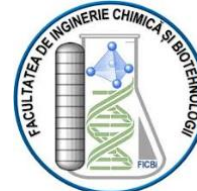




UNIVERSITATEA NAȚIONALĂ DE ȘTIINȚĂ ȘI TEHNOLOGIE POLITEHNICA BUCUREȘTI
FACULTATEA DE INGINERIE CHIMICĂ ȘI BIOTEHNOLOGII



Studiul unor fenomene de nanoconstrângere în silice mezoporoasă

- Rezumatul tezei de doctorat -

Coordonator științific:

Prof. dr. ing. Daniela-Cristina BERGER

Doctorand:

Ing. Daniel-Florian Lincu

Cuvinte cheie: nanoconstrângere, materiale cu schimbare de fază cu formă stabilizată, silice mezoporoasă, amestec eutectic de săruri, bismut, acid stearic, calorimetrie diferențială cu scanare (DSC).

Cuprins

I. Studiu de literatură	4
I.1. Silice mezoporoasă	4
I.1.1. Introducere	4
I.1.2. Tipuri de silice mezoporoasă	4
I.1.3. Metode de sinteză ale silicei mezoporoase	6
I.1.3.1. Sinteza silicei mezoporoase pure	6
I.1.3.2. Metode de funcționalizare post – sinteză a silicei mezoporoase	8
I.1.3.3. Sinteza de silice mezoporoasă modificată prin dopare	8
I.1.4. Proprietăți fizico – chimice și metode de caracterizare	8
I.1.4.1. Porozitate	9
I.1.4.2. Structura de pori a silicei mezoporoase	10
I.1.4.3. Evaluarea morfologiei	10
I.1.4.4. Compoziția chimică (EDAX, FTIR)	11
I.2. Materiale cu schimbare de fază	11
I.2.1. Stocarea de căldură latentă prin transformare de fază	13
I.2.2. Tipuri de materiale cu schimbare de fază	13
I.2.3. Materiale cu schimbare de fază cu formă stabilizată	14
I.2.4. Materiale cu schimbare de fază de temperatură înaltă	15
I.2.5. Materiale cu schimbare de fază pe bază de silice mezoporoasă	16
I.2.6. Metode de sinteză a materialelor compozite cu schimbare de fază	16
I.2.7. Proprietăți și metode de caracterizare	17
I.3. Efectele nanoconstrângerii asupra transformărilor de fază	19
I.3.1. Strat infuzibil	20
I.3.2. Scăderea punctului de topire, ecuația Gibbs-Thomson	20
I.3.3. Modele pentru determinarea volumului ocupat de stratul infuzibil	22
I.3.4. Compozite pe bază de materiale cu schimbare de fază organice și silice poroasă ..	24
I.3.4.1. Parafine	24
I.3.4.2. Acizi grași și derivații acestora	30
I.3.4.3. Polietilenglicol	36
I.3.4.4. Compuși mic moleculari	41

I.3.5.	Compozite pe bază de materiale cu schimbare de fază anorganice și silice mezoporoasă	42
I.3.5.1.	Săruri sub formă de cristalohidrați	42
I.3.5.2.	Săruri topite	44
I.3.5.3.	Metale și aliaje	45
II.	Contribuții originale	47
II.1.	Justificarea alegerii temei.....	47
II.2.	Obiectivele tezei de doctorat.....	47
II.3.	Materiale și metode	48
II.3.1.	Materiale utilizate	48
II.3.2.	Determinarea conductivității termice	48
II.3.3.	Determinarea căldurii specifice	49
II.3.4.	Metode de caracterizare a suporturilor și materialelor compozite	49
II.4.	Materiale compozite cu schimbare de fază pe bază de silice mezoporoasă și săruri topite (NaNO_3 : KNO_3)	50
II.4.1.	Sinteza aluminosilicaților mezoporoși	51
II.4.2.	Caracterizarea fizico-chimică a matricei mezoporoase de tip aluminosilicați	52
II.4.3.	Sinteza materialelor compozite cu schimbare de fază pe bază silice mezoporoasă și săruri topite (NaNO_3 : KNO_3)	55
II.4.4.	Caracterizarea fizico-chimică a materialelor compozitelor cu schimbare de fază pe bază silice mezoporoasă și săruri topite (NaNO_3 : KNO_3).....	55
II.4.5.	Caracterizarea termică a materialelor compozite cu schimbare de fază pe bază de aluminosilicați și săruri topite (NaNO_3 : KNO_3)	58
II.4.6.	Concluzii parțiale referitoare la materialele compozite cu schimbare de fază pe bază de silice mezoporoasă și săruri topite (NaNO_3 : KNO_3)	69
II.5.	Materiale cu schimbare de fază pe bază de silice mezoporoasă MCF și amestec eutectic $\text{NaCl-NaBr-Na}_2\text{MoO}_4$	71
II.5.1.	Sinteza matricei mezoporoase de tip MCF	71
II.5.2.	Caracterizarea fizico-chimică a matricei mezoporoase de tip MCF	71
II.5.3.	Sinteza materiale cu schimbare de fază pe bază de silice mezoporoasă și săruri topite ($\text{NaCl-NaBr-Na}_2\text{MoO}_4$)	72
II.5.4.	Caracterizarea fizico-chimică a materialelor cu schimbare de fază pe bază de silice mezoporoasă și săruri topite ($\text{NaCl-NaBr-Na}_2\text{MoO}_4$).....	72
II.5.5.	Caracterizarea termică a materialelor cu schimbare de fază pe bază de silice mezoporoasă și săruri topite ($\text{NaCl-NaBr-Na}_2\text{MoO}_4$).....	74

II.5.6.	Concluzii parțiale referitoare la materialele cu schimbare de fază pe bază de silice mezoporoasă și amestec eutectic NaCl-NaBr-Na ₂ MoO ₄	80
II.6.	Materiale cu schimbare de fază pe bază de silice mezoporoasă și Bismut 1	82
II.6.1.	Sinteza matricelor mezoporoase de tip MCF și SBA-15	82
II.6.2.	Caracterizarea fizico-chimică a matricelor mezoporoase de tip MCF și SBA-15	83
II.6.3.	Sinteza particulelor de bismut și a materialelor cu schimbare de fază silice mezoporoasă-bismut	84
II.6.3.1.	Metoda Impregnării	84
II.6.3.2.	Metoda Încapsulării	84
II.6.4.	Caracterizarea fizico-chimică a materialelor cu schimbare de fază silice mezoporoasă - bismut	85
II.6.5.	Caracterizarea termică a materialelor cu schimbare silice mezoporoasă - bismut..	91
1.1.1	Concluzii parțiale referitoare la materiale cu schimbare de fază silice mezoporoasă - bismut	97
II.7.	Materiale cu schimbare de fază silice mezoporoasă - Bismut obținute prin turnare.....	98
II.7.1.	Sinteza și caracterizarea matricei mezoporoase de tip MCF	99
II.7.2.	Sinteza materialelor cu schimbare de fază silice mezoporoasă - bismut obținute prin turnare (nanocasting) sau reducere cu H ₂	99
II.7.3.	Sinteza materialelor cu schimbare de fază silice mezoporoasă - bismut obținute prin turnare (nanocasting) sau reducere cu H ₂	100
II.7.4.	Caracterizarea termică a materialelor cu schimbare de fază pe bază de silice mezoporoasă și bismut.....	102
II.7.5.	Concluzii parțiale referitoare la materialele cu schimbare de fază silice mezoporoasă – bismut obținute prin turnare	108
II.8.	Materiale cu schimbare de fază pe bază de silice mezoporoasă și acid stearic sau Bismut	109
II.8.1.	Sinteza matricei mezoporoase de tip FDU-12.....	109
II.8.2.	Caracterizarea fizico-chimică a matricei mezoporoase de tip FDU-12.....	109
II.8.3.	Sinteza materialelor cu schimbare de fază pe bază de silice mezoporoasă și acid stearic sau metal.....	111
II.8.4.	Caracterizarea fizico-chimică a materialelor cu schimbare de fază silice mezoporoasă FDU - acid stearic sau bismut	111
II.8.5.	Caracterizarea termică a materialelor cu schimbare de fază silice mezoporoasă FDU - acid stearic sau bismut.....	113
II.8.6.	Concluzii parțiale asupra materialele cu schimbare de fază silice mezoporoasă FDU-12 - acid stearic sau Bi	119

III.	Concluzii	120
IV.	Perspective.....	122
V.	Listă de publicații	124
VI.	Lucrări prezentate la conferințe	124
VII.	Bibliografie	125

Introducere

Teza de doctorat este constituită din două părți, studiu de literatură și contribuții originale, iar în final sunt prezentate principalele concluzii și perspective. Studiul de literatură cuprinde trei capitole ce conțin informații din literatura de specialitate despre silice mezoporoasă, materiale cu schimbare de fază și efectele nanoconstrângerii asupra transformărilor de fază. Primul capitol prezintă informații despre tipuri de silice mezoporoasă, metodele de sinteză ale acestora, cât și metodele de caracterizare fizico-chimică utilizate pentru determinarea proprietăților acestora. Cel de-al doilea capitol prezintă informații despre tipurile de materiale cu schimbare de fază, metode de obținere a compozitelor cu schimbare de fază, cât și despre proprietățile acestora. Cel de-al treilea capitol descrie efectele nanocostrângerii asupra transformărilor de fază, explicând fenomene precum formarea stratului infuzibil sau scăderea punctului de topire. De asemenea, în acest capitol sunt prezentate studii cu privire la obținerea compozitelor de tip materiale cu schimbare de fază anorganice sau organice și silice mezoporoasă, și performanțele acestora.

