



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2022 00629

(22) Data de depozit: 13/10/2022

(41) Data publicării cererii:  
30/04/2024 BOPI nr. 4/2024

(71) Solicitant:  
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM,  
SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202,  
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:  
• NISTOR CRISTINA LAVINIA,  
ȘOS. ALEXANDRIA NR. 16, BL. L4, ET. 1,  
AP. 41, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;

• MIHĂESCU CĂTĂLIN IONUȚ, BD.TRAIAN  
VUIA, NR.20, BL.Y19, SC.2, ET.3, AP.35,  
GALAȚI, GL, RO;  
• PETCU CRISTIAN, BD.1 MAI, NR.15,  
BL.C3, SC.3, AP.104, SECTOR 6,  
BUCUREȘTI, B, RO;  
• IANCHIȘ RALUCA, STR. COPȘA MICĂ  
NR. 24A, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;  
• GIȚU IOANA CĂTĂLINA,  
STR.TINERETULUI, NR.15, BL.26, SC.B,  
AP.38, MORENI, DB, RO;  
• ALEXANDRESCU ELVIRA,  
STR. ALEXANDRU LĂPUȘNEANU NR.77,  
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A UNUI PRODUS DESTINAT  
STOCĂRII DE ENERGIE TERMICĂ, DE TIPUL MATERIAL  
COMPOZIT CU FORMĂ STABILIZATĂ, PE BAZĂ  
DE PEG<sub>6000</sub>-SILICE- NANOTUBURI DE CARBON**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui produs destinat stocării de energie termică, de tip material compozit polietilen glicol (PEG)- silice-nanotuburi de carbon. Procedeu, conform invenției, cuprinde etapele: obținere amestec PEG<sub>6000</sub> cu filer termoconductiv, obținere PEG<sub>6000</sub> parțial funcționalizat cu co-precursor de silice (NCOTEOS), obținere emulsie inversă PEG<sub>6000</sub> în n-octan, obținere amestec

co-precursori sol-gel, obținere sistem sol-gel, obținere gel, obținere material cu tranziție de fază (PCM) uscat, obținere PCM pulbere, obținere discuri de PCM, materialul obținut astfel având o structură stabilizată și cu bune proprietăți termo-fizice, pe bază de PEG<sub>6000</sub> integrat într-o matrice de silice generată *in situ*.

Revendicări: 3

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



## PROCEDEU DE OBTINERE A UNUI PRODUS DESTINAT STOCĂRII DE ENERGIE TERMICĂ, DE TIPUL MATERIAL COMPOZIT CU FORMĂ STABILIZATĂ, PE BAZĂ DE PEG<sub>6000</sub> - SILICE - NANOTUBURI DE CARBON

Invenția constă într-un procedeu de obținere a unui produs cu proprietăți de stocare a energiei termice, bazat pe un material compozit PEG-silice-nanotuburi de carbon, cu formă stabilizată.

S-a avut în vedere obținerea unui material care să conserve valori ridicate ale entalpiilor de tranziție, comparativ cu PEG-ul pur, să aibă structura stabilizată (să nu aibă loc curgerea PEG-ului în urma ciclurilor repetate de topire-răcire) și să aibă bune proprietăți termo-fizice, de exemplu o bună conductivitate termică. Produsul rezultat poate fi utilizat într-o unitate de stocare a energiei termice, în care, pe timpul zilei să preia căldura în exces generată de un sistem solar de încălzire a apei, iar pe timpul nopții, poate elibera căldura înmagazinată, astfel încât să poată fi menținută cât mai mult timp o temperatură ridicată a apei. De asemenea, produsul poate fi introdus în deferite tipuri de compoziții din care se pot obține elemente de construcție, de exemplu: panouri; învelișuri de protecție la supraîncălzire a acoperișurilor sau pentru protejarea la supraîncălzire a unor echipamente electrice: baterii, procesoare, motoare etc.

**Domeniul tehnic:** Stocare de energie termică - materiale cu tranziție de fază, cu formă stabilizată

Încălzirea clădirilor reprezintă un procent semnificativ din consumul total de energie. În Europa, de exemplu, acest procent este estimat la 40%. La acest mare consum energetic se adaugă și emisiile corespunzătoare de dioxid de carbon. Una dintre modalitățile de reducere a consumului energetic și a emisiilor de CO<sub>2</sub> o constituie utilizarea unor unități de stocare a energiei solare. Aceste unități permit păstrarea căldurii acumulate pe timpul zilei și eliberarea acesteia pe timpul perioadelor mai reci din timpul nopții [A. Mavrigiannaki, E. Ampatzi, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 60(2016)852–866; Ioan Sarbu and Călin Sebarchievici, *Sustainability* 2018, 10, 191; doi:10.3390/su10010191; José Luis Reyez-Araiza et al., *Materials* 2021, 14, 1420. <https://doi.org/10.3390/ma14061420>]. În acest fel, se reduce diferența dintre maximele și minimele termice dintre zi și noapte. Materialul propus de noi în prezenta cerere de brevet este creat pentru a permite stocarea de energie termică sub formă de căldură latentă. Acest tip de stocare necesită utilizarea unor materiale care prezintă tranziție de fază, notate PCM - phase changing materials, în intervalul de temperatură dorit.

