

Proiect finanțat de *Uniunea Europeană* prin *Programul Cadru 7*

Participarea partenerului roman cofinanțată de *Unitatea Executivă pentru Finanțarea Învățământului Superior, a Cercetării, Dezvoltării și Inovării (UEFISCDI)* prin programul *Capacități - Modul III*

Titlul proiectului

## **MATERIALE PE BAZĂ DE ALCOOLI ZAHARAȚI PENTRU APLICAȚII ÎN STOCAREA SEZONIERĂ A ENERGIEI**

Acronim	SAM.SSA
Grant agreement	296006
Bugetul total al proiectului (EURO)	306.464 €
Cofinanțare UEFISCDI	72.120 €
Contract	175 EU/2012
Durata proiectului (luni):	36
Data de începere a proiectului	aprilie 2012
Data de finalizare a proiectului	martie 2015
Date de identificare apel	FP7-ENERGY-2011.4.1-3
Link către site-ul proiectului	<a href="http://www.samssa.eu/">http://www.samssa.eu/</a>

Parteneri

- 1 **CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE – CNRS**, Franța, Coordonator/RTD
- 2 **RHODIA OPERATIONS**, Franța, Partener / IND
- 3 **FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FOERDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V**, Germania, Partener / RTD
- 4 **INSTITUTUL NATIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU METALE NEFEROASE și RARE**, România, Partener / RTD  
Responsabil: Dr. Radu R. PITICESCU, tel: 0213522046, fax: 0213522049, email: rpiticescu@imnr.ro
- 5 **TECHNISCHE UNIVERSITEIT EINDHOVEN**, Olanda, Partener / RTD
- 6 **CENTRO DE INVESTIGACION COOPERATIVA DE ENERGIAS ALTERNATIVAS FUNDACION**, Spania, Partener / RTD
- 7 **ASOCIACION DE INVESTIGACION DE LAS INDUSTRIAS DE LA CONSTRUCCION**, Spania, Partener / RTD
- 8 **PHASE CHANGE MATERIAL PRODUCTS LTD**, Anglia, Partener / SME
- 9 **EUROPEAN RESEARCH AND PROJECT OFFICE GmbH**, Germania, Partener

## Rezumatul proiectului

Proiectul SAM.SSA își propune **dezvoltarea unor noi materiale cu schimbare de fază (PCM)** pentru aplicații în stocarea sezonieră a energiei termice în domeniul temperaturilor medii.

Proiectul SAM.SSA va dezvolta **aliaje moleculare pe bază de alcooli zaharați (MASA)**. Acestea permit **ajustarea temperaturii de topire** și conduc la **creșterea semnificativă a densității de energie** comparativ nu numai cu componenții inițiali dar și cu ale amestecurilor pe bază de alcani normali.

Ca majoritatea PCM, alcoolii zaharați au, datorită conductivității termice scăzute (uzual sub 1W/mK), probleme de principiu pentru proiectarea transferului termic. Cercetările din proiectul SAM.SSA vor depăși această problemă prin **creșterea conductivității termice a MASA** prin utilizarea, la prețuri convenabile, a unor **structuri poroase pe bază de carbon special proiectate prin înglobarea de nanoparticule** și creșterea suprafeței specifice de schimb termic prin micro-încapsularea MASA în capsule cu înveliș organic, anorganic sau hibrid.

## Rolul partenerului român în realizarea proiectului

În cadrul proiectului SAM.SSA, IMNR participă în următoarele pachete de lucru:

