



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0030273

(51)⁷ C08G 18/00

(13) B

(21) 1-2019-02086

(22) 23/04/2019

(45) 25/12/2021 405

(43) 25/06/2019 375A

(73) 1. Trung tâm phát triển Công nghệ cao, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (VN)

Số 18 Hoàng Quốc Việt, phường Nghĩa Đô, quận Cầu Giấy, thành phố Hà Nội

2. Viện Nghiên cứu Công nghiệp rừng - Viện Khoa học Lâm nghiệp Việt Nam (VN)

Số 46, phường Đức Thắng, quận Bắc Từ Liêm, thành phố Hà Nội

(72) Nguyễn Vũ Giang (VN); Nguyễn Văn Thao (VN); Phan Ngọc Hồng (VN); Lê Trọng Lư (VN); Mai Đức Huỳnh (VN); Trần Hữu Trung (VN); Bùi Duy Ngọc (VN).

(54) VẬT LIỆU HẤP THỤ VÀ LƯU TRỮ NHIỆT TỪ NĂNG LƯỢNG MẶT TRỜI

(57) Sáng chế đề cập đến vật liệu hấp thụ và lưu trữ nhiệt từ năng lượng mặt trời bao gồm:

(i) pha phân tán chứa graphit với lượng nằm trong khoảng từ 5 đến 50% khối lượng và ống nano cacbon (CNT) với lượng nằm trong khoảng từ 1 đến 10% khối lượng; và

(ii) pha nền là xốp polyuretan (PU) với lượng còn lại để đủ 100% khối lượng, trong đó:

- pha phân tán được phân tán đều vào trong pha nền trong quá trình sản xuất pha nền từ tiền chất polyol và xyanat, và

- cỡ hạt của graphit không lớn hơn 1micron.

Vật liệu này đặc biệt thích hợp để ứng dụng trong các thiết bị lò sấy công nghiệp thay thế một phần nguồn nhiệt sử dụng từ các nhiên liệu hóa thạch như than đá, khí, củi, hoặc thay thế các nguồn nhiệt khác.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến vật liệu hấp thụ và lưu trữ nhiệt từ năng lượng mặt trời, đặc biệt thích hợp để sử dụng trong các thiết bị sấy nhiệt, cung cấp nhiệt thay thế một phần các nguồn cấp nhiệt khác bằng cách hấp thụ ánh sáng mặt trời, chuyển hóa thành nhiệt năng, lưu trữ trong khối vật liệu và sau đó, nhả nhiệt ra môi trường xung quanh vật liệu.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Đã biết các vật liệu hấp thụ nền nhựa hoặc sơn có màu đen để tăng khả năng hấp thụ ánh sáng, nhờ thế làm tăng nhiệt của môi trường xung quanh vật liệu. Than đen thường được bổ sung làm chất độn vào các vật liệu nêu trên để đạt được mục đích hấp thụ nhiệt. Các vật liệu này không có khả năng lưu trữ nhiệt, khả năng hấp thụ ánh sáng (nhiệt) cũng không cao. Không có khả năng lưu trữ nhiệt đồng nghĩa với việc vật liệu này sẽ không có hiệu quả gần như ngay sau khi không có ánh sáng mặt trời. Ngoài ra, do liên tục bị làm nóng và làm việc ở nhiệt độ cao nên bề mặt các vật liệu này và bản thân vật liệu này không bền, rất nhanh bị rạn nứt vỡ do sự chênh lệch nhiệt độ trong lòng vật liệu với bề mặt vật liệu, sự lão hóa của vật liệu nền.