Partea a doua a tezei de doctorat, contribuții originale, conține justificarea alegerii temei, obiectivele acesteia, descrierea materialelor și metodelor utilizate pentru caracterizarea suporturilor mezoporoase și a compozitelor pe bază de materiale cu schimbare de fază. Capitolul II.4 prezintă studiul materialelor compozite cu schimbare de fază pe bază de silice mezoporoasă și săruri topite ($\text{NaNO}_3:\text{KNO}_3$), aceste materiale păstrându-și proprietățile de stocare a energiei termice în proporție de 90% până la 50 cicluri încălzire-răcire. Capitolul II.5 descrie materiale cu schimbare de fază pe bază de silice de tip MCF și diferite cantități de amestec eutectic de NaCl, NaBr și Na_2MoO_4 . Compozitul ce conține 80% amestec eutectic prezintă cele mai bune proprietăți termice și formă stabilizată. În capitolul II.6 sunt prezentate rezultatele legate de obținerea unor materiale cu schimbare de fază pe bază de bismut metalic prin două metode: impregnare și încapsulare, rezultând materiale cu formă stabilizată, în ambele tipuri de materiale sintetizate prezentând o bună fiabilitate termică, dar cu entalpii mai mari în cazul materialelor obținute prin metoda impregnării. În capitolul II.7 este prezentată metoda turnării (nanocasting) pentru obținerea compozitelor cu formă stabilizată pe bază de bismut metalic și optimizarea parametrilor de sinteză pentru obținerea celor mai bune proprietăți termice. În ultimul capitol sunt descrise rezultatele obținute în designul unor materiale compozite silice mezoporoasă - bismut sau acid stearic, și compararea eficienței unui material organic cu schimbare de fază versus o substanță anorganică. Astfel, s-au obținut în cazul acidului steric, materiale cu schimbare de fază cu o stabilitate termică de până la 160 °C, iar în cazul compozitelor pe bază de bismut, stabilitatea termică a fost mai ridicată, până la 271 °C.

I. Studiu de literatură

Studiul de literatură al acestei lucrări se concentrează pe descrierea componentelor materialelor cu schimbare de fază și a efectului de nanoconstrângere care apare, fiind alcătuit din trei capitole ce se concentrează pe: silice mezoporoasă, materialele cu schimbare de fază, și efectul de nanoconstrângere.

I.1. Silice mezoporoasă

Silicea mezoporoasă poate prezenta structuri de pori ordonate, ce depind de metoda de sinteză. Primele materiale de silice mezoporoasă sintetizate, în cadrul companiei ExxonMobil, au fost utilizate în scop catalitic [1]. Structura de pori ordonată, dimensiunile nanometrice ale acestora, cât și stabilitatea foarte bună a acestor materiale, le fac potrivite pentru a fi utilizate drept suporturi pentru catalizatori. Mezoporii servesc drept gazdă pentru particulele de metal și ajută la limitarea sinterizării acestora la temperaturi ridicate [2].

Tehnicile de sinteză a silicei mezoporoase au evoluat, iar în ultimii ani, silicea mezoporoasă și-a găsit aplicații în domenii diverse. Una dintre direcțiile majore spre care s-au îndreptat aplicațiile silicei mezoporoase este reprezentată de domeniul biomedical. Posibilitatea de a ajusta foarte ușor caracteristicile nanoparticulelor de silice mezoporoasă, permite obținerea unor nanosisteme complexe ce conțin substanțe bioactive, pentru interacțiunea cu multitudinea de componente prezente în sistemele biologice [3].

Utilizarea silicei mezoporoase în domeniul stabilizării materialelor cu schimbare de fază este, de asemenea o direcție nouă de cercetare. Proprietățile texturale ale silicei mezoporoase, precum și stabilitatea chimică și termică a acesteia, permit stabilizarea formei materialelor cu schimbare de fază. Mecanismele prin care are loc această stabilizare sunt asociate cu prezența forțelor de capilaritate, prezența efectului de nanoconstrângere, sau prezența unor interacțiuni între moleculele organice și suprafața silicei [4].

I.2. Materiale cu schimbare de fază

Stocarea energiei termice (TES) este importantă pentru producerea de energie sustenabilă, pentru numeroase procese industriale. Energia termică poate fi stocată și recuperată prin încălzirea și răcirea unui material cu proprietăți de stocare a energiei termice sau sub formă de căldură latentă provenită din transformarea de fază a acestuia. Căldura sensibilă se referă la energia termică transferată prin încălzirea sau răcirea materialului. Cantitatea de energie termică consumată pentru încălzirea unui gram de substanță cu 1°C este denumită căldura specifică (C_p). Căldura latentă reprezintă energia termică transferată prin intermediul unei transformări de fază, topire sau cristalizare, evaporare sau condensare. Materialele utilizate în acest scop se numesc materiale cu schimbare de fază (PCM) și pot stoca cantități mari de energie termică la o temperatură constantă. De asemenea, energia termică poate fi stocată sub formă de entalpie de reacție [5].

Fiecare sistem de stocare a energiei termice prezintă avantaje și dezavantaje. Stocarea energiei latente și sensibile sunt sisteme pasive ce nu necesită instalații complexe de exploatare,

cea ce reduce costurile de stocare a căldurii. Totuși, în ansamblu, stocarea energiei sensibile permite stocarea unor cantități mici de energie termică. Căldura specifică, intervalul de temperatură pentru operare, costul și densitatea de energie sunt cele mai importante proprietăți ale materialului de stocare a energiei termice sensibile.

Stocarea de energie sub formă de căldură latentă se realizează folosind materiale cu schimbare de fază (PCM). Există multe materiale care pot fi utilizate ca PCM-uri cu condiția ca acestea să prezinte o entalpie de transformare de fază mare, o temperatură de topire utilizabilă practic, un minimum de subrăcire și cristalizare rapidă. De asemenea, este necesar ca aceste materiale să aibă stabilitate chimică și termică în mediul și domeniul de temperatură în care sunt utilizate. Sunt preferate materialele ieftine și necorozive.

În practică, PCM-urile pure și amestecurile acestora prezintă anumite dezavantaje. Majoritatea PCM-urilor nemetalice au o conductivitate termică scăzută, apar scurgeri de material și prin urmare corodarea instalației. Aceste procese sunt datorate variației de volum în timpul tranzițiilor de fază și conduc pe termen lung la o scădere a capacității totale de stocare a energiei termice. Pentru a înlătura aceste impedimente se propune sintetizarea unor compozite sau nanocompozite. Încorporarea metalelor, a carbonului sau a anumitor nanoparticule cresc conductivitatea termică a compozitului rezultat [6-8]. Se pot sintetiza și materiale compozite de tip PCM care își mențin forma macroscopică în urma topirii fazei active de stocare a energiei termice, denumite PCM-uri cu formă stabilizată. Acestea nu sunt corozive, și nu prezintă variații de volum și scurgeri de material în timpul utilizării, ceea ce crește semnificativ durata de viață a sistemului.

I.3. Efectele nanoconstrângerii asupra transformărilor de fază

Structura poroasă a materialelor compozite pe bază de silice mezoporoasă este influențată atât de metoda de sinteză, cât și de natura fazei active de stocare a energiei termice. Faza activă de stocare a energiei termice se poate găsi în mezoporii silicei (faza nanoconstrânsă) și între particulele de silice (zona intergranulară sau faza macroscopică) [9]. Volumul de pori trebuie să permită acomodarea schimbărilor de volum survenite în urma transformărilor de fază. Majoritatea substanțelor în stare lichidă au densitate mai mică decât faza solidă, prin urmare în cazul materialelor compozite pe bază de silice mezoporoasă, porii silicei sunt parțiali goli sub punctul de topire al fazei active de stocare a energiei termice.

I.3.1. Strat infuzibil

O caracteristică importantă a solidelor nanoconstrânse în porii nanostructurați este existența unui strat infuzibil ce apare la interfața solid - pori [10]. Acest strat are un comportament asemănător unui solid amorf sau un strat de lichid ce nu participă în procesul de stocare a energiei latente din transformările de fază, topire sau cristalizare. De exemplu, în cazul apei nanoconstrânse într-o silice mezoporoasă de tip MCM-41 s-a estimat că stratul infuzibil rămâne lichid până la o temperatură de 21-26 K [11]. S-a constatat că grosimea stratului infuzibil se mărește cu creșterea temperaturii și a curburii porilor [12,13]. Grosimea stratului infuzibil este un parametru important în estimarea scăderii capacității de stocare a energiei termice. Grosimea stratului variază între 0,3 și 2,6 nm, în funcție de substanța nanoconstrânsă. În cazul moleculelor

de mici dimensiuni, precum apă sau tetraclorură de carbon [14], grosimea stratului infuzibil poate fi alcătuit din până la patru straturi monomoleculare, iar în cazul moleculelor mari, de tipul parafinelor sau acizilor grași, grosimea stratului corespunde cu lungimea unei singure molecule. S-au obținut valori similare și în cazul moleculelor anorganice, de exemplu săruri topite [15].

II. Contribuții originale

II.1. Justificarea alegerii temei

Teza de doctorat “Fenomene de nanoconstrângere în silice mezoporoasă” își propune studiul materialelor cu schimbare de fază pe bază de silice mezoporoasă. Materialele cu schimbare de fază prezintă dezavantajul variației de volum în urma tranziției de fază, care poate conduce la apariția scurgerilor în cadrul instalației în care sunt utilizate, precum și la reducerea în timp a capacității de stocare a energiei termice. Utilizarea silicei mezoporoase drept matrice pentru încorporarea acestor substanțe, conduce la obținerea unor materiale cu schimbare de fază cu formă stabilizată.