- **PL2: Faza de definiție** (lunile 1-8, 1 om x luna), urmând să furnizeze informațiile necesare pentru fundamentarea tipului de stocatoare de energie ce vor fi dezvoltate;
- **PL4: Îmbunătățirea conductivității termice a MASA.** IMNR are un rol major (lunile 1-33, 24 om x luna) fiind responsabil pentru sub-sarcina 4.2.2 – Atașarea nanoparticulelor. Scopul cercetărilor este de a obține acoperiri super-hidrofobe față de MASA, utilizând nanotexturi controlate, îndeosebi pe bază de ZnO, depuse pe suprafața carbonică a elementelor stocatorului. Față de datele din literatura de specialitate în care acoperirile nanotexturate de ZnO au fost depuse pe substraturi de Cu sau Al pentru îmbunătățirea transferului termic în aplicații high-tech și schimbătoare de caldură (ex. A.S. Laufman et al, Nature Materials 2 (2003), 457-60), proiectul propune utilizarea metodei hidrotermale pentru a obține suspensii stabile de ZnO într-o singură etapă și depunerea lor pe suprafețele de C prin sprayere și respectiv prin impregnarea structurilor mezoporoase de grafit. În prima etapă se vor realiza simularea și predicția termodinamică a parametrilor de reacție în soluție și la interfața în timpul funcționalizării. Experimentările de laborator vor fi dirijate spre modelarea și optimizarea procesului, urmând a fi apoi testat la nivel micro-pilot. Diferite metode de analiză termică și determinare a unghiului de contact vor fi utilizate pentru studiul compatibilității termodinamice între suprafețele funcționalizate cu nanoparticule și MASA. **Rezultatele privind funcționalizarea suprafețelor de carbon vor fi raportate în livrabilele D4.3 (luna 12) și D4.5 (luna 24).**
- **PL5: Încapsularea MASA.** IMNR răspunde de sarcina 5.4- Încapsularea MASA utilizând învelișuri anorganice. Alegerea este justificată de permeabilitatea și rezistența mecanică superioară în raport cu învelișurile polimerice. Totodată microparticulele cu miez metalic și înveliș ceramic vor fi testate la intensificarea șocurilor termice locale pentru inducerea nucleației și cristalizării MASA, producând descărcarea rapidă a energiei stocate. Caracterizarea microparticulelor prin metoda DSC-TG va permite stabilirea căldurii specifice și latente de cristalizare. **Rezultatele vor fi raportate în**

***livrabilele intermediare D5.3 (luna 12) și D5.5 (luna 24) privind micro-incapsularea MASA cu învelișuri anorganice.***

- PL7: Evaluarea performanțelor și strategia de dezvoltare (lunile 30-36). IMNR participa cu 2 om x luna la evaluarea metodelor de sinteza și procesare cele mai atractive pentru utilizarea materialelor cu schimbare de faza pe baza de MASA în stocarea energiei.
- PL8: Diseminarea și exploatare (lunile 1-36). IMNR participa cu 3 om x luna la publicarea de articole științifice, participarea la workshopuri și conferințe și în stabilirea strategiei de exploatare și protecția drepturilor de proprietate intelectuală.

### **FAZA DE EXECUȚIE NR. 1/2012**

#### **Experimentări preliminare de funcționalizare a structurilor poroase pe bază de carbon cu nanoparticule și micro-încapsularea alcoolilor cu înveliș anorganic**

Lucrările efectuate au condus la:

- Obținerea de micro-particule cu miez metalic și înveliș anorganic cu aplicații posibile care să abordeze meta-stabilitatea fazelor sub influența șocurilor termice / ultrasunetelor. Fierul a fost selectat ca material pentru miez datorită proprietăților sale magnetice și ZnO pentru înveliș datorită hidrofobității sale așteptate. Compatibilitatea termică a sistemului Zn-O-Fe a fost analizată termodinamic. Lucrările ce vor fi efectuate în viitor vor stabili mai precis cerințele pe care trebuie să le îndeplinească micropulberile miez/înveliș.
- Funcționalizarea spumelor grafitice cu nanoparticule de ZnO printr-un proces hidrotermal electrochimic. S-a demonstrat capacitatea de a funcționaliza suprafețele macroporoase și a fost analizată stabilitatea termică a suprafețelor funcționalizate. Prezentarea primelor rezultate urmează în livrabilul D4.3.
- Încapsularea MASA în înveliș anorganic prin proces hidrotermal la presiune înaltă urmat de uscarea prin pulverizare a dispersiei rezultate. Lucrările efectuate până acum sunt doar în stadiu inițial, dezvoltarea acestui proces reprezentând o adevărată provocare pentru echipa IMNR. Se estimează că primele rezultate relevante vor fi obținute în timp util pentru a fi incluse în livrabilul D5.3.

