



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2018 00432**

(22) Data de depozit: **14/06/2018**

(41) Data publicării cererii:  
**30/12/2019** BOPI nr. **12/2019**

(71) Solicitant:  
• **UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI,**  
*BD. MIHAIL KOGĂLNICEANU NR. 36-46,*  
*SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO*

(72) Inventatori:  
• **STAMATIN IOAN,** *STR. LACUL PLOPULUI*  
*NR. 2, BL. P65, SC. 1, AP. 13, SECTOR 5,*  
*BUCUREȘTI, B, RO;*  
• **FARQAD RASHEED SAEED SAEED,**  
*STR.M SEBASTIAN, NR.112, BL.V85, SC.1,*  
*AP.1, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;*

• **BĂLAN ADRIANA ELENA,**  
*STR. FIZICIENILOR NR. 16, BL. N3, SC. 1,*  
*ET. 2, AP. 17, MĂGURELE, IF, RO;*  
• **NICHITA CORNELIA,** *STR. ȘTIRBEI VODĂ*  
*NR. 107, BL. C14, SC. 1, ET. 8, AP. 29,*  
*SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;*  
• **STAMATIN ȘERBAN NICOLAE,**  
*STR. LACUL PLOPULUI, NR.2, BL. P65,*  
*SC.1, ET.4, AP.13, SECTOR5, BUCUREȘTI,*  
*B, RO;*  
• **CEAUS CĂTĂLIN,** *STR. ATOMIȘTILOR,*  
*NR. 236, BL. 17, SC. 1, ET. 1, AP. 5,*  
*MĂGURELE, IF, RO*

(54) **COMPOZITE PE BAZĂ DE ALCANI CU CONȚINUT  
DE GRAFENE PENTRU STOCAREA ENERGIEI TERMICE  
ȘI PROCEDEU DE OBTINERE A ACESTORA**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la materiale compozite pe bază de alcani cu conținut de grafene care prezintă proprietăți termice, conductivitate termică și rată de transfer ridicată, și la un procedeu de obținere a acestora, materialele fiind utilizate ca materiale cu schimbare de fază pentru electronice, baterii de mare putere, baterii Li-ion, în industria auto, construcții, agricultură și alte domenii asemenea. Materialele compozite conform invenției conțin grafene multistrat intercalate direct în structura lamelară a parafinei prin omogenizarea acestora direct în matricea de parafină, prezentând o conductivitate termică cuprinsă între 0,290...0,320 W/mK și o rată de transfer termic îmbunătățită cu până la 40% față de parafină, fără diminuarea capacității de stocare

termică. Procedeu conform invenției constă în exfolierea fulgilor de carbon natural cu ajutorul unui ultra mixer, peste 1 g de grafit natural adăugându-se o cantitate cuprinsă între 90...110 g parafină încălzită în prealabil la o temperatură de 80...110°C, după care amestecul este supus unui procedeu de ultra-mixare, în primă fază la 400...600 r/min timp de 5...10 min, urmând ca apoi să se crească viteza la 4800...5200 r/min timp de 30...40 min, rezultând materiale compozite pe bază de alcani cu conținut de grafene multistrat.

Revendicări: 3



## COMPOZITE PE BAZĂ DE ALCANI CU CONȚINUT DE GRAFENE MULTISTRAT PENTRU STOCAREA ENERGIEI TERMICE ȘI PROCEDU DE OBTINERE A ACESTORA

Invenția se referă la obținerea unui nou tip de material compozit pe baza de alcani cu conținut de grafene și la procedul de obținere a acestuia. Produsul prezintă, proprietăți termice, conductivitate termică și rată de transfer termic îmbunătățite. Aceste proprietăți sunt superioare materialelor utilizate în prezent în domeniul materialelor cu schimbare de fază folosite în sisteme de management termic în electronice, baterii de putere mare, baterii Li-ion, industria auto, construcții, agricultura, etc.

Literatura de specialitate menționează importanța materialelor cu schimbare de fază în managementul termic al diverselor sisteme (procesoare, baterii Li-ion, etc.), unul dintre aceste materiale fiind n-alcanii (parafine).