Stocarea de energie termică este una dintre modalitățile cele mai ușor de utilizat pentru conceptul de clădiri solare pasive, atât individuale, cât și industriale, în special pentru îmbunătățirea eficienței energetice a sistemelor acestora de încălzire/răcire și ventilare. Fezabilitatea sistemelor de stocare a energiei termice care presupun stocarea de căldură latentă a fost intens testată în ultimii ani. Dintre PCM-urile utilizate, polietilenglicolii prezintă tranziții de fază în intervale termice variate (-55 – 100°C), în funcție de lungimea lanțului lor molecular și au, în același timp, călduri latente de topire mari. Totuși, prezintă conductivitate termică slabă și necesită introducerea în recipiente etanșe din cauza problemelor de curgere care apar în timpul topirii. Adăugarea unor filleri în PEG a fost modalitatea aleasă pentru a îmbunătăți conductivitatea termică a acestei clase de PCM-uri. Astfel, a fost folosită o gamă largă de filleri, dintre care grafene, particule de cupru, particule

de oxid de aluminiu, particule de oxid de zinc de diferite morfologii, nanotuburi de carbon etc. O mare problemă o constituie, însă, dispersarea omogenă a acestor filleri în PCM și prevenirea sedimentării acestora în urma ciclurilor repetate de încălzire-răcire.

Deși materiale PCM cu structură stabilizată au mai fost raportate anterior, acestea se referă de obicei la materiale cu tranziție de fază care sunt încapsulate în microparticule polimerice sau hibride sau la PCM-uri polimerice în care catenele principale, reticulate între ele, asigură structura stabilizată, iar lanțurile laterale, grefate pe catenele principale sunt cele care au proprietăți de tranziție de fază.

De exemplu, brevetul **JP2011528397A** se referă la microcapsule și alte structuri de stabilizare pentru articole care conțin materiale polimerice funcționale cu tranziție de fază. Materialul de stabilizare sub formă de particule este selectat din grupul constând din dioxid de siliciu, grafit, carbon sau cărbune activ, zeolit, argilă organică, vermiculit, polimer adsorbant de ulei și superadsorbant de ulei, iar polimerul cu tranziție de fază este de tip acrilic, metacrilic sau alt polimer hidrofob. De asemenea, brevetele **US4851291**, **US4871615**, **US4908238** și **US5899952** se referă la PCM care includ polietilen glicol (PEG), cristale de alcool polihidroxic, fibre sau sare hidratată. Fibrele pot fi naturale sau sintetice, celulozice, pe bază de proteine sau pe bază de hidrocarburi sintetice și au PEG depus sau reacționat pe suprafață pentru a acționa ca PCM. Brevetul **US8404341B2** descrie materiale cu tranziție de fază polimerice, de tip bloc-copolimer, în care pe catena principală sunt grefate numeroase lanțuri laterale cu proprietăți de tranziție de fază și din care o parte sunt legate de anumite structuri în care este încorporat un al doilea material care prezintă tranziție de fază, iar o parte sunt legate de substrat. În brevetul **JPH05163485A** este descris un material pentru socarea de căldură care consta dintr-o parafină (de ex. ceară), un polimer (de ex. polistiren sau cauciuc) și din fibre cu conductivitate termică ridicată, cu un anumit diametru și morfologie specifică.

Cele mai multe cercetări privind materialele cu proprietăți de stocare de energie termică au avut în vedere aplicații din industria textilă. Prin urmare, așa cum se arată în **JP-A-58-55699**, **JP-A-1-85374**, **JP-A-2-182980** și altele asemenea, s-au făcut încercări de a încapsula în microcapsule compuși cu proprietăți de tranziție de fază, cu mase moleculare mici. Adică, au fost realizate microcapsule care conțin un compus PCM cu masă moleculară mică și care au fost aplicate pe o țesătură și fixate pe aceasta sau în care o rășină sintetică care conține microcapsule este filată și fibra obținută este utilizată pentru obținerea unei țesături. Un alt tip de material PCM utilizat în industria textilă este materialul de stocare a căldurii din brevetul **JP2003268359A**. Materialul conține unități cristaline polimerizate, care includ un lanț principal X, un segment de legătură Y și un lanț lateral Z. De preferință, unitățile polimerizate cristaline, constând din lanțul principal X, segmentul de legătură Y și lanțul lateral Z sunt compuși pe bază de polimetacrilat, poli-acrilat, ester polivinilic, eter polivinilic sau hidrocarburi. Autorii invenției au descoperit că un polimer care conține un fragment cristalin în lanțul său lateral poate suferi o tranziție de fază într-un interval de temperatură dorit și are o căldură latentă mare, rezultând un material de stocare a căldurii eficient. În acest material de stocare a căldurii, lanțul lateral Z suferă o tranziție de fază (topire sau solidificare) și, în același timp, este eliberată sau absorbită o căldură latentă mare. Prin urmare, atunci când temperatura mediului exterior crește, acest material de stocare a căldurii absoarbe căldura și se topește, iar când temperatura mediului exterior scade, eliberează căldură și se solidifică, astfel încât fluctuațiile temperaturii mediului exterior sunt atenuate, fiind mai ușor de

menținut o temperatură constantă. În plus, lanțul principal X nu se topește în intervalul de temperatură dat, iar forma materialului se menține, fără a curge întregul polimer.