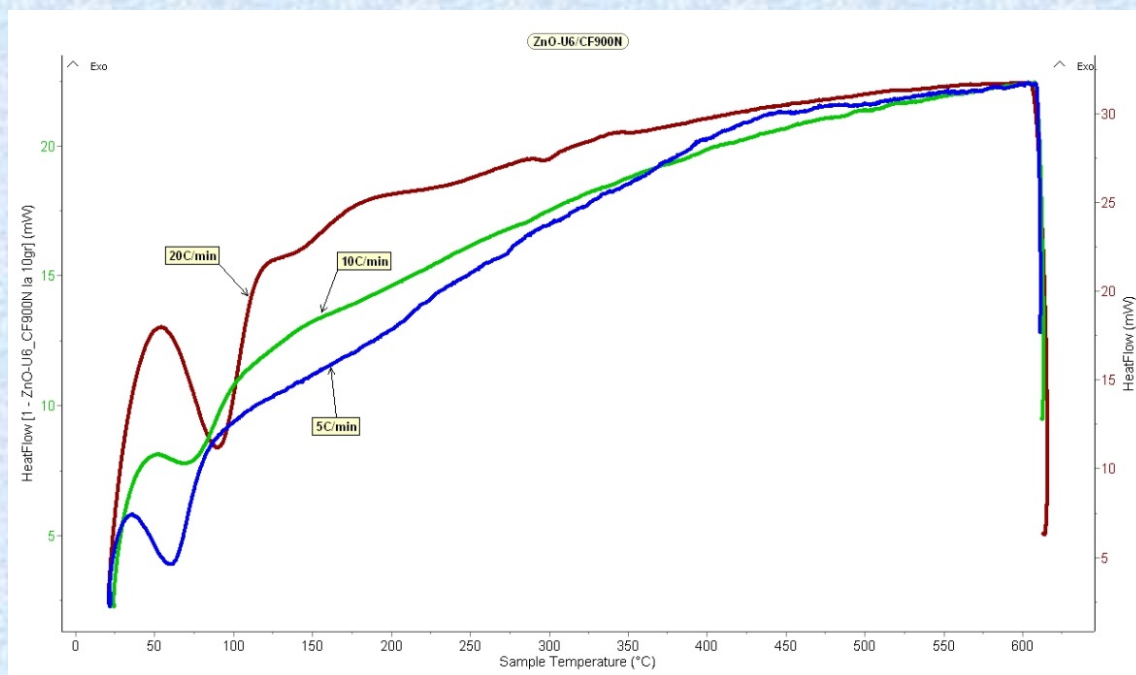


### **FAZA DE EXECUTIE NR. 2/2013**

Lucrarile experimentale au aratat ca tratamentul hidrotermal asigura impregnarea spumelor de carbon cu oxid de zinc. ZnO dezvoltă o structură de tip floare constituită din lamele de grosime nanometrică. Utilizarea spumelor cu pori de dimensiuni mai mari pare să asigure o mai bună impregnare a oxidului nanostructurat.

Analiza DSC a depunerilor arata ca ZnO pare să anihileze cel de al treilea efect endoterm observat la tratamentul spumelor de carbon, efect care potrivit literaturii de specialitate poate fi atribuit înmuierei materialului.

Foliile de carbon pot fi acoperite prin metoda imersiei folosind suspensii apoase stabile pe bază pulberilor hidrotermale. Cristalele cu dimensiuni nanometrice de ZnO care alcătuiesc aceeași structură tip floare cresc sub formă de lamele dar și sub formă aciculară. Depunerea straturilor succesive de ZnO (prin repetarea ciclului imersie+uscare) asigură o mai bună acoperire a foliei de carbon comparativ cu depunerea prin pulverizare.