Xốp polyuretan (PU) là một loại vật liệu nhẹ được tạo ra từ 2 thành phần chính là dung dịch lỏng polyol và isoxyanat. Hai thành phần này khi trộn với nhau tạo ra phản ứng hóa học, tùy theo từng loại nhựa mà có tốc độ phản ứng khác nhau. Tốc độ phản ứng nhanh có thể xảy ra trong khoảng 5 đến 6 giây, trong khi nếu phản ứng chậm có thể kéo dài từ 30 đến 40 giây hoặc lâu hơn. Sau khi phản ứng xong, sản phẩm vật liệu xốp được tạo thành với nhiều khoang khí rỗng, kín. Với các thuộc tính như độ xốp cao, trọng lượng nhẹ và hấp thụ năng lượng, biến dạng tốt là yếu tố dẫn tới sự phổ biến đối của vật liệu này. Với đặc trưng này, xốp PU thường được ưu tiên sử dụng làm vật liệu cách nhiệt, cách âm. Ngoài ra, chúng thường có màu sáng, nên cũng không có khả năng hấp thụ nhiệt từ ánh sáng mặt trời.

Trong xu hướng giảm chi phí sản xuất trong các ngành sử dụng nhiệt, chẳng hạn như sấy, có xu hướng sử dụng năng lượng mặt trời làm nguồn nhiệt thay thế hoặc bổ sung. Một trong các biện pháp đã được ứng dụng là sử dụng vật liệu có khả năng hấp thụ năng lượng mặt trời tốt, thường là màu đen như đã mô tả ở trên. Do hạn chế của bản thân các vật liệu này nên chúng không được sử dụng rộng rãi do độ bền thấp, hiệu quả chuyển hóa quang năng thành nhiệt năng thấp.

Do đó, có nhu cầu cao về vật liệu có khả năng hấp thụ nhiệt, tốt hơn nếu còn có thể lưu trữ nhiệt để tỏa ra môi trường khi không còn ánh nắng mặt trời, ít nhất là trong một thời gian nhất định. Ngoài ra, vật liệu còn cần phải có độ bền cơ lý tốt để bền theo thời gian sử dụng.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là khắc phục nhược điểm của vật liệu hấp thụ nhiệt đã nêu trên, cụ thể, mục đích của sáng chế là đề xuất vật liệu có khả năng hấp thụ nhiệt và lưu trữ nhiệt, có độ bền cơ lý đáp ứng nhu cầu sử dụng trong các ứng dụng cụ thể, chẳng hạn như trong các thiết bị sấy nhiệt.

Để đạt được mục đích nêu trên, sáng chế đề xuất sử dụng polyuretan làm pha nền do các đặc tính cơ lý tốt của nó và do nó có nhiều khoang khí kín, sử dụng graphen là nguồn dẫn nhiệt, hấp thụ nhiệt tốt và rẻ tiền. Tốt hơn, còn sử dụng các sợi nano cacbon dạng ống (CNT) để tăng khả năng dẫn thoát nhiệt từ trong lòng khối vật liệu nền tỏa ra môi trường xung quanh, tăng cường đặc trưng vật lý của vật liệu. Ngoài ra, với cấu trúc sợi dẫn nhiệt tốt của mình, các sợi CNT phân tán đều trong vật liệu nền giúp truyền dẫn nhiệt vào và ra khỏi khối vật liệu một cách tốt hơn.

Cụ thể, theo phương án thứ nhất, sáng chế đề xuất vật liệu hấp thụ và lưu trữ nhiệt từ năng lượng mặt trời bao gồm:

(i) pha phân tán chứa graphit với lượng nằm trong khoảng từ 5 đến 50% khối lượng và ống nano cacbon (CNT) với lượng nằm trong khoảng từ 1 đến 10% khối lượng; và

(ii) pha nền là xốp polyuretan (PU) với lượng còn lại để đủ 100% khối lượng, trong đó:

- pha phân tán được phân tán đều vào trong pha nền trong quá trình sản xuất pha nền từ tiền chất polyol và xyanat, và
- cỡ hạt của graphit không lớn hơn 1micron.

Theo một phương án ưu tiên khác, lượng graphit phân tán trong vật liệu nằm trong khoảng từ 20 đến 40% trọng lượng.