Există însă și încercări care vizează obținerea de materiale cu capacitatea de a stoca energie termică, cu aplicații în alte domenii, cum ar fi cel al elementelor de construcție. În general, un element de construcție cu reglare termică cuprinde un material de bază și un material polimeric cu tranziție de fază legat de materialul de bază, în care materialul de bază oferă proprietăți de reglare a temperaturii reversibile materialului de construcție a clădirii. Astfel, în brevetul **US8221910B2** – este prezentat un material utilizat pentru managementul energiei și reducerea vârfurilor de energie termică într-o structură de clădire, cuprinzând: un material anorganic de bază ca izolator; o porțiune de barieră reflectorizantă; un material microîncapsulat cu tranziție de fază (PCM); și un material polimeric funcțional cu tranziție de fază care absoarbe și eliberează în mod dinamic căldură pentru a ajusta transferul de căldură într-un interval de stabilizare a temperaturii. Așadar, brevetul se referă la materiale de construcție sau alte componente de construcție care conțin PCM polimerice. Materialele polimerice funcționale cu tranziție de fază la care face referire brevetul includ o multitudine de lanțuri polimerice, utilizate ca lanț principal și o multitudine de lanțuri laterale, în care o primă porțiune a multitudinii de lanțuri polimerice sunt reticulate între ele, în care o a doua porțiune a multitudinii de lanțuri polimerice sunt reticulate cu materialul de tranziție de fază microîncapsulat și o a treia porțiune a multitudinii de lanțuri laterale sunt impregnate în materialul anorganic de bază, izolator. Materialul de bază izolator este selectat din grupul constând din panouri, plăci aglomerate etc.

O altă aplicație majoră a PCM-urilor constă în protejarea celulelor electrochimice sau a bateriilor la supraîncălzire. Astfel de materiale sunt utilizate la fabricarea de învelișuri de protecție, capabile să stocheze căldura în exces și să atenueze vârfurile de temperatură.

De exemplu, brevetul **US11411262B2** descrie o carcasă pentru managementul termic și protecția unei celule electrochimice, care cuprinde un prim material, o suprafață interioară configurată pentru a fi în contact fizic cu o celulă electrochimică, în care suprafața interioară este solidă la temperatura camerei și o matrice polimerică dispersată în primul material care include două sau mai multe materiale cu rol de management al temperaturii. Cel puțin unul dintre cele două sau mai multe materiale de gestionare a temperaturii implică un material cu tranziție de fază având o căldură latentă de cel puțin 5 J/g și o temperatură de tranziție între 0°C și 100°C și un material elastomeric. Matricea polimerică este omogenă, iar într-un mediu în care o primă celulă electrochimică protejată cu carcasa și o a doua celulă electrochimică neprotejată funcționează în aceleași condiții de încărcare și descărcare, carcasa reduce temperatura de funcționare a primei celule electrochimice cu cel puțin 10 °C.

**Problema tehnică pe care o rezolvă invenția** constă în realizarea unui procedeu de obținere a unui produs destinat stocării de energie termică, de tipul material compozit cu formă stabilizată, pe bază de hibrid PEG<sub>6000</sub> - silice și nanotuburi de carbon. Invenția asigură îmbunătățirea stabilității structurale pentru un material care prezintă tranziție de fază prin integrarea acestuia într-o matrice anorganică, corelată cu menținerea unei capacități cât mai ridicate de a stoca energia termică. Soluția propusă vine să aducă elementul inovativ necesar conservării energiei termice în exces. Astfel, produsul permite depozitarea pe timpul zilei și utilizarea pe timpul nopții a excesului de energie termică sau protejarea de la supraîncălzire a

unor elemente de construcție sau a unor echipamente electrice.