*Analiza DSC a spumelor de carbon acoperite cu ZnO*

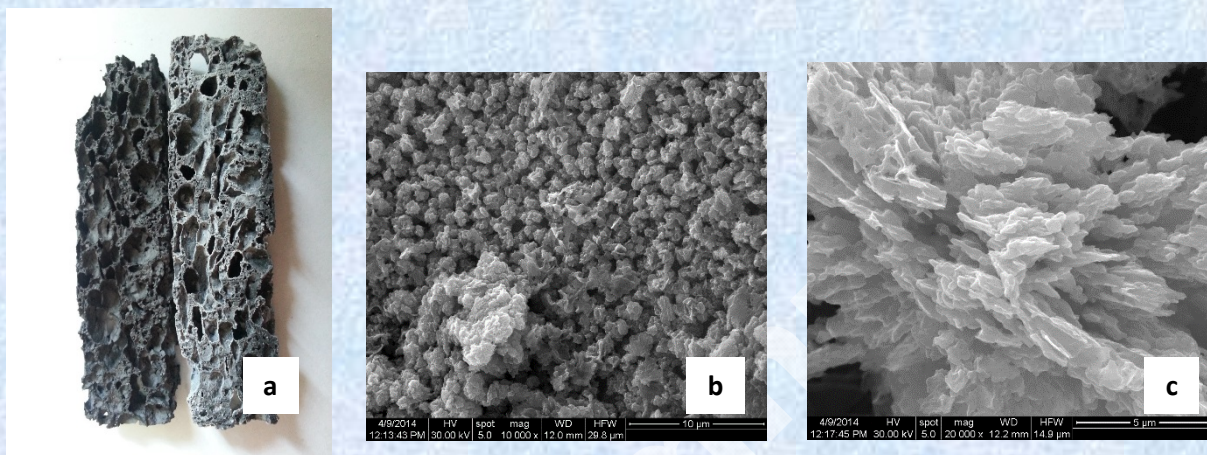
### **FAZA DE EXECUTIE NR. 3/2014**

Obiectivul principal al etapei a fost dezvoltarea unor suprafețe de carbon cu proprietăți super-hidrofobe. Acest lucru a fost realizat prin acoperirea suprafeței de C (spumă de grafit macroporos și folii de carbon) cu ZnO nanostructurat cu textură controlată a suprafeței, folosind o metodă unică la presiuni ridicate din chimia umedă. Datorită gradului ridicat de noutate și a lipsei de metode standardizate pentru sistemele C/ZnO/alcool zaharat propuse, comportamentul hidrofob și proprietățile de transfer termic sunt încă investigate iar concluziile vor fi raportate în raportul final al WP4.

S-a urmărit elaborarea și validarea unui proces chimic care să permită funcționalizarea simplă și reproductibilă a materialelor pe bază de grafit macroporos (spume macroporoase) și a foliilor comerciale de C prin depunerea unui film subțire nanostructurat de ZnO. Experimentele au fost extinse pentru suprafețe mari pentru a fi disponibile pentru nivelul de pregătire TRL 4 – 5.

Scopul final este obținerea unor structuri pe bază de spume de grafit cu suprafețe cu hidrofobicitate controlată în raport cu alcoolii zaharați utilizați ca materiale PCM destinate stocării energiei termice. Lucrările planificate pentru etapa prezentată au inclus:

- verificarea și validarea tehnologiei hidrotermale pentru impregnarea hidrotermală a spumelor de grafit cu nanoparticule de ZnO cu morfologie *tip floare*
- caracterizarea structurală a depunerilor prin DRX, SEM, DSC-TG și FT-IR
- elaborarea metodologiei de studiu a acoperirilor: măsurare unghiului de contact și evaluarea aderenței prin încercarea la zgâriere.



Probe de grafit macroporos impregnate hidrotermal cu ZnO (a), microscopia SEM a depunerii (b) și evidențierea morfologiei tip floare a depunerii de ZnO nanostructurat în porii de carbon.