Materialele mezoporoase, în special silicea, prezintă avantajul atât a unei suprafețe specifice mari, cât și a unui volum total de pori mare, care permit încorporarea de substanțe prin intermediul forțelor capilare. Astfel, materialele cu schimbare de fază interacționează cu suprafața silicei, iar tranziția de fază are loc fără modificarea volumului. Acest fenomen, prin care moleculele sunt localizate în interiorul unor pori de dimensiuni nanometrice, se numește nanoconstrângere, și este responsabil de modificarea proprietăților acestor substanțe. Datorită efectelor de nanoconstrângere, substanțele cu schimbare de fază pot suferi tranziția de fază fără modificarea volumului, însă în același timp, apar modificări ale entalpiei de topire. Studiul controlului fenomenului de nanoconstrângere în porii silicei poate conduce la design-ul unor materiale complexe cu proprietăți predefinite, ce pot fi obținute prin ajustarea matricei mezoporoase și a caracteristicilor acesteia. Astfel, se pot proiecta materiale cu utilizări specifice, în funcție de aplicația în care sunt necesare.

Teza de doctorat și-a propus studiul unor substanțe cu schimbare de fază, atât anorganice, cât organice: amestecuri de săruri (NaNO_3 : KNO_3) amestecuri eutectice de săruri (NaCl - NaBr - Na_2MoO_4), bismut metalic, și acizi grași (acidul stearic), pentru a observa variația fenomenelor de nanoconstrângere în funcție de natura substanței cu schimbare de fază.

Necesitatea studiului acestor materiale este motivată de creșterea cererii de materiale ce pot stoca energia termică în mod eficient. Schimbările climatice au condus la creșterea necesității de a produce energie verde în mod sustenabil, ceea ce impactează în mod direct necesitatea studiului materialelor cu schimbare de fază. Astfel de materiale se pot utiliza în uzine de concentrare a energiei solare, pentru stocarea de energie termică, cu scopul de a produce de curent electric.

II.2. Obiectivele tezei de doctorat

Scopul tezei de doctorat a fost obținerea unor materialelor compozite cu schimbare de fază și formă stabilizată pe bază de silice mezoporoasă pentru stocarea eficientă a de energiei termice. Pentru îndeplinirea scopului acestui studiu s-au avut în vedere următoarele obiective:

(i) evaluarea metodei de obținere și a parametrilor de sinteză a materialelor compozite cu schimbare de fază pe bază de silice;

(ii) evaluarea proprietăților diferiților agenți de stocare a energiei termice: amestec eutectic de săruri, substanțe organice și metale;

(iii) înglobarea agenților de stocare a energiei termice în diferite matrici de silice mezoporoasă cu structură mezoporoasă diferită;

(iv) caracterizarea fizico-chimică a materialelor cu schimbare de fază pe bază de silice mezoporoasă;

(v) caracterizarea termică a materialelor compozite cu schimbare de fază pe bază silice mezoporoasă;

(vi) evaluarea efectului de doparea cu aluminiu a silicei mezoporoase din materiale compozite cu schimbare de fază și formă stabilizată.

II.3. Materiale și metode

Atât suporturile mezoporoase, cât și materialele compozite au fost caracterizate prin mai multe metode fizico-chimice: difracția de raze X la unghiuri mici și mari, izotermele de adsorbție-desorbție a azotului, microscopia electronică de baleiaj sau în transmisie, precum și spectroscopia în infraroșu.

Proprietățile termice au o importanță deosebită pentru materialele cu schimbare de fază, întrucât oferă informații despre fiabilitatea și posibilitatea de utilizare a acestora în aplicații practice. Astfel, proprietățile termice ale acestor materiale, cât și capacitatea lor de a-și păstra forma stabilizată au fost studiate prin analiză termogravimetrică și calorimetrie diferențială cu scanare cuplată cu microscopie optică.

II.4. Materiale compozite cu schimbare de fază pe bază de silice mezoporoasă și săruri topite (NaNO_3 : KNO_3)

Acest capitol prezintă studiul încorporării aluminiului în rețeaua silicei mezoporoase cu obținerea de compozite cu schimbare de fază ce conține amestec eutectic NaNO_3 : KNO_3 (1:1 mol). S-au sintetizat matrici mezoporoase cu structură de pori hexagonală, ordonată, precum SBA-15, dar și cu structură de pori dezordonată de tipul călimară de cerneală, precum MCF. S-au obținut materiale compozite cu schimbare de fază cu formă stabilizată cu un conținut de 90% gr. amestec

eutectic și au fost studiate fiabilitatea, stabilitatea termică și capacitatea de stocare a energiei termice a acestora. De asemenea, s-a corelat variația punctelor de îngheț și de topire, precum și a entalpiei de topire cu dimensiunea porilor, tensiunea superficială a amestecului eutectic și cu formarea unui strat infuzibil de amestec eutectic. Compozitele pe bază de matrici mezoporoase preparate fără agent de gonflare prezintă entalpie de topire foarte mare ($76-77 \text{ J g}^{-1}$ în comparație cu 96 J g^{-1} cea a amestecului ca atare), stabilitate termică până la 500°C și o fiabilitate termică bună în urma stresului termic (95% din capacitatea de stocare inițială). Încorporarea aluminiului în structura matricei mezoporoase a condus la creșterea fracției nanoconstrânse de amestec eutectic.

În **Figura 1** sunt prezentate curbele DSC ale amestecului eutectic și materialelor compozite **(A)** și curbele DSC în domeniul de temperatură 140°C - 220°C , pentru probele ce au avut între 10-75% trimetil benzen (TMB) în sinteză **(B)**. Toate PCM-urile prezintă efectul tranziției de fază asociată cu topirea amestecului eutectic macroscopic, acesta fiind reprezentat de particulele aflate în exteriorul matricei, în spațiul dintre particule. În comparație cu amestecul eutectic, faza intergranulară nu prezintă subrăcire și nici abateri semnificative în ceea ce privește punctul de topire și punctul de îngheț. În cazul probei $(\text{Na}, \text{K})\text{NO}_3@\text{Al}(0,10)\text{T}(0,00)$ sunt observate două efecte asociate fazei macroscopice intergranulare.

Fiabilitatea termică a materialelor a fost determinată prin DSC, înregistrându-se 50 cicluri de încălzire-răcire între 50° și 350°C (**Figura 2**). Fiecare al 5-lea ciclu a fost înregistrat și entalpia totală a fost calculată ca medie a valorilor obținute în fiecare ciclu. Valorile au fost normalizate în raport cu prima măsurătoare care a fost considerată 100% (**Figura 2B**). Amestecul eutectic și compozitele ce au la bază matricea $\text{Al}(0,33)\text{T}(0,00)$ și $\text{Al}(0,33)\text{T}(0,10)$ nu prezintă pierderi a entalpiei în urma ciclurilor de încălzire-răcire (**Figura 2A**). Pe de altă parte, compozitul ce conține ca matrice aluminosilicatul $\text{Al}(0,10)\text{T}(0,00)$ prezintă o pierdere graduală a entalpiei după 20 de cicluri de încălzire-răcire. Această pierdere a entalpiei ar putea fi explicată prin faptul că în sinteza matricei $\text{Al}(0,10)$ s-a folosit o cantitate mai mică de sare de aluminiu ce a cauzat diferențe în proprietățile texturale.

Imaginile de microscopie optică (**Figura 3**) confirmă densificarea compozitului cu ~5-10% după ce acesta este încălzit la o temperatură mai mare decât cea de topire a amestecului eutectic. Nu se observă alte modificări după ce compozitul este menținut la 450°C , timp de o oră.

II.5. Materiale cu schimbare de fază pe bază de silice mezoporoasă MCF și amestec eutectic NaCl-NaBr-Na₂MoO₄

În acest capitol sunt prezentate rezultatele obținute cu privire la materialele cu schimbare de fază de temperatură înaltă, ce pot fi folosite în tehnologia energiei solare concentrate (CSP). Pentru această aplicație s-a utilizat amestecul eutectic ternar format din 5%(mol) NaCl, 40%(mol) NaBr și 55% (mol) Na₂MoO₄, datorită punctului său de topire ridicat, de ~524 °C și a valorii mari a entalpiei, 215 Jg⁻¹. Matricea optimă pentru eutecticul ternar a fost identificată silicea de tip spumă mezocelulară (MCF) [16]. Astfel, în cadrul acestui studiu, pentru prima dată s-a investigat efectul încălzirii fazei active de stocare a energiei termice asupra materialului final. S-au obținut PCM-uri de temperatură înaltă pe bază de MCF cu 70%, 80%, 85% și 92,5% (gr) amestec eutectic printr-o metodă optimizată de impregnare și au fost investigate proprietățile termice: stabilitatea formei, capacitatea de stocare a căldurii, stabilitatea termică și fiabilitatea.

Cristalinitatea amestecului eutectic este esențială pentru stocarea energiei termice. Aceasta a fost evidențiată prin analiza de difracție de raze X la unghiuri mari (**Figura 4**). Difractogramele de raze X ale materialelor compozite sunt similare cu cele ale amestecului eutectic, ceea ce confirmă că agentul activ de stocare a energiei termice se găsește sub formă cristalină în compozit [16].

Proprietățile termice ale compozitelor pe bază de silice și amestec eutectic au fost determinate prin analiza DSC (**Figura 5**) efectuându-se multiple cicluri de încălzire-răcire. Entalpia de topire și temperatura de topire au fost determinate din al doilea ciclu, fără a se aplica corecții legate de apa adsorbită.

Amestecul ternar prezintă două fenomene endoterme la 454,5 °C, respectiv 522,1 °C (**Figura 5A**). Fenomenul ce are loc la temperatură mai joasă corespunde tranziției de fază solid-solid a Na₂MoO₄ din compoziția eutecticului. Conform datelor de literatură, acest component are tranziția de fază solid-solid în domeniul de temperatură, 444 °– 460 °C, în care are loc tranziția de la structura cubică la ortorombică [17]. Această transformare de fază a fost confirmată și într-un studiu precedent [16]. În urma unui ciclu de încălzire pentru amestecul eutectic s-a determinat o entalpie totală de 216,2 Jg⁻¹ din care 137,3 Jg⁻¹ corespunde topirii eutecticului, iar diferența corespunde tranziției de fază solid-solid (**Tabelul 1**).