Invenția se referă la obținerea unui produs cu capacitatea de a stoca energia termică, constituit dintr-un material compozit cu formă stabilizată și cu bune proprietăți termo-fizice, pe bază de PEG<sub>6000</sub> integrat într-o matrice de silice generată *in situ*. Pentru a împiedica curgerea PEG la topire, noi am propus o soluție inovativă și anume: cuplarea unei fracții optimizate de PEG la rețeaua anorganică de silice formată *in situ*, prin legături covalente uretanice, formate între grupele hidroxil de la PEG și grupele izocianat de la (3-isocyanatopropyl)triethoxysilane (NCOTEOS), care este unul dintre co-precursorii de silice care contribuie la formarea *in situ* a rețelei anorganice. S-a reușit în acest fel obținerea unui compozit cu formă stabilizată, în care PEG acționează ca material cu tranziție de fază, în timp ce rețeaua de silice generată *in situ* este materialul suport ce previne curgerea PEG și asigură rezistența mecanică a structurii obținute. Raportul molar PEG<sub>6000</sub> / NCOTEOS a fost de 2 / 1. Alături de NCOTEOS, pentru formarea rețelei anorganice s-au utilizat și alți co-precursori de silice: tetraetilortosilicat (TEOS), (3-glicidiloxipropil) trimetoxisilan (GPTMS) și metiltrimetoxisilan (MeTMS). Raportul molar dintre co-precursorii de silice a fost: TEOS / NCOTEOS / GPTMS / MeTMS = 10 / 3 / 1 / 1. În plus, introducerea unui filler termo-conductiv (nanotuburi de carbon funcționalizate cu grupări hidroxil - OH-MWCNT) în structura matricii de SiO<sub>2</sub> a contribuit la îmbunătățirea conductivității termice a compozitelor PEG-silice cu formă stabilizată obținute. În plus, pentru o integrare cât mai omogenă a fillerului termoconductiv (OH-MWCNT) în materialul final și pentru a evita separarea acestuia din material, s-a recurs la cuplarea nanotuburilor de carbon la rețeaua de silice prin funcționalizarea acestora cu NCOTEOS, în același mod cum o fracție optimizată de PEG<sub>6000</sub> a fost funcționalizată cu același co-precursor de silice. Rezultatul a fost obținerea unui material cu proprietăți de stocare de energie termică foarte bune, în care materialul cu tranziție de fază (PEG<sub>6000</sub>) și fillerul termoconductiv (OH-MWCNT) sunt uniform distribuite în rețeaua anorganică, fără a fi observate separări ale acestor componente pe parcursul a 30 de cicluri succesive de încălzire-răcire (topire-solidificare).

Materialul nostru utilizează ca PCM PEG<sub>6000</sub> și prezintă tranziție de fază de tip solid-lichid, topirea având loc în intervalul de temperatură 55-70 °C, cu maximumul la 58-62 °C, iar solidificarea producându-se în intervalul de temperatură 30-45 °C, cu maximumul la 38-43 °C. Conductivitatea termică a materialului este de circa 0,2 W/m·K. Aceste intervale termice de tranziție de fază mai mari fac ca materialul nostru să fie adecvat utilizării în unități de stocare a energiei solare, pentru protejarea unor elemente de construcție expuse supraîncălzirii, cum ar fi tabla de pe acoperiș sau pentru protejarea de la supraîncălzire a unor echipamente electrice: baterii, procesoare, motoare etc. Pentru verificarea funcționalității, materialul a fost supus la 30 de cicluri succesive de încălzire-răcire. A fost observat că temperaturile de topire și cele de cristalizare s-au menținut la valori foarte apropiate între aceste cicluri. De asemenea, valorile entalpiilor de topire (194-202 J/g) și respectiv de solidificare (190-202 J/g) au fost apropiate de cele ale PEG-ului pur și foarte apropiate de la un ciclu la altul, iar, după 25 de cicluri de topire-răcire, s-a putut observa chiar și o ușoară creștere a acestora, datorată unei reorganizări a moleculelor de PEG<sub>6000</sub> liber (nelegat covalent de rețeaua de silice), care duce la o mică creștere a gradului de cristalinitate al probei. Aceste proprietăți dovedesc faptul că materialul pe care l-am realizat are un comportament termic foarte bun pentru aplicațiile care vizează stocarea de energie termică latentă. Marele avantaj al materialului nostru îl

reprezintă, însă, păstrarea formei și absența curgerii PEG-ului din matricea de silice în care a fost încorporat și de care a fost parțial legat covalent pentru a stabiliza structura.

### **Modul de lucru**

Pentru obținerea produsului cu proprietăți de stocare a energiei termice, cu structură stabilizată, pe bază de PEG<sub>6000</sub> integrat într-o rețea de silice generată *in situ* prin metoda sol-gel, în prezență de nanotuburi de carbon funcționalizate cu grupări hidroxil, s-a procedat astfel:

**Pasul 1:** Într-un balon cu 4 găuri, încălzit cu o baie de apă la 80°C și prevăzut cu agitare mecanică (250 rot/min), cu refrigerent, barbotare cu N<sub>2</sub> și pâlnie de alimentare, se introduc: *i*) PEG<sub>6000</sub>, care este materialul cu tranziție de fază; *ii*) nanotuburi de carbon funcționalizate cu grupări hidroxil (OH-MWCNT), cu rol de filler termoconductiv; *iii*) **surfactat (SDS)** necesar dispersării corespunzătoare a nanotuburilor de carbon în polietilenglicol și *iv*) **1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO)** în proporție de 1% gravimetric în raport cu cantitatea de PEG<sub>6000</sub>. DABCO are rolul de a cataliza reacția de cuplare a PEG<sub>6000</sub> cu co-precursorul de silice 3-isocyanatopropyl triethoxysilane (NCOTEOS). După topirea și omogenizarea completă a componentelor din balon, se adaugă NCOTEOS, în picătură, cu ajutorul unei pâlnii de alimentare. Reacția de funcționalizare cu NCOTEOS se desfășoară timp de 3h.

