care 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 de 1...1000 g/l.

b. Tratamentul termic al amestecului sau suspensiei obținute la o temperatură mai mare ca punctul de topire al sării anorganice, pentru o perioadă între 10 min și 24 h, de preferat între 1...6 h.

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

Inventivitatea prezentului brevet constă în realizarea de materiale nanocompozite care 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 care 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.

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;

RO 133504 B1

1 - 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
3 cu formă stabilizată;

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

7 Pentru susținerea invenției sunt prezentate două exemple de realizare a materialelor
nanocompozite care conțin silice mezoporoasă și săruri anorganice și 2 figuri.

9 Fig. 1 prezintă analiza de calorimetrie de scanare dinamică a materialului nanocom-
pozit din exemplul 1 comparativ cu amestecul de săruri anorganice.

11 Fig. 2 prezintă analiza de calorimetrie de scanare dinamică a materialului nanocom-
pozit din exemplul 2.

13 Fig. 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.

15 **Exemplul 1**

17 Material nanocompozit care 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
19 340 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
21 o viteză de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ până la temperatura de 400°C , urmat de păstrarea acestei temperaturi
pentru 2 h. Materialul nanocompozit rezultat conține 10% silice (masic), și căldură latentă
23 totală în intervalul $150\text{...}250^\circ\text{C}$ de $70\text{...}75$ J/g.

25 **Exemplul 2**

27 Material nanocompozit pe bază de silice mezoporoasă și eutectic 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 NaCl-CaCl_2 (raport molar Na:Ca = 1:1) au fost
29 omogenizați mecanic pentru 5 min. Amestecul a fost tratat termic în aer prin încălzire cu o
viteză de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ până la temperatura de 550°C , urmat de păstrarea acestei temperaturi
pentru 4 h.

31 Materialul nanocompozit rezultat conține 10% silice (masic), și căldură latentă totală
în intervalul $450\text{...}550^\circ\text{C}$ de $60\text{...}70$ J/g.

RO 133504 B1

Revendicări

1. Material nanocompozit pe bază de silice sau silicat mezoporos și săruri anorganice pentru stocarea energiei termice la temperaturi ridicate, **caracterizat prin aceea că**, este constituit din 3...40% silice sau silicat mezoporos și săruri anorganice, cu punct de topire de de 200...1000°C, procentele fiind exprimate în procente masice. 1
2. Material nanocompozit conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, sărurile anorganice conțin unul sau mai mulți cationi ai elementelor din grupele IA, 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 200...1000°C, 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
3. Procedeu de obținere a materialului nanocompozit conform revendicărilor 1 și 2, **caracterizat prin aceea că**, cuprinde o etapă de amestecare a silicei sau a silicatului mezoporos cu săruri anorganice sub formă de soluție sau solid, urmată de un tratament termic la temperaturi de 400...500°C. 5
4. Utilizarea materialelor nanocompozite conform revendicărilor 1 și 2 la stocarea energiei termice. 7