Materialele cu schimbare de fază prezintă în timpul încălzirii încă două fenomene endoterme față de amestecul eutectic. Aceste fenomenele cel mai probabil se datorează tranziției de fază solid-solid și solid-lichid a fazei nanoconstrânse în pori, deoarece temperaturile la care au loc sunt mai joase decât cele ale fazelor macroscopice. Fenomenele exoterme ce au loc în ciclul de răcire al materialelor indică faptul că tranzițiile de fază sunt reversibile.

Proba ce conține 92,5% amestec eutectic are un comportament similar cu amestecul eutectic (**Figura 5E**). În acest caz s-a observat o creștere a temperaturii de topire, ceea ce indică o abatere de la stoichiometrie. Tranziția solid-lichid a probei ce conține 85% amestec eutectic prezintă două efecte suprapuse sugerând prezența amestecului eutectic în mezoporii silicei sau în spațiul intergranular (**Figura 5D**). În cazul probelor cu o cantitate mai mare de silice

mezoporoasă se poate observa o tranziție suplimentară la temperaturi joase, datorându-se, probabil, tranziției solid-solid a $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ din amestecul eutectic nanoconstrâns.

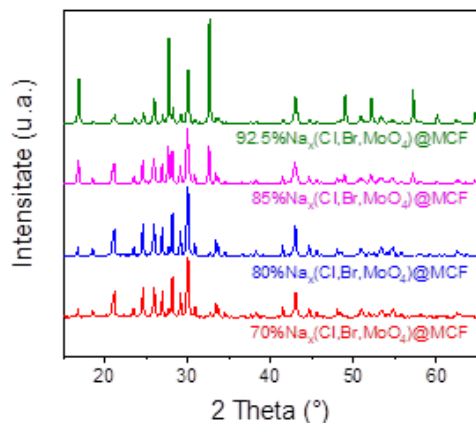


Figura 4: Difractogramele de raze X la unghiuri mari ale materialelor compozite

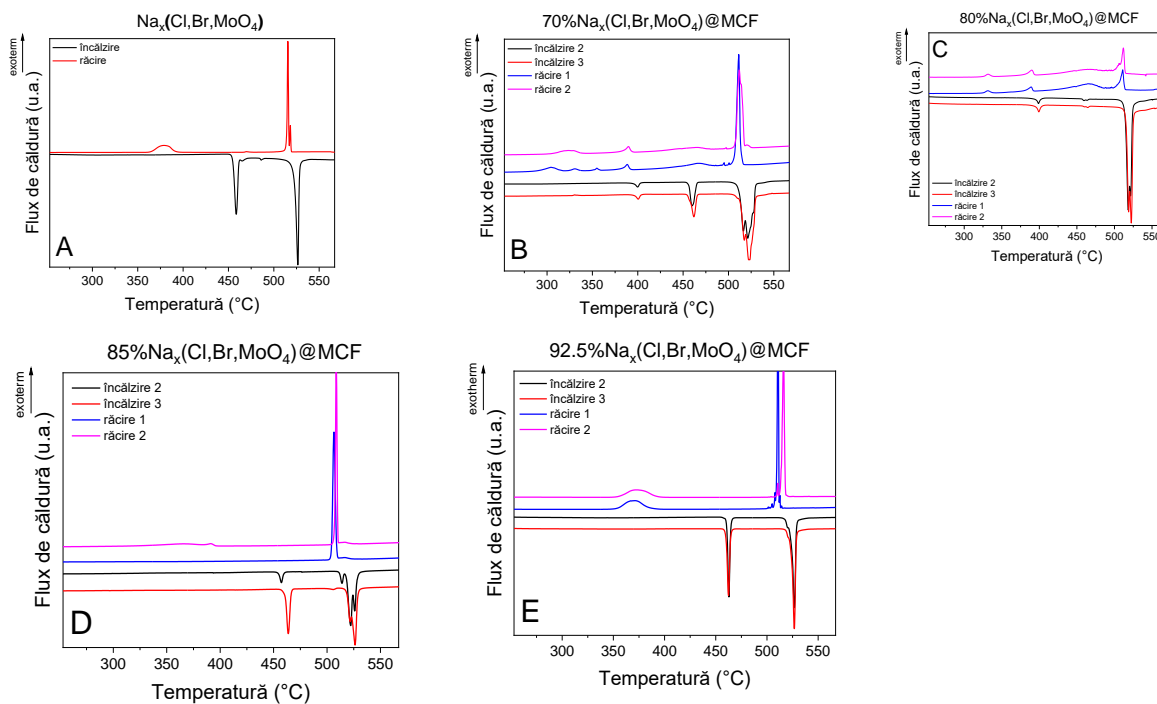


Figura 5: Curbele DSC a materialelor compozite ce conțin $\text{Na}_x(\text{Cl, Br, MoO}_4)$

Tabelul 1: Proprietățile termice ale materialelor compozite: temperatura de topire (T), entalpia de topire (ΔH), NC-nanoconstrâns.

Numele probei	NC Tranziție Solid - solid (~390 °C)		Tranziție Solid - solid (~460 °C)		Tranziție Solid - liquid (~520 °C)		Total ΔH	
	$T(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H(\text{Jg}^{-1})$	$T(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H(\text{Jg}^{-1})$	$T(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H(\text{Jg}^{-1})$	(Jg^{-1})	(%)
$\text{Na}_x(\text{Cl,Br,MoO}_4)$	-	-	454,5	78,9	522,1	137,3	216,2	-
70% $\text{Na}_x(\text{Cl,Br,MoO}_4)$ @MCF	395,7	3,2	456,2	19,4	514,6	104,2	126,7	58,6
80% $\text{Na}_x(\text{Cl,Br,MoO}_4)$ @MCF	395,8	2,8	456,8	1,3	515,0	96,0	100,1	46,3
85% $\text{Na}_x(\text{Cl,Br,MoO}_4)$ @MCF	-	-	454,6	14,0	518,0	134,4	148,3	68,6
92,5% $\text{Na}_x(\text{Cl,Br,MoO}_4)$ @MCF	-	-	460,6	74,1	523,3	137,3	211,4	97,8

II.6. Materiale cu schimbare de fază pe bază de silice mezoporoasă și bismut

Sărurile topite și amestecurile eutectice de săruri pot fi utilizate drept agenți de stocare activă a energiei termice la temperatură înaltă, iar avantajul acestora este legat de capacitatea lor mare de stocare a energiei termice, raportată la masă. Cu toate acestea, în cazul apariției scurgerilor de material acestea pot fi corozive. În acest context, în acest capitol, se prezintă studiul materialelor cu schimbare de fază de energie înaltă, ce conțin nanoparticule de bismut ca fază activă de stocare a energiei termice. Bismutul a fost ales datorită punctului de topire, 271 °C, densităților bune de stocare a căldurii (54,07 Jg⁻¹; 543,4 Jcm⁻³) și naturii netoxice și necorozive. Astfel, s-a efectuat încapsularea nanoparticulelor de bismut într-un înveliș de silice mezoporoasă, de trei tipuri. Compozitele de silice mezoporoase – metal au fost raportate pentru prima dată de către grupul nostru pentru aplicații de stocare a energiei termice. Nanoparticulele metalice încorporate în silice mezoporoasă s-au obținut și studiat în general pentru cataliză, însă, fracția de metal depășește rar 10 - 20% gr., deoarece diferența mare de densitate și tensiune superficială face ca separarea fazelor să fie dificil de evitat.

În acest studiu s-au obținut compozite metal – silice mezoporoasă care conțin 50 -70 % gr. metal, care au fost obținute prin reducerea în silice a unui precursor de Bi. Potențialul de stocare a energiei termice, fiabilitatea termică pe durata mai multor cicluri de încălzire-răcire și influența nanoconstrângerii particulelor metalice asupra punctului de topire și entalpiei au fost investigate prin DSC. Stabilitatea formei a fost evaluată prin microscopie optică in situ, în timp ce compoziția și distribuția metalului au fost determinate prin termogravimetrie și SEM-EDX. S-a constatat că matricea de silice mezoporoasă limitează prezența fazelor de oxid metalic, cu formarea de materiale compozite cu densități de stocare a energiei termice asemănătoare cu particulele de metal obținute în condiții similare. Avantajele compozitelor bismut – silice mezoporoasă față de alte PCM-uri de temperatură înaltă, cum ar fi materialele pe bază de sare topită, sunt legate de conductivitatea termică mai mare a primelor datorită componentei metalice, stabilitatea termică datorată matricei de silice și densitatea ridicată, ceea ce conduce la o capacitate mai mare de stocare a energiei termice raportate la volum. De remarcat faptul că, pentru aplicațiile staționare, cum ar fi stocarea energiei termice pentru energia solară concentrată, capacitatea mai mare de stocare a energiei termice raportată la volum, ceea ce

permite fie o stocare mai bună a energiei, fie o dimensiune mai redusă a rezervorului de stocare, reducând astfel costul de producție și pierderile termice.

Morfologia materialelor compozite și distribuția bismutului în materialele compozite a fost studiată prin SEM-EDX (**Figura 5**). În imaginile SEM care au fost realizate cu detectorul de electroni retroîmprăștiați (**Figura 5**, sus), faza de bismut este asociată cu zonele mai luminate datorită numărului de masă mare a acestuia. Particulele de silice mezoporoasă MCF sunt sferice cu diametre polidisperse, de până la 4 μm , iar silicea de tip SBA-15 prezintă morfologia caracteristică, particulele fiind sub formă de baghete (**Figura 5**, sus). În materialele compozite, particulele de bismut formează aglomerate atât în cazul silice MCF-bismut, cât și în cazul silice SBA-15-Bi. Compozitele obținute prin metoda încapsulării prezintă pe suprafață particule de bismut mai mici care și în acest caz formează aglomerate. Prin cartografierea elementală prin analiza EDX s-a observat o distribuție uniformă a elementelor, mai bună în cazul probei $\text{SiO}_2\text{@Bi(NP)}$ și $\text{SiO}_2\text{@Bi(NP)-A}$ (**Figura 5**, jos). În cazul acestor probe se pot observa aglomerate mai mari în comparație cu cele obținute prin metoda impregnării. Etapa de maturare, în cazul sintezei prin metoda încapsulării a condus la obținerea unei distribuții mai uniforme a bismutului și reducerea cantității de bismut prezent pe suprafața silice. Prezența bismutului metalic pe suprafața silice nu permite utilizarea porozimetriei cu azot deoarece pori sunt blocați și s-ar obține date nerepresentative.