Theo một phương án ưu tiên khác, pha nền là xốp polyuretan được tạo ra bằng cách thực hiện phản ứng giữa tiền chất polyol là polypropylen glycol và tiền chất xyanat là metyl diphenyl diisoxyanat.

Theo một phương án ưu tiên khác, pha nền còn chứa thêm chất xúc tác để tăng tốc độ phản ứng tạo ra pha nền, chất hoạt động bề mặt và chất tạo xốp để tăng khả năng tạo bọt xốp (khoang khí kín) và phân tán đều bọt xốp trong pha nền.

Mô tả chi tiết sáng chế

Theo phương án thứ nhất, sáng chế đề cập đến vật liệu hấp thụ và lưu trữ nhiệt từ năng lượng mặt trời bao gồm:

(i) pha phân tán chứa graphit với lượng nằm trong khoảng từ 5 đến 50% khối lượng và ống nano cacbon (CNT) với lượng nằm trong khoảng từ 1 đến 10% khối lượng; và

(ii) pha nền là xốp polyuretan (PU) với lượng còn lại để đủ 100% khối lượng, trong đó:

- pha phân tán được phân tán đều vào trong pha nền trong quá trình sản xuất pha nền từ tiền chất polyol và xyanat, và
- cỡ hạt của graphit không lớn hơn 1micron.

Pha nền PU đóng vai trò quan trọng trong giải pháp này do nó có đặc tính cơ lý tốt, giúp kéo dài thời gian sử dụng và đặc biệt, nó có cấu trúc bọt xốp, chứa nhiều khoang khí kín. Các khoang kín khí này sẽ là các khoang trữ nhiệt để giúp vật liệu theo sáng chế thực hiện chức năng lưu trữ và tỏa nhiệt.

Pha nền PU có thể là nền PU bất kỳ đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật. Về cơ bản, nó bao gồm sản phẩm phản ứng của các polyol và các isoxyanat. Ngoài các thành phần chính này, pha nền PU còn bao gồm các chất bổ trợ cần thiết, thường dùng, chẳng hạn như: chất xúc tác để tăng tốc và điều chỉnh thời gian phản ứng, chất tạo bọt để tăng khả năng tạo bọt khí, tăng độ xốp của pha nền, chất hoạt động bề mặt để tăng độ phân tán đồng đều của các khoang bọt khí trong nền, hỗ trợ phân tán đồng đều các pha phân tán (graphit, CNT và các thành phần tùy ý khác) trong pha nền.

Theo một phương án ưu tiên, tốt hơn nếu pha nền PU được tạo ra bằng cách cho thực hiện phản ứng của các chất: metyl diphenyl diisocyanat (MDI), polypropylen glycol (PPG), chất xúc tác izo octaoat thiếc với lượng không lớn hơn 0,5% khối lượng, chất hoạt động bề mặt polydimetylsilicon với lượng không lớn hơn 1% khối lượng, chất tạo xốp với lượng không lớn hơn 10% khối lượng. Tốt hơn nữa nếu chất tạo xốp là loại HFC 365 mfc có bán sẵn trên thị trường. Do bản thân glycol háo nước nên thường sử dụng xyanat với lượng dư, ít nhất dư 10% đến 15%mol, tính theo đương lượng lý thuyết.

Graphit thích hợp dùng trong sáng chế này là graphit có cỡ hạt không lớn hơn 1micron. Nếu cỡ hạt lớn hơn 1micron thì sẽ làm giảm độ bền cơ học của nền, giảm diện tích bề mặt tiếp xúc giữa hạt graphit với pha nền, làm giảm hiệu quả hấp thụ nhiệt năng, truyền nhiệt vào các khoang kín khí. Giới hạn dưới của cỡ hạt không nhỏ hơn vài chục nm, chẳng hạn như không nhỏ hơn 50nm, tốt hơn không nhỏ hơn 100nm, tốt hơn nữa không nên nhỏ hơn 200nm. Cỡ hạt nhỏ sẽ đòi hỏi chi phí sản xuất graphit lớn, và tăng khả năng kết tụ các đám hạt graphit. Điều này cũng làm giảm độ bền cơ học của vật liệu và giảm khả năng hấp thụ nhiệt. Vì vậy, giá trị tối ưu là 200nm để cân bằng giữa diện tích bề mặt của hạt graphit và chi phí sản xuất graphit.

