



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

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

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/12/2021** BOPI nr. **12/2021**

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

(73) Titular:  
• **UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI,**  
**ȘOS.PANDURI NR.90, 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, SECTOR 5,**  
**BUCUREȘTI, B, RO;**

• **CEAUS CĂTĂLIN, STR. ATOMIȘTILOR,**  
**NR. 236, BL. 17, SC. 1, ET. 1, AP. 5,**  
**MĂGURELE, IF, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**ZHENG R., GAO J., WANG J., CHEN G.,**  
**"REVERSIBLE TEMPERATURE**  
**REGULATION OF ELECTRICAL AND**  
**THERMAL CONDUCTIVITY USING LIQUID**  
**SOLID PHASE TRANSITIONS", NAT.**  
**COMMUN., VOL. 2, P. 289, 2011; 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; JACKIE D.**  
**RENTERIA, DENIS L. NIKA AND**  
**ALEXANDER A. BALANDIN, "GRAPHENE**  
**THERMAL PROPERTIES: APPLICATIONS**  
**IN THERMAL MANAGEMENT AND**  
**ENERGY STORAGE", APPL. SCI., VOL. 4,**  
**PP. 252-547, 2014**

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



# RO 133779 B1

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

7           Este cunoscut din articolul **Zheng R.; Gao J., Wang J.; Chen G., “Reversible  
temperature regulation of electrical and thermal conductivity using liquid solid phase  
9 transitions”, Nat. Commun. 2011, 2, 289** faptul că prin controlarea concentrației de  
nanoparticule se obțin compozite noi cu proprietăți reglabile, cum ar fi conductivitatea termică  
și electrică, conductivitate termică a crescut de trei ori la introducerea în hexadecane grafit  
11 expandat prelucrat prin intercalare cu acid sulfuric, expandare în microunde și dispersie cu  
ultrasunete.

13           De asemenea este cunoscut din articolul **A. Sharma, V. V. Tyagi, C. R. Chen,  
15 and D. Buddhi, "Review on thermal energy storage with phase change materials and  
applications", Renewable & Sustainable Energy Reviews, vol. 13, pp. 318-345, 2009,**  
17 faptul că parafinele de calitate tehnică pot fi utilizate ca materiale cu schimbare de fază în  
sistemele de stocare a căldurii latente.

19           Din articolul **Jackie D. Renteria, Denis L. Nika and Alexander A. Balandin,  
“Graphene Thermal Properties: Applications in Thermal Management and Energy  
21 Storage”, Appl. Sci. 2014,4, 525-547** este cunoscut faptul că modificarea n-alcanilor cu  
grafene multi-strat poate elimina neajunsurile acestora datorită proprietăților fizico-chimice  
23 remarcabile ale grafenelor, cum ar fi conductivitate termică și electrică, proprietățile optice,  
rezistența electrică și impermeabilitate ridicate.

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

29           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  
31 de carbon sau cu lungimea lanțului molecular. Datorită costurilor scăzute, numai parafinele  
de calitate tehnică pot fi utilizate ca materiale cu schimbare de fază în sistemele de stocare  
33 a căldurii latente. Parafina este sigură, fiabilă, previzibilă, mai puțin costisitoare și  
necorosivă. Este inertă și stabilă din punct de vedere chimic sub 300°C, prezintă mici  
35 modificări ale volumului la topire și prezintă o presiune scăzută a vaporilor în faza lichidă.

37           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  
39 intercalare cu acid sulfuric, expandare în microunde și dispersie cu ultrasunete. Adăugarea  
de nanoparticule la materiale cu schimbare de fază nu numai că are scopul de a îmbunătăți  
41 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  
43 parafină, ca și în cazul nanofibrele de grafit (GNF) în n-tricosan [**Sanusi O.; Warzoha R.;**  
**Fleischer A.S., “Energy storage and solidification of paraffin phase change material  
45 embedded with graphite nanofibers”, Int. J. Heat Mass Transfer. 2011, 54, 4429-4436].**

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 [Pradyumna Goli et al., “*Graphene-Enhanced Hybrid Phase Change Materials for Thermal Management of Li-Ion Batteries*”, Nano-Device Laboratory, UC Riverside (2013)].

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 [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]; [Saito R.; Hofmann M.; Dresselhaus G.; Jorio A.; Dresselhaus, M. S. Adv. Phys. 2011, 30, 413-550]; 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 parafină) prin ultrasonare sau agitare magnetică la cald în intervalul de temperatură 60-80°C, în etape distincte care presupun sinteza într-o primă fază a grafenelor și ulterior încorporarea 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 sinteză 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 obținerea unui material compozit pe bază de alcani cu conținut de grafene multistrat lipsite de impurități evitând utilizarea solvenților toxici prin implementarea unui procedeu direct de exfoliere a fulgilor de grafit și omogenizare *in situ* a grafenelor direct intercalate în structura lamelară a parafinei.