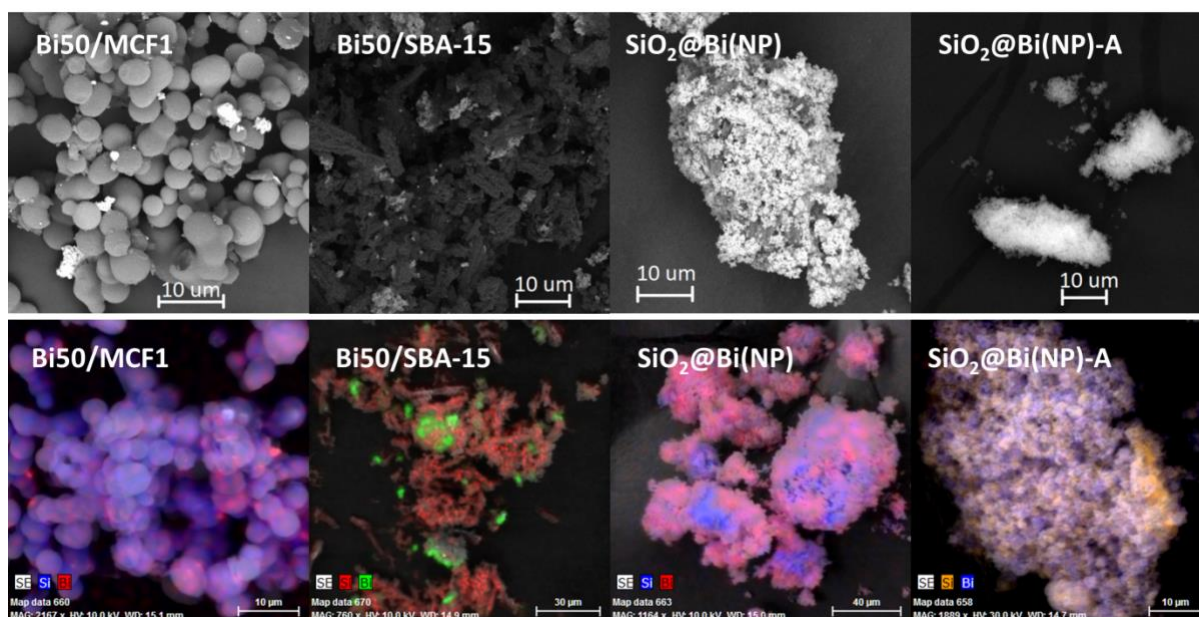


Figura 6: Imagini SEM reprezentative (sus) și maparea EDX (jos) a probelor Bi50/MCF1, Bi50/SBA-15, $\text{SiO}_2\text{@Bi(NP)}$ și $\text{SiO}_2\text{@Bi(NP)-A}$.

Din imaginile TEM a materialelor compozite cu matrice de silice MCF se poate observa structura poroasă spongioasă cu pori de ~ 30 nm (**Figura 7**). În imaginile TEM obținute în câmp luminos, zonele întunecate sunt asociate cu bismutul impregnat și nanoconstrâns în pori (**Figura 7**, E). Particulele de bismut nanoconstrânse s-au evidențiat prin analiza STEM-HAADF; acestea apar ca spoturi luminoase (**Figura 7**, C, F). Proba Bi70/MCF1 prezintă un conținut mai mare de

bismut în comparație cu proba Bi50/MCF1 (**Figura 7D, F**). De asemenea, se pot observa și cantități mici de nanoparticule de bismut pe suprafața externă a matricei de silice.

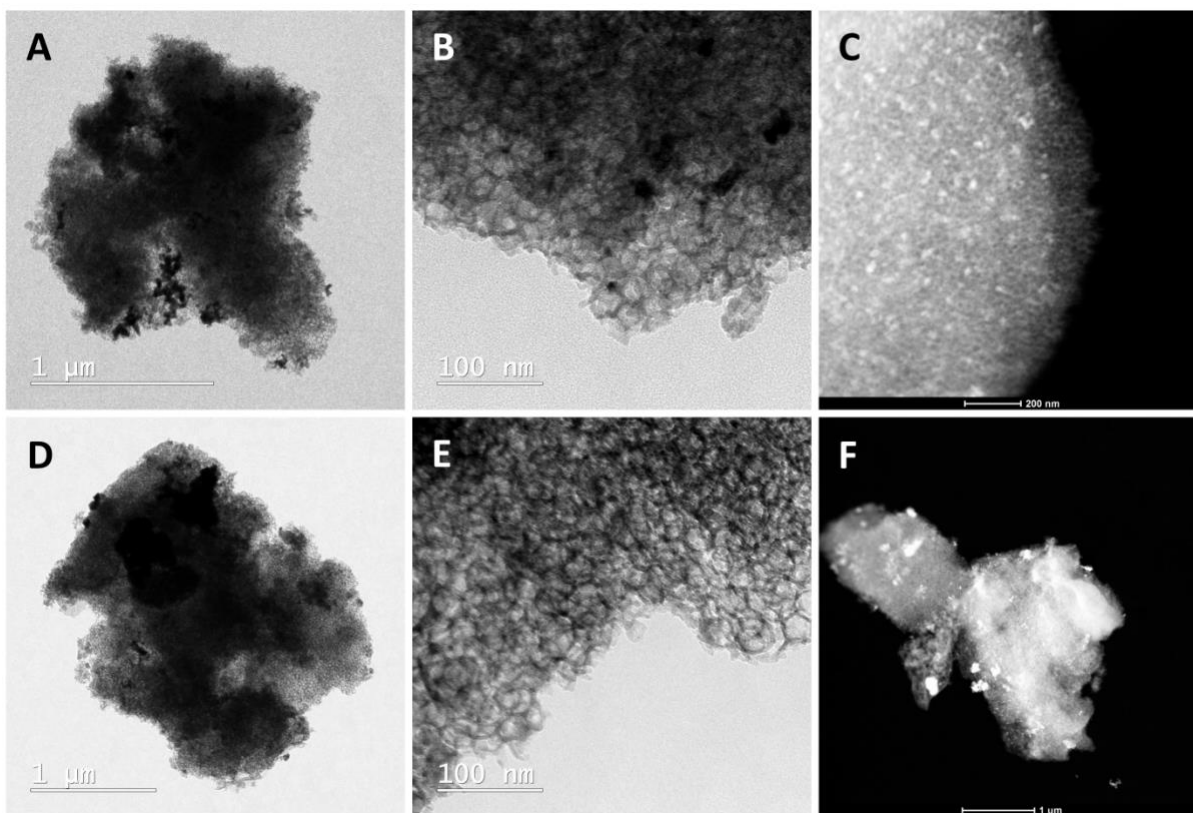


Figura 7: Imagini TEM a probelor A, B) Bi50/MCF1 și D, E) Bi70/MCF1, Analiza STEM-HAADF a C) Bi50/MCF1 și F) Bi70/MCF1.

Forma stabilizată a fost determinată prin microscopie optică prin înregistrarea de imagini sub și peste punctul de topire al bismutului (**Figura 8**). Materialele au fost presate sub formă de pastile, dar au fost studiate și sub formă de pulberi. Toate materialele își mențin forma circulară în urma încălzirii la temperaturi mai mari decât cea de topire a bismutului. În cazul pastilei de Bi(P) în urma topirii metalului, pastila prezintă scurgeri de bismut lichid sub formă de picături (Figura săgeți roșii). Compozitele obținute prin metoda impregnării prezintă formă stabilizată chiar și până la un adaos de metal de până la 70%(gr.) bismut. La materialul, SiO₂@Bi(NP), obținut prin metoda încapsulării, în imaginile de la 300 °C, se pot observa sfere de metal topit ceea ce sugerează că acest material are o formă stabilizată mai puțin stabilă decât cele obținute prin metoda impregnării, dar mai stabilă decât Bi(P).