#### **FAZA DE EXECUȚIE NR. 4 /2015**

#### **Studiul stabilității termice a alcoolilor zaharați încapsulați în structuri carbonice macroporoase funcționalitate și nanomatrici pe baza de oxid de zinc (WP4, WP5)**

Perioada de raportare: 01.12.2014 – 31.03.2015

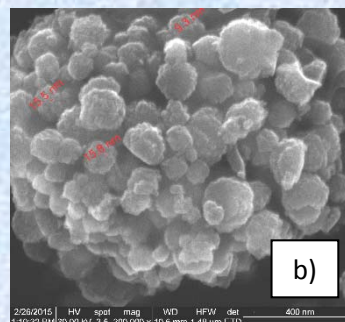
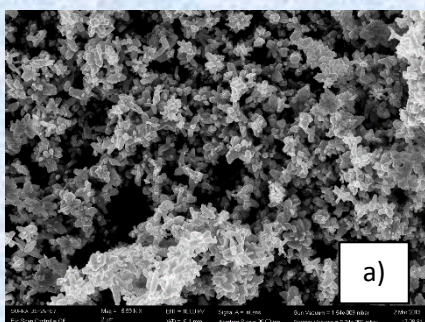
Lucrările experimentale realizate de IMNR în ultimul an al proiectului SAM.SSA au avut ca obiectiv studiul stabilității termice al alcoolilor zaharați cu rol de material cu schimbare de fază în două tipuri de structuri: spune de carbon de ultima generație dezvoltată de partenerul CNRS I2J Nancy în care au fost atașate nanoparticule de ZnO și respectiv nanomatrici de ZnO sintetizate la presiuni ridicate și spray drying. Studiul stabilității termice s-a efectuat prin măsurători de calorimetrie prin scanare diferențială.

S-a urmărit elaborarea și validarea metodelor de funcționalizare și incapsulare a materialelor cu schimbare de fază în structuri carbonice macroporoase funcționalizare cu ZnO și respectiv incapsulate în filme subțiri nanostructurate de ZnO. Experimentele au fost extinse pentru nivelul de pregătire TRL 4 – 5. Alcoolii zaharați cu rol de material cu schimbare de fază (PCM) au fost D-Mannitolul și eritritolul. Lucrările planificate pentru etapa prezentată au inclus:

- a) Obținerea de structuri carbonice macroporoase funcționalizate cu ZnO prin metoda hidrotermala la fază pilot și caracterizarea lor microstructurală;
- b) Obținerea de nanocapsule pe baza de ZnO și PCM prin sinteză la presiuni ridicate urmate de spray drying;
- c) Caracterizarea stabilității termice a nanostructurilor prin DSC.

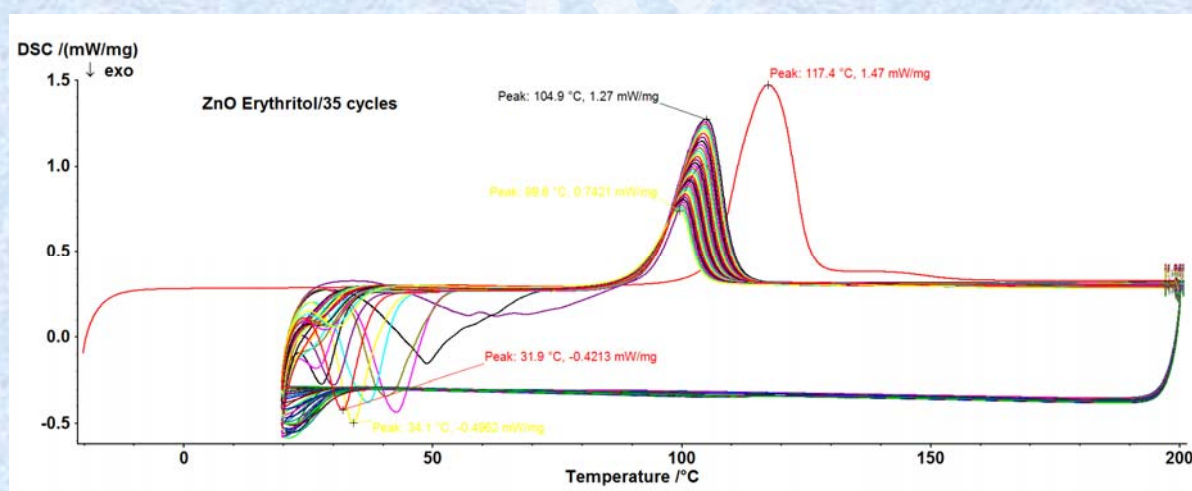
Față de stadiul actual al domeniului, proiectul a validat o metodă inovativă într-un singur pas, bazat pe sinteza in-situ și atașarea nanoparticulelor de ZnO în interiorul porilor spumei de carbon, folosind procedeul hidrotermal, cu următoarele avantaje: temperatură de sinteză scăzută, nucleație omogenă, controlul morfologiei, impact redus asupra mediului. De asemenea a fost validată tehnologia de încapsulare prin sinteză la presiuni ridicate și spray drying a alcoolilor zaharați la un nivel TRL 5.