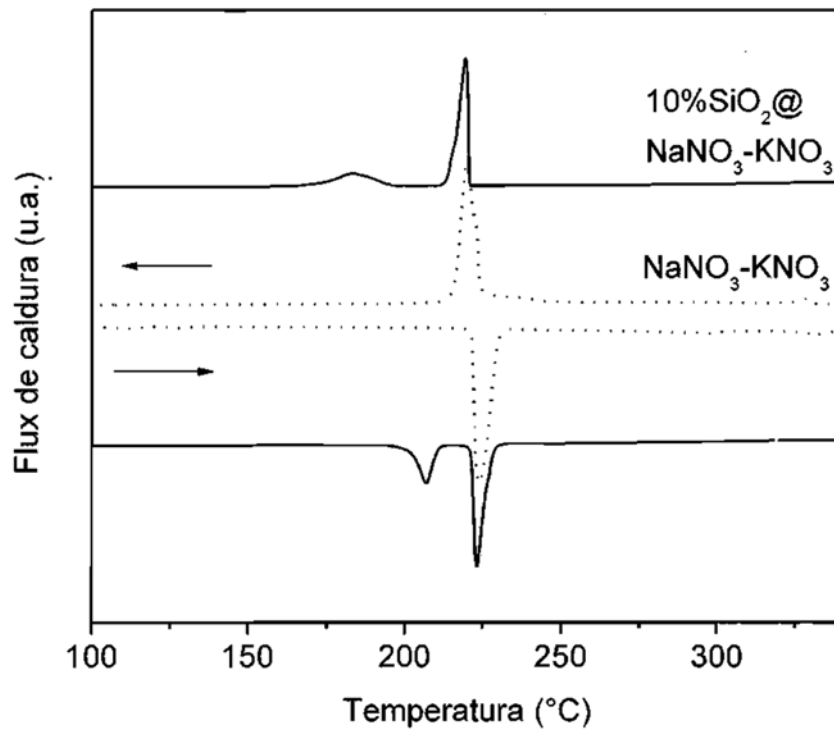


Fig. 1

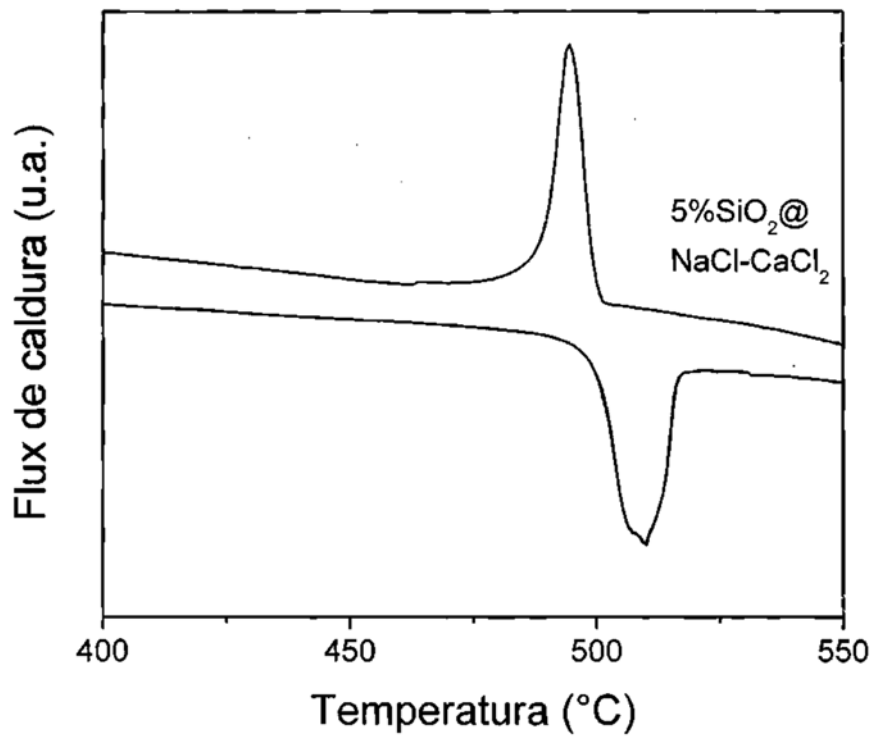


Fig. 2

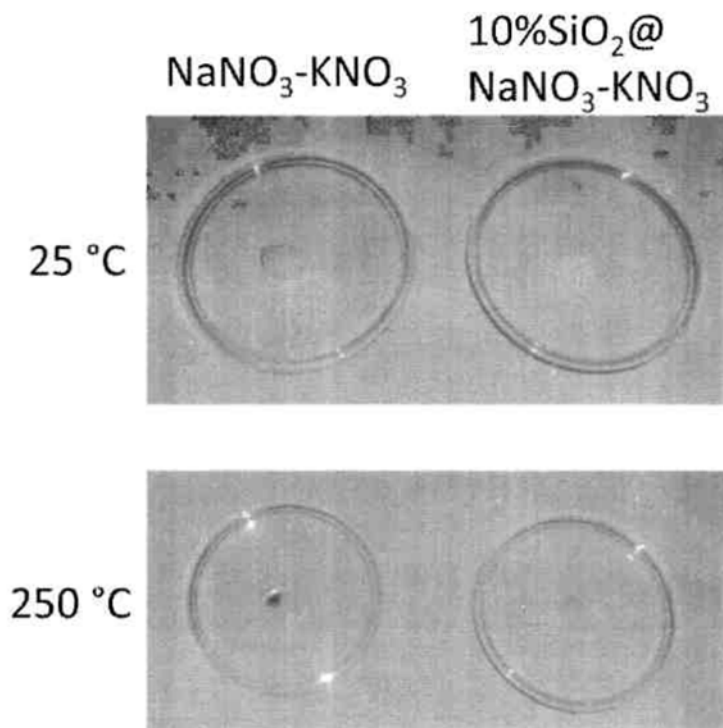


Fig. 3