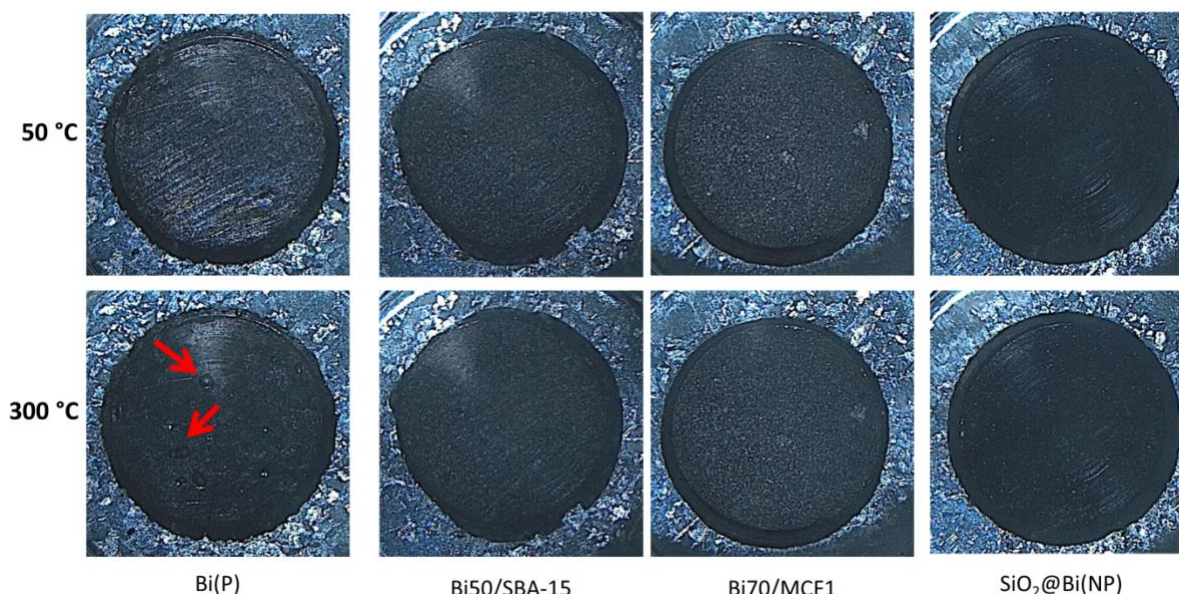


Figura 8: Imagini de microscopie optică la 50 și 300 °C ale materialelor compozite sub formă de pastile. Săgețile roșii indică prezența bismutului sub formă lichidă.

II.7. Materiale cu schimbare de fază silice mezoporoasă - bismut obținute prin turnare

În capitolul anterior s-a prezentat studiul influenței tipului de matrice de silice mezoporoasă și a porozității acesteia asupra proprietăților termice ale compozitelor care conțin Bi obținute prin impregnare în soluție apoasă urmată de reducere. Deși compozitele obținute prin impregnarea din soluție au condus la obținerea unor valori ridicate ale entalpiei, nu s-a observat prezența unei fracții semnificative de metal nanoconstrâns în interiorul mezoporelor matricei MCF. Proprietățile PCM-urilor pot fi totuși modificate prin schimbarea metodei de obținere a acestora. În această parte a tezei este prezentat studiul influenței diferitelor metode de sinteză și a gradului de încărcare cu metal asupra proprietăților PCM-urilor cu formă stabilizată. Sintezele de tip turnare (nanocasting) au fost folosite cu succes în alte studii pentru a obține faze de oxid nanoconstrâns în porii materialului mezoporos [18, 19]. Metoda de turnare ("nanocasting") constă în încărcarea matricei mezoporoase cu un cristalohidrat de sare topită în prezența unui solvent hidrofob [20]. Suprafața hidrofilă a silicei favorizează adsorbția sării metalice hidratate, care este transformată în oxidul corespunzător prin tratament termic. În acest studiu s-au folosit azotat de bismut pentahidrat (*p.t.* ~ 30 °C) topit și toluen sau *n*-heptan ca solvenți hidrofobi. Oxizii rezultați au fost reduși cu o soluție apoasă de borohidru de sodiu. De asemenea, pentru comparație, s-a obținut o probă prin reducerea cu hidrogen gazos. Parametrii de sinteză (timp, temperatură, solvent) au fost investigați pentru a optimiza proprietățile de stocare termică ale compozitelor rezultate. Acestea au fost caracterizate în ceea ce privește capacitatea de stocare a energiei, stabilitatea în aer sau în urma supunerii la mai multe cicluri termice și stabilitatea formei. Rezultatele arată că ar putea fi obținute PCM-uri cu formă stabilizată care conțin atât fază intergranulară, cât și faze metalice nanoconstrânse. În ceea ce

privește forma stabilizată, cele mai bune rezultate s-au obținut pentru nanocompozitele cu 50% gr. Bi. Timpul de reacție scurt și temperaturile scăzute au condus la cele mai bune rezultate în ceea ce privește faza metalică nanoconstrânsă.

Ca în cazul celorlaltor compozite prezentate în capitolele anterioare, fiabilitatea termică a fost evaluată prin realizarea a 50 cicluri încălzire-răcire, iar fiecare al-5-lea ciclu a fost înregistrat, acestea fiind prezentate în **Figura 9**. Toate materialele obținute prin impregnare cu solvent prezintă o variație nesemnificativă a entalpiei de topire în urma celor 50 cicluri, ceea ce indică o fiabilitate termică bună. Proba obținută prin reducere cu H_2 prezintă o creștere a entalpiei în timpul primelor 15 cicluri după care se stabilizează. Această variație cel mai probabil se datorează diferențelor dintre fazele nanoconstrânse în mezopori care în final agregă între ele.

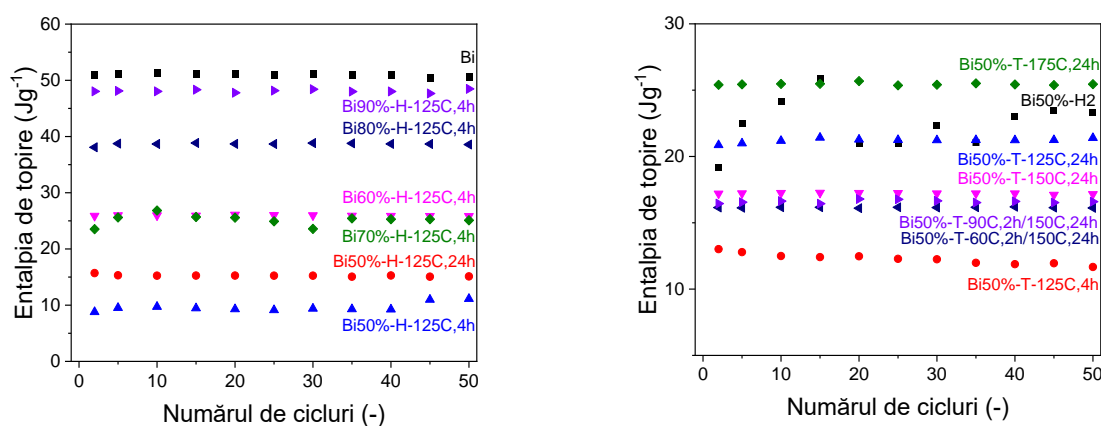


Figura 9: Fiabilitatea termică a materialelor

II.8. Materiale cu schimbare de fază pe bază de silice mezoporoasă și acid stearic sau bismut

În capitolele anterioare s-au prezentat rezultatele asupra materiale compozite cu schimbare de fază de temperatură înaltă pe bază de silice cu structură dezordonată a rețelei de pori (MCF) sau silice cu structură hexagonală de pori (SBA-15). Influența geometriei rețelei de pori a silicei mezoporoase poate avea implicații semnificative asupra nanoconstrângerii fazei active de stocare a energiei și obținerii formei stabilizate. FDU-12 este un tip de silice mezoporoasă ordonată având un aranjament 3D de mezopori cu simetrie cubică [21]. Silicea FDU-12 este alcătuită din mezopori mai mari, „celule”, interconectate cu pori mai mici denumite „ferestre” [22]. Dimensiunea porilor poate fi ajustată prin variația temperaturii și a conținutului de sare adăugată în sinteză. Până în prezent, silicea mezoporoasă FDU-12 a fost investigată de grupul nostru doar ca matrice pentru sărurile topite $NaNO_3:KNO_3$, 1:1 mol [23]. Pentru a studia influența matricei asupra proprietăților materialului compozit final, s-au ales două tipuri de substanțe cu schimbare de fază, una organică, acidul stearic, și una anorganică, bismut. Acidul stearic, $n-C_{17}H_{35}COOH$, a fost ales ca PCM reprezentativ cu proprietăți bune de stocare a energiei termice (entalpie de 205–215 Jg^{-1} , punct de topire de 69°C) [24]. Bismutul a fost ales datorită proprietăților sale bune de stocare energiei termice. Acesta este primul studiu privind

posibilitatea utilizării silicei mezoporoase cu rețea de pori cu simetrie cubică FDU-12 ca matrice pentru acidul stearic, un PCM organic și bismut ca PCM anorganic. Astfel, au fost obținute materiale compozite de tip PCM cu formă stabilizată, pentru care au fost determinate proprietățile termice și fizico-chimice. Efectele nanoconstrângerii fazei active de stocare a energiei termice în mezoporii matricei și în spațiul intergranular au fost cuantificate folosind ecuația Gibbs-Thompson.

Proprietățile termice ale agenților activi de stocare a energiei termice, cât și a materialelor compozite au fost determinate prin DSC, realizându-se cicluri de încălzire-răcire. Pentru a evita erorile, a fost considerat cel de-al doilea ciclu pentru determinarea punctului de topire și a entalpiei. Acidul stearic prezintă un singur fenomen termic, endoterm, care este atribuit topirii acestuia, iar materialele compozite ce conțin acest agent activ de stocare a energiei termice prezintă mai multe evenimente termice. În cazul materialelor compozite, topirea și cristalizarea acidului stearic poate fi observată la aceleași temperaturi ca și cele ale acidul stearic, această fază fiind denumită faza macroscopică și s-a aflat între particulele de silice. Pe de altă parte, acidul stearic ce se află în mezoporii silicei prezintă o temperatură de topire mai mică decât cea a fazei macroscopice și în același timp și un histerezis pronunțat între cristalizare și topire. Topirea fazei nanoconstrânse poate fi observată sub forma a două efecte suprapuse, din al-doilea ciclu de încălzire, primul efect fiind atribuit particulelor din mezoporii mici, iar al doilea, cu particule mai mari din mezoporii mai mari. Cristalizarea fazei nanoconstrânse de acid stearic are loc cu aproximativ 25°C. Diferența dintre punctul de topire și cel de solidificare este similară cu a altor materiale cu schimbare de fază pe bază silice mezoporoasă cu pori hexagonali și acid stearic sau acid lauric [214, 215].