Morfologia nanomatricelor de ZnO în care sunt încapsulate prin reacții la presiuni ridicate și spray drying manitolul și respectiv eritritolul sunt prezentate mai jos.



*Morfologia matricelor de ZnO-manitol și ZnO eritritol, evidențiind încapsularea alcoolilor zaharați*

A fost studiată comportarea la cicluri termice a matricelor impregnate cu manitol și eritritol.



*Picurile de topire și solidificare ale eritritolului încapsulat în ZnO (35 cicluri)*

Rezultatele obținute evidențiază următoarele aspecte majore:

- A fost demonstrată la nivel laborator și pilot tehnologia propusă pentru ficționalizarea spumelor de carbon cu ZnO cu morfologie tip floare utilizând o metoda inovativă de sinteză hidrotermală și posibilitatea de a fi încărcate prin infiltrare cu alcoli zaharați comerciali (manitol, eritritol);
- A fost demonstrată la nivel laborator tehnologia propusă pentru încapsularea alcoolilor zaharați comerciali (manitol, eritritol) în nanomatrice de ZnO prin sinteza la presiuni ridicate și spray drying;
- Studiile de stabilitate termică arată faptul că D-Manitolul pare mai stabil decât eritritolul, atât impregnate în spume de carbon funcționalitate cu ZnO cat și încapsulat în matrice de ZnO;

- Eritritolul pare să nu recrystalizeze după primul ciclu de încălzire, fenomen evidențiat de apariția unui al doilea pic exoterm la încălzire specific unei tranziții sticloase;
- Aplicarea presiunilor ridicate la încapsularea alcoolilor zaharați conduce la scăderea distanței interatomice, ceea ce conduce la formarea de noi legături de natura probabil coordinativă, cu formarea de compuși hibridi stabili între matricea de ZnO și alcoolii zaharați utilizați;
- O soluție ce rămâne de studiat în continuare pentru creșterea stabilității termice constă în utilizarea de alcoolii zaharați și amestecuri ale acestora.

#### Activități de diseminare

Titlu	Contact	Instituții participante	Jurnal	Categorie	Data	Co-Autori
In-situ synthesis and attachment of colloidal ZnO nanoparticles inside porous carbon structures	Adrian Mihail Motoc	IMNR CNRS I2J CNRS I2M	Materials Chemistry and Physics, Elsevier	Peer reviewed	Trimis spre publicare Septembrie 2014 In curs de evaluare	Albert I Tudor, Mirela Petriceanu, Viorel Bădiliță, Elena Palomo, Prasanta Jana, Vanessa Fierro, Alain Celzard, Radu R. Piticescu

Titlu	Tip	Institut responsabil	Eveniment	Loc	Data
In-situ synthesis and attachment of colloidal ZnO nanoparticles inside porous carbon structures	Oral presentation	IMNR	4th International Colloids Conference – Surface Design and Engineering	Madrid, Spain	15 – 18 June, 2014
Hydrothermal/Solvothermal Synthesis of Nanostructured Surfaces for Energy Storage Applications	Oral presentation	IMNR	4 <sup>th</sup> International Solvothermal and Hydrothermal Association Conference – ISHA 2014	Bordeaux, France	26 – 29 October 2014
Thermal Stability of D-Mannitol and Erythritol encapsulated în ZnO nanomatrices by high pressure synthesis and spray drying	Poster	IMNR	SAM.SSA workshop	CIC Energune, Spain	17 – 18 Mars 2015