**Pasul 2:** Peste amestecul obținut la pasul 1, se adaugă **n-octan**, preîncălzit la 50-60°C, pentru a emulsiona amestecul obținut la pasul 1.

**Pasul 3:** Amestecul de co-precursori de silice, constând din: **TEOS, GPTMS și MeTMS** solubilizați în **etanol**, se introduce în balon cu ajutorul unei pâlnii de alimentare. După circa 4 minute după ce amestecul din balon s-a omogenizat, s-a adăugat **NH<sub>4</sub>OH** (25%) și s-a verificat pH-ul amestecului. pH-ul s-a ajustat prin adăugarea de NH<sub>4</sub>OH (25%) până la valoarea 7. Reacția a continuat circa 2½ h, sub agitare mecanică la viteza de rotație de 250 rot/min, la o temperatură de 80°C ±3°C și barbotare de N<sub>2</sub>, până la apariția coagulării. Gelul obținut a fost transvazat într-o tăviță de polietilenă și lăsat la uscat în aer, la temperatura camerei, timp de 48 de h. Proba a fost apoi mojarată, rezultând un material sub formă de pulbere, de culoare gri. O parte din acest material a fost presat într-o matriță pentru a obține discuri cu diametrul de 12,7 mm și înălțimea de 2,5 mm, necesare pentru efectuarea testelor de conductivitate termică.

**Aparatura:** Pentru omogenizarea probelor s-a folosit un agitator mecanic STIRRER DLS (VELP Scientifica). Baia de apă a fost încălzită pe o plită AREX 6 Heating Magnetic Stirrer (VELP Scientifica), prevăzută cu un termoregulator VTF Digital Thermoregulator (VELP Scientifica). Materialul rezultat după uscare a fost măcinat manual, iar apoi presat cu ajutorul unei prese manuale de 15 tone (Specac), într-o matriță Specac (13mm Evacuatable Die and a 13mm Disc Holder), utilizată de obicei la obținerea pastilelor de KBr pentru FT-IR.

### **Metode analitice de caracterizare a materiilor prime, intermediare și finite**

**Imaginile SEM** au fost înregistrate cu un Microscop Electronic de Baleiaj FEI Quanta 200 (FEI Company, Olanda). Parametrii de lucru utilizați în studiul materialelor prin SEM au fost următorii: high vacuum, detector LFD, magnificație între 50 X - 5.000 X. **Spectrele FTIR** au fost realizate cu un spectrometru Tensor 37 Bruker. Parametrii de analiză sunt: 40 scanări cu o rezoluție de 4 cm<sup>-1</sup> în domeniul lungimii de undă 4000-600 cm<sup>-1</sup>. Probele au fost analizate utilizând modulul ATR. Stabilitatea termică a materialului compozit a fost studiată

pe intervalul de temperatură 0-700°C. **Analiza TGA** a fost efectuată folosind un aparat model Q5000 de la TA Instruments. Masa probelor a variat în intervalul 10-15 mg. Acestea au fost introduse în coșulețe de platină de 100  $\mu$ L. Toate experimentele au fost efectuate în atmosferă de azot cu un flux de 40 mL/min. Programul analizei TGA a constat într-o încălzire cu 10°C/min a probelor, până la 710°C, urmată de o izotermă de 5 minute. **Măsurătorile DSC** au fost efectuate folosind un aparat model DSC Q2000 de la TA Instruments. Au fost folosite probe în formă de pulbere, cu mase cuprinse în intervalul 6-9 mg și recipiente standard de aluminiu. Ca gaz de purjă a fost folosit Heliul cu un flux de 5 mL/min. Metoda DSC folosită pentru caracterizarea proprietăților termice ale probelor a fost o metodă dinamică, ce a constat într-o răcire cu 10°C/min până la temperatura de -10°C. Apoi, a fost necesară o izotermă de 3 minute pentru stabilizarea probei, urmată de o încălzire cu 10°C/min până la 90°C și o altă izotermă de 3 minute. Acest proces a fost repetat de 3 ori (3 cicluri încălzire-răcire) și respectiv de 30 de ori (30 cicluri încălzire-răcire). **Analiza proprietăților termofizice** (difuzivitatea termică, căldura specifică (masică) și conductivitatea termică) au fost realizate cu ajutorul unui aparat LFA 447 Nanoflash (Netzsch, Germania). Aparatul poate efectua teste în intervalul de temperatura 25-300°C, pentru probe cilindrice cu diametrul de 12,7 mm și cu grosimea de 2-3 mm. **Proprietățile termomecanice** au fost analizate cu un instrument DMA Q800 V20 (TA Instruments). Condiții de lucru: Modul DMA Controlled Force; Metoda Stress/Strain; Geometry Cylindrical (Thickness, Diameter); GeomFactor 0,0120 1/mm; 0,1770 1/mm; 0,0021 1/mm<sup>2</sup>; Air Bearing Gas: Air.