Parafinele sunt formate dintr-un amestec de n-alcani cu catenă liniară ( $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-CH}_3$ ), care eliberează sau absorb cantități mari de energie atunci când se modifică structura cristalină. În general, atât punctul de topire cât și căldura latentă cresc cu numărul de atomi de carbon sau cu lungimea lanțului molecular [1]. Datorită costurilor scăzute, numai parafinele de calitate tehnică pot fi utilizate ca materiale cu schimbare de fază în sistemele de stocare a căldurii latente. Parafina este sigură, fiabilă, previzibilă, mai puțin costisitoare și necorosivă. Este inertă și stabilă din punct de vedere chimic sub  $300^\circ\text{C}$ , prezintă mici modificări ale volumului la topire și prezintă o presiune scăzută a vaporilor în faza lichidă.

Prin controlarea concentrației de nanoparticule se obțin compozite noi cu proprietăți reglabile, cum ar fi conductivitatea termică și electrică. De exemplu, conductivitate termică a crescut de trei ori la introducerea în hexadecane a 0.8% grafit expandat prelucrat prin intercalare cu acid sulfuric, expandare în microunde și dispersie cu ultrasunete [3]. Adăugarea de nanoparticule la materiale cu schimbare de fază nu numai că are scopul de a îmbunătăți transferul de căldură în timpul fazei de topire, dar s-a demonstrat, de asemenea, că sporește stocarea energiei termice și solidificarea materialelor cu schimbare de faza pe bază de parafină, ca și în cazul nanofibrele de grafit (GNF) în n-tricosan[4]. În cazul compozitelor cu un conținut de nanofibre de grafit de 10% (procent masic) s-a obținut o reducere a timpului de solidificare cu 61% față de parafină. În toate compozitele menționate mai sus, mecanismul de transport termic a

apărut atât prin nanoparticule, cât și prin mediul gazdă în fază lichidă și solidă. Materiale cu schimbare de fază hibride îmbunătățite cu materiale carbonice prezintă o conductivitate termică cu două ordine de mărime superioară celei a materialelor cu schimbare de fază convenționale, păstrând în același timp capacitatea de stocare a căldurii latente [5].

Modificarea n-alkanilor cu grafene multi-strat s-a arătat că poate elimina neajunsurile acestora datorită proprietăților fizico-chimice remarcabile ale grafenelor, cum ar fi conductivitate termică și electrică, proprietățile optice, rezistența electrică și impermeabilitate ridicate [6-8].

### Bibliografie

- [1] A. Sharma, V. V. Tyagi, C. R. Chen, and D. Buddhi, "Review on thermal energy storage with phase change materials and applications," *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, vol. 13, pp. 318-345, 2009.
- [2] G. A. Lane, "Solar heat storage: Latent heat materials," 1983
- [3] Zheng, R.; Gao, J.; Wang, J.; Chen, G. Reversible temperature regulation of electrical and thermal conductivity using liquid solid phase transitions. *Nat. Commun.* 2011, 2, 289.
- [4] Sanusi, O.; Warzoha, R.; Fleischer, A.S. Energy storage and solidification of paraffin phase change material embedded with graphite nanofibers. *Int. J. Heat Mass Transfer.* 2011, 54, 4429–4436.
- [5] Pradyumna Goli et al., *Graphene-Enhanced Hybrid Phase Change Materials for Thermal Management of Li-Ion Batteries*, Nano-Device Laboratory, UC Riverside (2013)
- [6] Jackie D. Renteria, Denis L. Nika and Alexander A. Balandin, *Graphene Thermal Properties: Applications in Thermal Management and Energy Storage*, *Appl. Sci.* 2014, 4, 525-547; doi:10.3390/app404052
- [7] Saito, R.; Hofmann, M.; Dresselhaus, G.; Jorio, A.; Dresselhaus, M. S. *Adv. Phys.* 2011, 30, 413-550.
- [8] Angayarkanni S. A., Vijutha S, and John P, (2015), *J. Nanofluids*, 4, 302–309, 2015

Sunt cunoscute procedee de obținere a materialelor compozite de tip alcani –grafene prin amestecarea grafenelor în materialul bază (constituit de parafina) prin ultrasonare sau agitare magnetica la cald in intervalul de temperatura 60-80°C, în etape distincte care presupun sinteza într-o primă fază a grafenelor și ulterior incorporarea în parafină.