Atât acidul stearic, cât și materialele compozite silice - acid stearic prezintă o fiabilitate termică bună evidențiată după 50 cicluri încălzire-răcire. Toate valorile se regăsesc în deviația standard a entalpiei de topire inițiale, ceea ce sugerează că nu au avut loc modificări în timpul experimentului. În cazul materialului compozit silice FDU-12-Bi s-a observat același comportament. Mai mult, nu s-au observat modificări semnificate ale punctului de topire și a formei peak-ului atribuit tranziției de fază în timpul celor 50 cicluri încălzire-răcire, sugerând că materiale compozite obținute prezintă o fiabilitate termică bună.

III. Concluzii

Lucrarea de doctorat conține rezultatele obținute în cadrul a cinci studii de obținere și optimizare a caracteristicilor unor materiale cu schimbare de fază ce conțin matrice de silice mezoporoasă și amestec eutectic de săruri, bismut, sau acid stearic. Astfel, pentru obținerea materialelor compozite cu schimbare de fază și formă stabilizată s-au utilizat drept fază activă de stocare a energiei termice atât substanțe anorganice, cât și organice. Matricile de silice mezoporoasă utilizate pentru obținerea materialelor compozite au prezentat structură ordonată a rețelei de pori cu simetrie hexagonală (SBA-15) sau cubică (FDU-12), sau dezordonată (MCF). De asemenea, silicea de tip MCF și SBA-15 a fost dopată cu Al cu formarea de aluminosilicați pentru a studia influența acidității suprafeței asupra proprietăților materialelor compozite cu schimbare de fază și formă stabilizată.

Fazele active de stocare a energiei termice anorganice utilizate au fost: amestecul eutectic NaNO_3 - KNO_3 , amestecul eutectic de NaCl - NaBr - Na_2MoO_4 și Bi metalic care au condus la obținerea de materiale compozite cu schimbare de fază de temperatură înaltă. De asemenea, s-a folosit acid stearic, care este o substanță organică cu schimbare de fază cu temperatură joasă de topire.

Doparea cu Al a matricilor de silice mezoporoase a condus la obținerea a șapte tipuri de materiale mezoporoase, care au fost utilizate la obținerea de materiale compozite cu schimbare de fază cu amestec eutectic de NaNO_3 - KNO_3 , cu formă stabilizată și stabilitate termică până la 550 °C. Compozitele de tip aluminosilicați - amestec de azotați alcalini prezintă două tranziții de fază, una determinată fazei nanoconstrânse în mezoporii matricei mezoporoase care se topește la o temperatură mai joasă și prezintă histerezis și una asociată fazei intergranulare care se comportă similar cu faza macroscopică și nu prezintă subrăcire. Materialele compozite ce conțin aluminosilicat mezoporos cu conținut mare de aluminiu își păstrează capacitatea de stocare a energiei termice în proporție de 90% după 50 cicluri încălzire-răcire. Temperatura de topire a fazei nanoconstrânse depinde de diametrul particulei, determinat cu ajutorul ecuației Gibbs-Thompson. S-a observat că entalpia acestei faze este mai mică decât cea a fazei macroscopice din cauza tensiunii superficiale și a adsorbției amestecului pe suprafața silicei, sub formă de strat amorf.

Materialele compozite cu silice mezoporoasă SBA-15 la care nu s-a utilizat agent de gonflare în sinteză prezintă o scădere a entalpiei datorită tensiunii superficiale mari. Adăugarea agentului de gonflare conduce la scăderea entalpiei ce prezintă o variație invers proporțională cu cantitatea utilizată.

Stocarea energiei termice în materialele compozite cu schimbare de fază pe bază de aluminosilicat reprezintă o strategie promițătoare, cel mai potrivit material fiind cel de tip SBA-15 ce conține 10% gr. Al și 10% fază nanoconstrânsă. Acesta a prezentat până la 80% din capacitatea de stocare a energiei termice a amestecului de azotați.

Pentru materialele compozite cu schimbare de fază pe bază de amestec eutectic ternar NaClNaBr - Na_2MoO_4 s-a folosit silicea mezoporoasă MCF, iar conținutul masic de amestec eutectic a fost de 70%, 80%, 85%, și 92,5%.

Aceste materiale au prezentat stabilitate termică până la 650 °C și formă stabilizată. Amestecul eutectic ternar s-a găsit nanoconstrâns în porii matricei mezoporoase, dar și în spațiul intergranular. Molibdatul de sodiu prezintă particule de dimensiuni mai mici decât dimensiunea porilor, fiind nanoconstrâns în porii silicei de tip MCF.

Un conținut de 80% amestec eutectic în materialul compozit a condus la obținerea unei entalpii de 148,34 Jg⁻¹, pentru proba optimizată.

De asemenea, s-a studiat posibilitatea utilizării Bi drept fază activă de stocare a energiei termice în matricea de silice mezoporoasă. Astfel, s-au studiat două tipuri de silice, MCF și SBA-15, în materialele compozite existând cel puțin 50% gr. Bi metalic. Pentru obținerea materialelor compozite s-au utilizat două metode, impregnarea și încapsularea. Metoda încapsulării conduce la obținerea unor particule mai mici de Bi.

În materialele compozite, Bi s-a aflat atât în pori, cât și în spațiul intergranular, fiind identificată și prezența unor faze secundare, Bi₂O₃ și precursor de Bi nereacționat. Metoda impregnării a condus la obținerea unor materiale compozite cu un conținut mai mare de Bi, ceea ce a condus la capacități mai mari de stocare a energiei termice decât în cazul materialelor compozite obținute prin metoda încapsulării.

Materialele compozite prezintă formă stabilizată la temperaturi mai mari decât temperatura de topire a Bi, și o fiabilitate termică bună după 50 cicluri de încălzire-răcire. Metoda impregnării conduce la obținerea unor diametre mari ale particulelor de Bi (200-500 nm), în timp ce metoda încapsulării conduce la obținerea unor particule de dimensiuni mici (40-50 nm).

Un conținut de 70% de Bi, în materialul compozit, a condus la obținerea unor materiale compozite cu entalpie similară cu cea a particulelor de Bi, ceea ce se poate explica pe baza protecției oferite de matricea mezoporoasă împotriva oxidării Bi.

Optimizarea parametrilor de sinteză și a cantității de Bi s-a efectuat prin utilizarea mai multor metode de sinteză și prin varierea parametrilor, temperatura și timp. Metoda turnării (nanocasting) a fost investigată pentru obținerea materialelor încărcate cu precursor de Bi. Bi metalic s-a obținut fie prin reducere în mediu apos cu borohidru de sodiu, fie prin reducere cu H₂.

S-a observat că valori mai mici ale temperaturii de obținere a materialului, precum și durate mai scurte de impregnare au condus la obținerea unor particule metalice de dimensiuni mai mici, de aproximativ 30 nm pentru proba redusă cu hidrogen gazos și pentru proba obținută prin impregnare în toluen la 125 °C, 4 h. Dimensiunile particulelor cresc odată cu mărirea duratei de impregnare, peste 100 nm pentru o durată de impregnare de 24h.

Materialele compozite astfel obținute prezintă formă stabilizată și o fiabilitate termică bună după 50 cicluri încălzire-răcire. Proprietățile cele mai bune le-a avut materialul compozit obținut prin impregnare în toluen la 125 °C, 4 h care a prezentat 72% din entalpia de topire teoretică asociată conținutului de Bi aceasta fiind proba. Procedul de turnare (nanocasting) s-a dovedit a fi potrivit pentru obținerea de materiale de schimbare de fază și formă stabilizată pe bază de Bi.

Ultimul studiu experimental a constatat în obținerea unor materiale cu schimbare de fază pe bază de silice mezoporoasă cu rețea de pori cubică (FDU-12). S-a obținut un material compozit cu formă stabilizată pe bază de acid stearic, prin separarea excesului de acid stearic, cu o entalpie de 99 Jg⁻¹. Compozitul pe bază de Bi cu un conținut de 50%gr. Bi a prezentat formă stabilizată și o entalpie de topire de 21,9 Jg⁻¹. Atât PCM-ul organic, cât și cel anorganic prezintă o scădere a temperaturii de topire a fazei active de stocare a energiei termice nanoconstrânse în spațiul dintre particulele silicei. PCM-ul organic prezintă în plus o fază de acid stearic nanoconstrânsă în mezoporii silicei, cu temperatură mai joasă de topire și diametre ale particulei de acid stearic de 6,5 nm.

Materialul compozit silice FDU-12 - acid stearic a prezentat stabilitate termică până la 160°C, în timp ce cel de tip silice FDU-12-Bi până la 271°C, în atmosferă oxidantă. Silicea FDU-12 poate fi folosită pentru obținerea de materiale cu stocare de energie termică atât cu fază activă de stocare atât organică, cât și anorganică.

IV. Perspective

Prezenta lucrare de doctorat reprezintă un studiu în domeniul materialelor cu schimbare de fază și formă stabilizată. Se propune, așadar, utilizarea acestui studiu ca punct de plecare pentru obținerea unor materiale cu schimbare de fază ce pot fi utilizate la nivel industrial. Pentru aceasta, este necesară obținerea unui proces mai simplu de obținere, cât și a unui cost de producție scăzut. De asemenea, pe lângă utilizarea unor reactanți mai prietenoși cu mediul, este necesară și optimizarea procesului de producție pentru minimizarea consumului de energie.

Materialele cu schimbare de fază pot fi structurate și la nivel macroscopic, astfel că, fabricarea acestora prin tehnologii de tipul printării 3D poate conduce la obținerea unui control mai bun al proprietăților acestora și o mai ușoară integrare a lor în diverse dispozitive cu geometrii complexe.

O altă direcție ce poate rezulta în urma studiului din cadrul tezei de doctorat este utilizarea unor materiale de origine naturală, cu o abundență ridicată, sau chiar valorificarea unor deșeuri pentru obținerea de materiale cu schimbare de fază.