Procedul prin care se asigură obținerea produsului cu proprietăți de stocare de energie termică și cu structură stabilizată, pe bază de PEG<sub>6000</sub> integrat într-o rețea de silice generată *in situ* prin metoda sol-gel, constă în următoarele *etape*:

- 1. Obținere amestec PEG<sub>6000</sub> cu filler termoconductiv** – Etapa constă în dispersarea eficientă a nanotuburilor de carbon în PEG-ul topit în prezența unui surfactant (SDS) și a catalizatorului (DABCO), la temperatura de 80°C, sub agitare mecanică la 250 rot/min și sub atmosfera inertă de azot.
- 2. Obținere PEG<sub>6000</sub> parțial funcționalizat cu NCOTEOS (PEG<sub>6000</sub>-Si)** – Etapa constă în realizarea de legături covalente între o parte din PEG-ul introdus și un coprecursor de silice (NCOTEOS), care să permită legarea unor lanțuri PEG la rețeaua de silice care se va forma *in situ*, după adăugarea tuturor co-precursorilor de silice. Raportul molar PEG<sub>6000</sub> / NCOTEOS = 2/1. Are loc totodată și funcționalizarea cu NCOTEOS a nanotuburilor de carbon. Reacția de funcționalizare cu NCOTEOS a PEG<sub>6000</sub> și a nanotuburilor de carbon se desfășoară timp de 3 h, la temperatura de 80 °C, sub agitare mecanică la 250 rot/min și sub atmosferă inertă de azot.
- 3. Obținere emulsie inversă PEG<sub>6000</sub> în n-octan** – Peste amestecul din balon, aflat la 80°C, sub atmosferă inertă de azot și agitat mecanic cu 250 rot/min, a fost adăugat n-octan, preîncălzit la 60-70°C. S-a avut în vedere formarea de microrezervoare de PEG dispersate în n-octan.
- 4. Obținere amestec co-precursori sol-gel** – Într-un vas separat, TEOS, GPTMS și MeTMS au fost dizolvați în etanol, sub agitare magnetică, la temperatura camerei timp de 1 minut. Raportul molar dintre co-precursorii de silice a fost: **TEOS / NCOTEOS / GPTMS / MeTMS = 10 / 3 / 1 / 1.**

**5. Obținere sistem sol-gel** – amestecul de co-precursori de silice a fost adăugat peste amestecul format din PEG-ul parțial funcționalizat cu NCOTEOS, nanotuburi de carbon funcționalizate cu NCOTEOS și dispersate omogen în PEG și n-octan, la temperatura de 80°C, sub agitare mecanică la 250 rot/min și sub atmosferă inertă de azot.

**6. Obținere gel** – După 2 ½ h la temperatura de 80°C, sub agitare mecanică la 250 rot/min și sub atmosferă inertă de azot, amestecul format din PEG<sub>6000</sub> parțial funcționalizat cu NCOTEOS, nanotuburi de carbon funcționalizate cu NCOTEOS și co-precursorii de silice a gelificat. S-a obținut un gel de culoare gri-închis. După oprirea agitării s-au separat două faze: **un gel gri-închis** (coagulat într-un singur bloc, ca un slime) și **n-octanul** foarte limpede.

**7. Obținere PCM uscat** – După îndepărtarea n-octanului, gelul gri-închis a fost transvazat într-o tăviță de polietilenă și lăsat să se usuce în aer, la temperatura camerei, minim 48 h.

**8. Obținere PCM pulbere** – După uscare, materialul compozit cu tranziție de fază (PCM) rezultat a fost măcinat, rezultând o pulbere de culoare gri. Materialul PCM sub formă de pulbere gri a fost testat pentru evaluarea comportamentului la cicluri repetate de topire-solidificare (stabilitatea structurii, conservarea valorilor entalpiilor de tranziție de fază).

**9. Obținere discuri de PCM** – O parte din materialul pulverulent a fost introdus într-o matriță și presat cu ajutorul unei prese manuale. S-au obținut discuri de PCM, care au fost testate pentru evaluarea proprietăților termo-fizice și mecanice a comportamentului la cicluri repetate de topire-solidificare.