Produsele cunoscute și procedeele de obținere a acestora prezintă o serie de dezavantaje cum ar fi: conductivitatea termică scăzută a parafinelor, prezența impurităților generate de procesele de sinteza și existența unor aspecte legate de toxicitatea substanțelor chimice folosite și costurile extrem de ridicate în cazul procedeeleor de sinteză. Un alt dezavantaj al procedeeleor de sinteză îl reprezintă metoda de oxidare chimică prin care se obține oxidul de grafit prin tratarea fulgilor de



grafit natural sau coloidal cu soluții puternic oxidante formate din acid sulfuric și permanganat de potasiu urmată de procedee repetate de spălare și filtrare.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în aceea că se obțin materiale compozite pe baza de alcani cu conținut de grafene multistrat lipsite de impurități, se evită utilizarea solvenților toxici prin implementarea unui procedeu direct de exfoliere a fulgilor de grafit și omogenizare *in situ* a grafenelor direct intercalate în structura lamelara a parafinei, rezultând astfel materiale compozite cu stabilitate mecanică la aplicarea ciclurilor termice, printr-un procedeu special conceput, prin sinteză în ultramixer (proces de forfecare), într-o singură etapă, care permite eliminarea inconvenientelor menționate.

Procedeul conform invenției înlătură dezavantajele produselor prin aceea că este îmbunătățită capacitatea de stocare a energiei termice și rata de transfer termic, materialul obținut fiind stabil fizic și chimic în intervalul de temperatură de operare, proprietăți demonstrate prin investigații de spectroscopie Raman, microscopie de forțe atomice, calorimetrie diferențială de baleiaj (determinare căldură latentă, tranziții de fază, stabilitate termică), conductivitate termică, rată de transfer termic.

Procedeul conform invenției înlătură dezavantajele procedeelelor cunoscute prin aceea că folosește o metoda rapidă și directă de obținere a unui compus omogen prin ultra mixare la o temperatură de 80...120°C și 4000...6000 rpm, timp de 30...60 minute urmată de răcirea liberă a materialului, rezultând un compozit pe bază de parafină (n-alcani) stabil în timp cu proprietăți termice superioare.

Avantajele produsului conform invenției constau în aceea că prezintă proprietăți termice: căldură specifică având valori de 1.8...2.2 J/g.K, conductivitatea termică, având valoarea de 0.290...0.320 W/mK și rată de transfer termic îmbunătățită cu până la 40% comparativ cu produsele existente și stabilitate fizică și chimică în intervalul de temperatură de operare specifică parafinei utilizate.

Avantajele procedeeului de obținere a materialelor compozite pe bază de alcani cu conținut de grafene conform invenției constau în aceea că produsul este obținut din fulgi de grafit natural printr-o metodă de exfoliere *in situ*, realizată într-o singură etapă, nepoluantă, economică, eficientă și flexibilă, evitând astfel utilizarea soluțiilor puternic oxidante formate din acid sulfuric și permanganat de potasiu și a procedeelelor suplimentare de spălare și filtrare. Un alt avantaj îl constituie faptul că forțele de forfecare ce apar în timpul procesului de mixare, corelat cu



vâscozitatea parafinei la temperatura 80...120°C determină exfolierea fulgilor de grafit rezultând grafene multistrat direct intercalate în structura lamelară a parafinei.

Rezultatele investigații fizico-chimice a materialelor compozite pe bază de alcani cu conținut de grafene realizate în urma elaborării procedurii de sinteză prin ultra mixare permit utilizarea acestora în domeniul materialelor schimbătoare de fază folosite în sisteme de management termic în electronice, baterii de putere mare, baterii Li-ion, industria auto, construcții, agricultura, etc.