O altă perspectivă este reprezentată de studiul posibilității de recuperare și reciclare a acestor materiale, după ce acestea își pierd proprietățile termice.

V. Listă de publicații

1. R.-A. Mitran, S. Ioniță, **D. Lincu**, D. Berger, C. Matei, *A Review of Composite Phase Change Materials Based on Porous Silica Nanomaterials for Latent Heat Storage Applications*, Molecules 26(1) (2021) 241 (FI=4,2).
2. **D. Lincu**, S. Ioniță, O.C. Mocioiu, D. Berger, C. Matei, R.A. Mitran, *Aluminum doping of mesoporous silica as a promising strategy for increasing the energy storage of shape stabilized phase change materials containing molten NaNO₃: KNO₃ eutectic mixture*, Journal of Energy Storage 49 (2022) 104188 (FI=8,9).

3. **D. Lincu**, S. Ioniță, B. Trică, D.C. Culita, C. Matei, D. Berger, R.-A. Mitran, *Bismuth-mesoporous silica-based phase change materials for thermal energy storage*, Applied Materials Today 29 (2022) 101663 (FI=7,2).
4. R.-A. Mitran, **D. Lincu**, D. Berger, C. Matei, *FDU-12 cubic mesoporous silica as matrix for phase change materials using bismuth or stearic acid*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 147 (24), 14097-14106 (FI=3,0).
5. **D. LINCU**, S. Ioniță, O.A. MOCIOIU, R.-A. MITRAN, C. MATEI, D. BERGER, Optimization of shape – stabilized phase change materials containing NaCl – NaBr – Na_2MoO_4 and mesoporous silica, U.P.B. Sci. Bull. 85(4) 2023 (FI=0,3)
6. **D. Lincu**, S. Ioniță, M. Deaconu, F. Papa, B. Trică, C. Matei, D. Berger, R.-A. Mitran, *Optimizing nanocasting techniques for stable bismuth-mesoporous silica composites in thermal energy storage application*, Sustainable Materials and Technologies 42 (2024) e01157 (FI=8,7).

VI. Lucrări prezentate la conferințe

1. **Daniel Lincu**, Simona Ionita, Mihaela Deaconu, Ana-Maria Brezoiu, Raul-Augustin Mitran, Cristian Matei, Daniela Berger. Phase change materials based on porous silica. ECerS Conference for Young Scientists in Ceramics - 14th Edition, Novi Sad, Serbia. **2021**.
2. **Daniel Lincu**, Raul-Augustin Mitran, Simona Ionita, Mihaela Deaconu, Cristian Matei, Daniela Berger. Mesoporous silica-based phase change materials for thermal energy storage. PRIOCHEM "Priorities of Chemistry for a Sustainable Development", Bucharest, Romania. **2021**.
3. **Daniel Lincu**, Raul-Augustin Mitran, Simona Ionita, Mihaela Deaconu, Florica Papa, Cristian Matei, Daniela Berger. Mesoporous silica–metal composites for thermal energy storage. 20th International Balkan Workshop on Applied Physics and Materials Science, Universitatea Ovidius, Constanta, **2022**.

VII. Bibliografie

- [1] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism, *Nature* 359(6397) (1992) 710-712.
- [2] X. Yu, C.T. Williams, Recent advances in the applications of mesoporous silica in heterogeneous catalysis, *Catalysis Science & Technology* 12(19) (2022) 5765-5794.
- [3] Y. Yang, J. Hao, J. Cui, Engineering of hierarchical mesoporous silica nanoparticles via control over surfactant nanoarchitectonics for biological applications, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* (2024) 101819.
- [4] L. Feng, R. Yu, Y. Li, Y. Huang, L. Zhao, Shape–stabilized phase change materials composed of polyethylene glycol and ordered mesoporous silica synthesized from fly ash, *Thermochimica Acta* 720 (2023) 179428.

- [5] P. Pardo, A. Deydier, Z. Anxionnaz-Minvielle, S. Rougé, M. Cabassud, P. Cognet, A review on high temperature thermochemical heat energy storage, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 32 (2014) 591-610.
- [6] R. Tauseef ur, H.M. Ali, M.M. Janjua, U. Sajjad, W.-M. Yan, A critical review on heat transfer augmentation of phase change materials embedded with porous materials/foams, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 135 (2019) 649-673.
- [7] S. Laraib Tariq, H. Muhammad Ali, M. Ammar Akram, M. Mansoor Janjua, M. Ahmadlouydarab, Nanoparticles enhanced Phase Change Materials (NePCMs)-A Recent Review, *Applied Thermal Engineering* (2020) 115305.
- [8] J. Zhang, Z. Wang, X. Li, X. Wu, Novel composite phase change materials with enhancement of light-thermal conversion, thermal conductivity and thermal storage capacity, *Solar Energy* 196 (2020) 419-426.
- [9] R.A. Mitran, D. Berger, C. Munteanu, C. Matei, Evaluation of Different Mesoporous Silica Supports for Energy Storage in Shape-Stabilized Phase Change Materials with Dual Thermal Responses, *The Journal of Physical Chemistry C* 119(27) (2015) 15177-15184.
- [10] J. Riikonen, J. Salonen, V.-P. Lehto, Utilising thermoporometry to obtain new insights into nanostructured materials, *J Therm Anal Calorim* 105(3) (2011) 811-821.
- [11] B. Juras, K. Martynas, M. Jan, V. Georg, B. Winfried, U. Venkatesan, H. Martin, P. Andreas, Broadband dielectric spectroscopy of water confined in MCM-41 molecular sieve materials—low-temperature freezing phenomena, *Journal of Physics: Condensed Matter* 17(19) (2005) 2843.
- [12] O.V. Petrov, D. Vargas-Florencia, I. Furó, Surface Melting of Octamethylcyclotetrasiloxane Confined in Controlled Pore Glasses: Curvature Effects Observed by ¹H NMR, *The Journal of Physical Chemistry B* 111(7) (2007) 1574-1581.
- [13] E. Liu, J.C. Dore, J.B.W. Webber, D. Khushalani, S. Jähnert, G.H. Findenegg, T. Hansen, Neutron diffraction and NMR relaxation studies of structural variation and phase transformations for water/ice in SBA-15 silica: I. The over-filled case, *Journal of Physics: Condensed Matter* 18(44) (2006) 10009.
- [14] B. Husár, S. Commereuc, I. Lukáč, Š. Chmela, J.M. Nedelec, M. Baba, Carbon Tetrachloride as a Thermoporometry Liquid Probe To Study the Cross-Linking of Styrene Copolymer Networks, *The Journal of Physical Chemistry B* 110(11) (2006) 5315-5320.
- [15] R.-A. Mitran, D. Lincu, L. Buhălțeanu, D. Berger, C. Matei, Shape-stabilized phase change materials using molten NaNO₃–KNO₃ eutectic and mesoporous silica matrices, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 215 (2020) 110644.
- [16] R.A. Mitran, D. Lincu, S. Ioniță, M. Deaconu, V.V. Jerca, O.C. Mocioiu, D. Berger, C. Matei, High temperature shape – Stabilized phase change materials obtained using mesoporous silica and NaCl – NaBr – Na₂MoO₄ salt eutectic, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 218 (2020) 110760.
- [17] C.L. Lima, G.D. Saraiva, P.T.C. Freire, M. Maczka, W. Paraguassu, F.F. de Sousa, J. Mendes Filho, Temperature-induced phase transformations in Na₂WO₄ and Na₂MoO₄ crystals, *Journal of Raman Spectroscopy* 42(4) (2011) 799-802.
- [18] R.-A. Mitran, D.C. Culita, I. Atkinson, Thermal stability enhancement of mesoporous SBA-15 silica through nanoconfinement of ceria nanoparticles, *Microporous and Mesoporous Materials* 306 (2020) 110484.

- [19] C.-H. Liu, N.-C. Lai, S.-C. Liou, M.-W. Chu, C.-H. Chen, C.-M. Yang, Deposition and thermal transformation of metal oxides in mesoporous SBA-15 silica with hydrophobic mesopores, *Microporous and Mesoporous Materials* 179 (2013) 40-47.
- [20] A. Kong, H. Zhu, W. Wang, Q. Zhang, F. Yang, Y. Shan, Novel nanocasting method for synthesis of ordered mesoporous metal oxides, *Journal of Porous Materials* 18(1) (2011) 107-112.
- [21] T. Yu, H. Zhang, X. Yan, Z. Chen, X. Zou, P. Oleynikov, D. Zhao, Pore Structures of Ordered Large Cage-Type Mesoporous Silica FDU-12s, *The Journal of Physical Chemistry B* 110(43) (2006) 21467-21472.
- [22] M. Kruk, C.M. Hui, Synthesis and characterization of large-pore FDU-12 silica, *Microporous and Mesoporous Materials* 114(1-3) (2008) 64-73.
- [23] R.-A. Mitran, D. Lincu, L. Buhălteanu, D. Berger, C. Matei, Shape-stabilized phase change materials using molten NaNO₃ – KNO₃ eutectic and mesoporous silica matrices, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 215 (2020) 110644.
- [24] J.W. Zhou, Y.Q. Zhang, L. Shi, X.F. Jiang, Y. Liu, Study on stearic acid/MCM-41 phase change composite, *Xiandai Huagong/Modern Chemical Industry* 31(12) (2011) 45-47+49.
- [25] R.-A. Mitran, D. Berger, C. Matei, Improving thermal properties of shape-stabilized phase change materials containing lauric acid and mesocellular foam silica by assessing thermodynamic properties of the non-melting layer, *Thermochimica Acta*.
- [26] A.C.T. Teixeira, A.M.P.S. Gonçalves da Silva, A.C. Fernandes, Phase behaviour of stearic acid–stearonitrile mixtures: A thermodynamic study in bulk and at the air–water interface, *Chemistry and Physics of Lipids* 144(2) (2006) 160-171.