Invenția prezintă următoarele **avantaje**:

- Produsul previne migrarea sau pierderea PCM-ului (PEG<sub>6000</sub>) în urma ciclurilor repetate de încălzire-răcire, datorită atașării unei fracțiuni a catenelor de PCM la materialul suport (matrice de tip silice) prin legături chimice covalente.
- Produsul cu proprietăți de stocare de energie termică și cu structură stabilizată prezintă proprietăți de conductivitate termică foarte bune, iar materialul cu tranziție de fază (PEG<sub>6000</sub>) și fillerul termoconductiv (OH-MWCNT) sunt uniform distribuite în rețeaua anorganică, fără a fi observate separări ale acestor componente pe parcursul a 30 de cicluri succesive de încălzire-răcire (topire-solidificare).
- Invenția asigură îmbunătățirea stabilității structurale pentru un material care prezintă tranziție de fază prin integrarea acestuia într-o matrice anorganică, corelată cu menținerea unei capacități cât mai ridicate de a stoca energia termică.
- Produsul cu proprietăți de stocare de energie termică și cu structură stabilizată prezintă proprietăți mecanice foarte bune.
- Soluția propusă pentru obținerea produsului PCM cu formă stabilizată aduce elementele inovative necesare conservării energiei termice în exces. Astfel, produsul permite depozitarea pe timpul zilei și utilizarea excesului de energie termică pe timpul nopții sau protejarea de la supraîncălzire a unor elemente de construcție sau a unor echipamente electrice (baterii, motoare, procesoare etc.).

În continuare este prezentat **un exemplu** de realizare a invenției:

Pentru obținerea produsului cu proprietăți de stocare de energie termică, cu structură stabilizată, pe bază de PEG<sub>6000</sub> integrat într-o rețea de silice generată *in situ* prin metoda sol-gel, în prezență de nanotuburi de carbon funcționalizate cu grupări hidroxil, s-a procedat astfel:



Într-un balon cu 4 gâturi, prevăzut cu agitare mecanică, cu refrigerent, barbotare cu N<sub>2</sub> și pâlnie de alimentare se introduc: **i) 86 g de PEG<sub>6000</sub>**, care este materialul cu tranziție de fază; **ii) 0,02 g** de nanotuburi de carbon funcționalizate cu grupări –OH (**OH-MWCNT**), cu rol de filler termoconductiv; **iii) 4 g de surfactat (SDS)** necesar dispersării corespunzătoare a nanotuburilor de carbon în polietilenglicol și **iv) 0,86 g de 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO)** în proporție de 1% grav. în raport cu cantitatea de PEG<sub>6000</sub>. DABCO are rolul de a cataliza reacția de cuplare a PEG<sub>6000</sub> cu co-precursorul de silice 3-isocyanatopropyl triethoxysilane (NCOTEOS). Balonul în care se află toate aceste 4 componente este introdus într-o baie de apă, încălzită la 80°C. După topirea și omogenizarea completă a componentelor din balon, se adaugă **2 g NCOTEOS**, în picătură, dar într-un ritm rapid. NCOTEOS a fost introdus în balon cu ajutorul unei pâlnii de alimentare. Reacția de funcționalizare cu NCOTEOS se desfășoară timp de 3h.

Peste amestecul rezultat, se toarnă **80 mL n-octan**, preîncălzit la 50-60°C, pentru a emulsiona amestecul obținut la pasul 1.

Amestecul de co-precursori de silice, constând din: **5 g TEOS, 0,567 g GPTMS, 0,327 g MeTMS și 20 mL EtOH**, se introduce în balon cu ajutorul unei pâlnii de alimentare. După 4 minute după ce amestecul din balon s-a omogenizat, s-au adăugat **1,5 ml NH<sub>4</sub>OH (25%)** și s-a verificat pH-ul amestecului, pH-ul s-a ajustat prin adăugarea de NH<sub>4</sub>OH (25%) până la valoarea 7. Reacția a continuat sub agitare mecanică la 250 rot/min, la 80°C și barbotare de N<sub>2</sub> până la apariția coagulării timp de 2½ h. Gelul obținut a fost transvazat într-o tăviță de polietilenă și lăsat la uscat în aer, la temperatura camerei, timp de 48 de h. Proba a fost apoi mojarată, materialul PCM obținut fiind sub formă de pulbere. O parte din materialul pulverulent a fost presat într-o matriță pentru a obține discuri cu diametrul de 12,7 mm și înălțimea de 2,5 mm, necesare pentru efectuarea testelor de conductivitate termică.