**Se prezintă în continuare un exemplu de realizare a invenției.**

### **Metoda de sinteza a materialelor compozite pe bază de alcani cu conținut de grafene**

1 g de fulgi de grafit natural se adaugă în 90...110 g parafină încălzită în prealabil la o temperatură de 80...110°C. Amestecul este supus procesului de forfecare prin acțiunea unui ultra-mixer, în primă fază la 400...600 rpm timp de 5...10 minute, urmând ca apoi să se crească viteza la 4800...5200 rpm timp de 30...40 minute. Proba este turnată în forme și lăsată apoi să se răcească în mediu cu umiditate și temperatură controlată.

În spectrele Raman pentru materialele compozite parafină-grafene multistrat au fost identificate benzi specifice parafinei precum și benzi specifice grafenelor multistrat. Prezența benzilor G (1580 cm<sup>-1</sup>), 2D (2690 cm<sup>-1</sup>) și D (1350 cm<sup>-1</sup>), cu un raport al intensităților specifice grafenelor [7] demonstrează exfolierea fulgilor de grafit în timpul procesului de sinteză.

Imaginile de microscopie de forțe atomice pun în evidență morfologia tipică de structură lamelară a polimerului, având o rugozitate de 8.48 nm în cazul parafinei și, respectiv, creșterea rugozității medii cu un ordin de mărime pentru materialele compozite, 96.25 nm, ceea ce se demonstrează intercalarea materialului carbonic în structura lamelară a parafinei.

Probele de parafină și materialele compozite cu diverse concentrații de material carbonic au fost investigate din punct de vedere al comportamentului termic prin calorimetrie diferențială de baleiaj, la o rată de încălzire/răcire de 10°C/min. Concentrații de material carbonic mai mici de 5% în parafină conduc la obținerea unor valori mai mari ale căldurii specifice cu până la 10%, având valori de 1.8...2.2 J/g.K, datorită interacțiilor la interfața între grafene cu suprafață specifică mare și parafină ca mecanism suplimentar de stocare a energiei.

Rata de transfer termic a fost determinată cu ajutorul unui dispozitiv experimental de formă dreptunghiulară, în care una dintre laturile mici este încălzitor electric, temperatura a fost



*[Handwritten signature]*

măsurată cu ajutorul a 7 termocuple prin intermediul unei plăci de achiziție date. Rezultatele au arătat că rata de transfer termic crește cu până la 40%, odată cu creșterea conținutului de material carbonic pentru o valoare constantă a fluxului de căldură.

Conductivitatea termică a fost îmbunătățită cu 10%, având valoarea de 0.290...0.320 W/mK.

Materialele compozite pe bază de alcani cu conținut de grafene multistrat prezintă caracteristici optime de conductivitate termică, rată de transfer termic, fără diminuarea capacitații de stocare termică.

Produsul are o largă aplicabilitate în sisteme de stocare a energiei termice pentru aplicații de management termic în electronică, construcții, baterii de putere mare, baterii Li-ion, industria auto, agricultura- controlul temperaturii în sere, etc.



## REVENDICĂRI

1. Produsele materiale compozite pe bază de alcani cu conținut de grafene multistrat, caracterizat prin aceea că, prezintă o conductivitate termică de 0.290... 0.320 W/mK, rata de transfer termic îmbunătățită cu până la 40% față de parafină, fără diminuarea capacității de stocare termică.
2. Produsele materiale compozite pe bază de alcani cu conținut de grafene multistrat, conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că sunt obținute printr-un procedeu care include simultan atât exfolierea fulgilor de carbon natural și obținerea de grafene multistrat direct intercalate în structura lamelară a parafinei, cât și omogenizarea acestora direct în matricea de parafină.
3. Procedeu de obținere a materialelor compozite pe bază de alcani cu conținut de grafene multistrat printr-un proces de forfecare realizat cu ajutorul unui ultra mixer, caracterizat prin aceea că, fulgi de grafit natural se adaugă în 90... 110 g parafina încălzită în prealabil la o temperatură de 80... 110°C, amestecul fiind suspus unui procedeu de ultra-mixare, în primă fază la 400... 600 rpm timp de 5... 10 minute, urmând ca apoi să se crească viteza la 4800... 5200 rpm timp de 30... 40 minute, rezultând materiale compozite pe bază de alcani cu conținut de grafene multistrat.