Lượng graphit trong vật liệu theo sáng chế nằm trong khoảng từ 5 đến 50% khối lượng. Lượng nhỏ hơn 5% không đáp ứng được độ đen và khả năng hấp thụ nhiệt của vật liệu, lượng lớn hơn 50% không được ưu tiên do không phân tán tốt trong pha nền, nên lại làm giảm khả năng hấp thụ nhiệt, không còn

khả năng lưu trữ nhiệt. Lượng graphit có thể thay đổi theo từng yêu cầu về độ cứng của vật liệu, theo từng ứng dụng cụ thể. Tốt hơn nếu lượng graphit nằm trong khoảng từ 20 đến 40% khối lượng, xét trên sự cân bằng về độ cứng và khả năng hấp thụ nhiệt.

Ngoài ra, do cấu trúc dạng các lớp xếp chồng của mình, graphit cũng tự tạo ra các khoang chứa nhiệt và tăng khả năng tiếp xúc với pha nền. Điều này giúp nhiệt được truyền đồng đều trong toàn khối vật liệu. Chính vì vậy, các vật liệu tương tự như than đen, mặc dù có khả năng hấp thụ nhiệt trên lý thuyết do cùng có nguồn gốc là cacbon nhưng không được sử dụng, mặc dù có giá rẻ hơn graphit.

Theo một phương án khác, trong trường hợp cần tăng cường khả năng hấp thụ nhiệt và lưu trữ nhiệt, có thể bổ sung dưới 5% graphen, là vật liệu tương tự graphit nhưng có cấu trúc chỉ có khoảng vài chục lớp tinh thể cacbon. Lượng graphen không thể bổ sung lớn hơn, xét trên khía cạnh về chi phí sản xuất.

CNT thích hợp sử dụng trong sáng chế này là loại bất kỳ có bán sẵn trên thị trường, tốt hơn là loại CNT đa vách do có chi phí rẻ hơn CNT đơn vách. Tốt hơn nữa nếu CNT có đường kính sợi khoảng 30 đến 40nm để tăng khả năng hấp thụ và truyền nhiệt. Độ dài sợi không bị giới hạn, nhưng thường từ vài chục micron đến 100nm. Lượng CNT nằm trong khoảng từ 1 đến 10% khối lượng của vật liệu. Nếu lượng CNT lớn hơn 10% thì cấu trúc xốp của PU trở nên giòn hơn, có khả năng sập cấu trúc khi lượng này tăng quá lớn. Nếu lượng nhỏ hơn 1% thì không có tác dụng tăng khả năng tỏa nhiệt từ các khoang kín khí và các vùng sâu trong lõi vật liệu ra ngoài môi trường.

Phương pháp sản xuất vật liệu

Đầu tiên, quá trình bảo quản polyol và isoxyanat không được tiếp xúc với hơi ẩm, để không ảnh hưởng tới chất lượng sản phẩm. Trước khi sử dụng, graphit và CNT được sấy khô trong 80°C trong 4 giờ.

Đầu tiên rót dung môi glycol vào bình phản ứng có khuấy cơ học ở nhiệt độ phòng. Sau đó bổ sung lần lượt lượng thích hợp các chất tạo xốp, chất xúc tác izo octaoat thiếc, chất hoạt động bề mặt polydimetylsilicon. Hỗn hợp graphit và

CNT đã sấy khô được bổ sung và duy trì khuấy cơ học mạnh để đảm bảo khả năng phân tán đều của chất độn và phụ gia.