*Această lucrare a fost realizată cu sprijinul Ministerul Cercetării, Inovării și Digitalizării în cadrul programului NUCLEU PN 19.23 2019-2020 - Chem-Ergent - al INCDCP ICECHIM București (contract nr. 23N/11.02.2019), prin proiectul cu nr. 19.23.02.01 (Materiale polimerice avansate pentru aplicații inovative «MAT-INNOVA»)*

**PROCEDEU DE OBTINERE A UNUI PRODUS DESTINAT STOCĂRII DE  
ENERGIE TERMICĂ, DE TIPUL MATERIAL COMPOZIT CU FORMĂ  
STABILIZATĂ, PE BAZĂ DE PEG<sub>6000</sub> - SILICE - NANOTUBURI DE CARBON**

**REVENDICĂRI**

**1.** Procedeu de obținere a produsului cu proprietăți de stocare de energie termică și cu structură stabilizată, pe bază de PEG<sub>6000</sub> integrat într-o rețea de silice generată *in situ* prin metoda sol-gel, **caracterizat prin aceea că** constă în următoarele **etape**:

1. *obținere amestec PEG<sub>6000</sub> cu filler termoconductiv* - Dispersarea eficientă a nanotuburilor de carbon în PEG-ul topit în prezența unui surfactant (SDS) și a catalizatorului (DABCO), la temperatura de 80°C, sub agitare mecanică la 250 rot/min și sub atmosferă inertă de azot,

2. *obținere PEG<sub>6000</sub> parțial funcționalizat cu NCOTEOS (PEG<sub>6000</sub>-Si)*- Reacția de funcționalizare a PEG<sub>6000</sub> cu NCOTEOS se desfășoară timp de 3h la temperatura de 80°C, sub agitare mecanică la 250 rot/min și sub atmosferă inertă de azot. Are loc totodată și funcționalizarea cu NCOTEOS a nanotuburilor de carbon,

3. *obținere emulsie inversă PEG<sub>6000</sub> în n-octan* –peste amestecul din balon, aflat la 80°C, sub atmosferă inertă de azot și agitat mecanic cu 250 rot/min, a fost adăugat n-octan, preîncălzit la 60-70°C,

4. *obținere amestec co-precursori sol-gel* – într-un vas separat, TEOS, GPTMS și MeTMS au fost dizolvați în etanol, sub agitare magnetică, la temperatura camerei timp de 1 minut,

5. *obținere sistem sol-gel* – amestecul de co-precursori de silice a fost adăugat peste amestecul format din PEG-ul parțial funcționalizat cu NCOTEOS, nanotuburi de carbon funcționalizate cu NCOTEOS și dispersate omogen în PEG și n-octan, la temperatura de 80°C, sub agitare mecanică la 250 rot/min și sub atmosferă inertă de azot,

6. *obținere gel* – după 2 ½ h la temperatura de 80°C, sub agitare mecanică la 250 rot/min și sub atmosferă inertă de azot, amestecul format din PEG<sub>6000</sub> parțial funcționalizat cu NCOTEOS, nanotuburi de carbon funcționalizate cu NCOTEOS și co-precursorii de silice a gelificat. S-a obținut un gel de culoare gri-închis,

7. *obținere PCM uscat* – după răcire și îndepărtarea n-octanului, gelul gri-închis a fost transvazat într-o tăviță de polietilenă și lăsat să se usuce în aer, la temperatura camerei, minim 48 h,

8. *obținere PCM pulbere* – după uscare, materialul compozit cu tranziție de fază (PCM) rezultat a fost măcinat, rezultând o pulbere de culoare gri, materialul PCM sub formă de pulbere gri a fost testat pentru evaluarea comportamentului la cicluri repetate de topire-solidificare,

9. *obținere discuri de PCM* – o parte din materialul pulverulent a fost presat cu ajutorul unei prese manuale; s-au obținut discuri de PCM, care au fost testate pentru evaluarea proprietăților termo-fizice și mecanice.

**2.** Produs destinat stocării de energie termică, de tipul material compozit cu formă stabilizată, pe bază de PEG<sub>6000</sub> - silice - nanotuburi de carbon, realizat conform procedeuului din revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că** formularea este bazată pe utilizarea unor

combinații originale de: *i) coprecursori de silice*, PEG<sub>6000</sub> și nanotuburi de carbon și anume: TEOS / NCOTEOS / GPTMS / MeTMS în raport molar de **10 / 3 / 1 / 1**; *ii) PEG<sub>6000</sub> cuplat cu co-precursorul de silice 3-isocyanatopropil triethoxisilan (NCOTEOS)* în raport molar **2 / 1** și *iii) nanotuburi de carbon* funcționalizate cu grupări hidroxil OH-MWCNT și *cuplate cu co-precursorul de silice NCOTEOS*.

3. Produs cu proprietăți de stocare de energie termică și cu structură stabilizată, conform revendicării 2, **caracterizat prin aceea că:** prezintă tranziție de fază de tip solid-lichid, topirea având loc în intervalul de temperatură 55-70 °C, cu maximum la 58-62 °C, iar solidificarea producându-se în intervalul de temperatură 30-45 °C, cu maximum la 38-43 °C; prezintă conductivitate termică de 0,2 W/m·K; după 30 de cicluri succesive de încălzire-răcire, valorile entalpiilor de topire 194-202 J/g și respectiv de solidificare 190-202 J/g păstrează valori mari, apropiate de cele ale PEG-ului pur, iar materialul cu tranziție de fază PEG<sub>6000</sub> și fillerul termoconductiv OH-MWCNT sunt uniform distribuite în rețeaua de silice, fără a fi observate separări ale acestor componente.