Procedeu 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.

Procedeu conform invenției înlătură dezavantajele procedeeleor cunoscute prin aceea că folosește o metodă 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 min urmată de răcirea liberă a materialului, rezultând un compozit pe bază de parafină (n-alkanii) 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.

# RO 133779 B1

1           Avantajele procedurii de obținere a materialelor compozite pe bază de alcani cu  
2           conținut de grafene conform invenției constau în aceea că produsul este obținut din fulgi de  
3           grafit natural printr-o metodă de exfoliere *in situ*, realizată într-o singură etapă, nepoluantă,  
4           economică, eficientă și flexibilă, evitând astfel utilizarea soluțiilor puternic oxidante formate  
5           din acid sulfuric și permanganat de potasiu și a procedurilor suplimentare de spălare și  
6           filtrare. Un alt avantaj îl constituie faptul că forțele de forfecare ce apar în timpul procesului  
7           de mixare, corelat cu vâscozitatea parafinei la temperatura 80...120°C determină exfolierea  
8           fulgilor de grafit rezultând grafene multistrat direct intercalate în structura lamelară a  
9           parafinei.

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

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

16           *Metoda de sinteză a materialelor compozite pe bază de alcani cu conținut de grafene*

17           1 g de fulgi de grafit natural se adaugă în 90...110 g parafină încălzită în prealabil la  
18           o temperatură de 80...110°C. Amestecul este supus procesului de forfecare prin acțiunea  
19           unui ultra-mixer, în primă fază la 400...600 rpm timp de 5...10 min, urmând ca apoi să se  
20           crească viteza la 4800...5200 rpm timp de 30...40 min. Proba este turnată în forme și lăsată  
21           apoi să se răcească în mediu cu umiditate și temperatură controlată.

22           În spectrele Raman pentru materialele compozite parafină-grafene multistrat au fost  
23           identificate benzi specifice parafinei precum și benzi specifice grafenelor multistrat. Prezența  
24           benzilor G ( $1580\text{ cm}^{-1}$ ), 2D ( $2690\text{ cm}^{-1}$ ) și D ( $1350\text{ cm}^{-1}$ ), cu un raport al intensităților specific  
25           grafenelor demonstrează exfolierea fulgilor de grafit în timpul procesului de sinteză.

26           Imaginile de microscopie de forțe atomice pun în evidență morfologia tipică de struc-  
27           tură lamelară a polimerului, având o rugozitate de 8,48 nm în cazul parafinei și, respectiv,  
28           creșterea rugozității medii cu un ordin de mărime pentru materialele compozite, 96,25 nm,  
29           ceea ce se demonstrează intercalarea materialului carbonic în structura lamelară a parafinei.

30           Probele de parafină și materialele compozite cu diverse concentrații de material  
31           carbonic au fost investigate din punct de vedere al comportamentului termic prin calorimetrie  
32           diferențială de baleiaj, la o rată de încălzire/răcire de 10°C/min. Concentrații de material  
33           carbonic mai mici de 5% în parafină conduc la obținerea unor valori mai mari ale căldurii  
34           specifice cu până la 10%, având valori de 1,8...2,2 J/g.K, datorită interacțiilor la interfața între  
35           grafene cu suprafață specifică mare și parafină ca mecanism suplimentar de stocare a  
36           energiei.

37           Rata de transfer termic a fost determinată cu ajutorul unui dispozitiv experimental de  
38           formă dreptunghiulară, în care una dintre laturile mici este încălzitor electric, temperatura a  
39           fost măsurată cu ajutorul a 7 termocuple prin intermediul unei plăci de achiziție date.  
40           Rezultatele au arătat că rata de transfer termic crește cu până la 40%, odată cu creșterea  
41           conținutului de material carbonic pentru o valoare constantă a fluxului de căldură.

42           Conductivitatea termică a fost îmbunătățită cu 10%, având valoarea de  
43           0,290...0,320 W/mK.

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

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

- |  |              |
|--|--------------|
|  | 1            |
| 1. Materiale compozite pe bază de alcani , <b>caracterizate prin aceea că</b> , conțin grafene multistrat intercalate în structura lamelară a parafinei, prezintă o conductivitate termică cuprinsă între 0,290...0,320 W/mK, o rată de transfer termic îmbunătățită cu până la 40% față de parafină, păstrând capacitatea de stocare termică.   | 3<br>5       |
| 2. Procedeu de obținere a materialelor compozite <b>caracterizat prin aceea că</b> , se adaugă fulgi de grafit natural peste 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 rot/min timp de 5...10 min, urmând ca apoi să se crească viteza la 4800...5200 rot/min timp de 30...40 min, rezultând materiale compozite pe bază de alcani cu conținut de grafene multistrat. | 7<br>9<br>11 |
| 3. Procedeu de obținere a materialelor compozite conform revendicării 2, <b>caracterizat prin aceea că</b> , 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.   | 13<br>15     |