Sau đó, cho dung dịch isoxyanat rót vào hỗn hợp trên, lượng isoxyanat đưa vào đảm bảo tỷ lệ hàm lượng nhóm NCO trong isoxsyanat và nhóm OH trong polyol đủ dư một lượng nhỏ để thực hiện hết phản ứng, không còn dư polyol. Tiếp tục khuấy đều trong 40 giây rồi sau đó chuyển sang khuôn, mục đích của quá trình này làm cho tránh hiện tượng trương nở xốp ngay trong bình phản ứng.

Hỗn hợp thu được ở trên đổ nhanh vào khuôn, sau đó đóng khuôn để ổn định trong thời gian là 5 phút, thu được vật liệu xốp PU hấp thụ và lưu trữ nhiệt từ năng lượng mặt trời.

Vật liệu này thích hợp dùng trong các máy sấy nhiệt, chẳng hạn sấy nông sản hoặc thay thế các nguồn nhiệt khác.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Dưới đây, sáng chế sẽ được mô tả chi tiết trên cơ sở các ví dụ thực hiện. Tuy nhiên, các ví dụ này chỉ nhằm mục đích minh họa mà không làm giới hạn phạm vi của sáng chế này.

Ví dụ 1: Chế tạo tấm xốp hấp thụ và lưu trữ năng lượng mặt trời có kích thước 500 x 500 x 25 mm hàm lượng graphit là 25% và CNT là 3%kl.

Để chế tạo tấm xốp hấp thụ năng lượng mặt trời có kích thước 500 x 500 x 25 mm, Quy trình này được thực hiện như sau:

Cân 250 g PPG cho vào thùng phản ứng inox có sử dụng khuấy cơ học có tốc độ 1500 vòng/phút tại nhiệt độ phòng. Sau đó bổ sung lần lượt 25g chất tạo xốp HFC 365 mfc, 1g xúc tác izo octaoat thiếc KOSMOS 29, 2g chất hoạt động bề mặt polydimetylsilicon. Sau đó bổ sung thêm hỗn hợp graphen và CNT đã sấy khô ở 80°C trong 4 giờ, lần lượt chiếm khối lượng là 62,5 g và 7,5g và duy trì khuấy cơ học mạnh để đảm bảo khả năng phân tán đều của chất độn và phụ gia.

Sau đó cho 265 g MDI vào trong hỗn hợp trên, hàm lượng MDI đưa vào để đảm bảo sao cho tỷ lệ hàm lượng nhóm NCO trong MDI và nhóm OH trong PPG = 1,15/1. Khuấy đều trong 40 giây rồi sau đó chuyển sang khuôn, mục đích của quá trình này làm cho tránh hiện tượng trương nở xốp ngay.

Khuôn có kích thước là 500 x 500 x 25 mm được phủ chất chống dính, sau khi chuẩn bị xong thì đổ hỗn hợp thu được ở trên vào khuôn. Sau đó, đóng khuôn để ổn định trong thời gian là 5 phút. Cuối cùng, mở khuôn để thu được tấm vật liệu theo sáng chế. Một số đặc trưng của vật liệu này được nêu trong Bảng 1 và 2 dưới đây.

Bảng 1: Đặc trưng một số tính chất của tấm xốp PU hấp thụ nhiệt được chế tạo theo Ví dụ 1

STT	Tên các chỉ tiêu	Giá trị đạt được
1	Độ bền kéo đứt, KPa	238
2	Độ bền nén, KPa	121
3	Độ xốp, %	89,6
4	Tỷ lệ lỗ xốp đóng, %	5,4
5	Kích thước lỗ xốp, μm	171

Bảng 2: Khả năng hấp thụ nhiệt của tấm xốp PU hấp thụ nhiệt được chế tạo theo Ví dụ 1

Thời gian chiếu sáng [phút]	10	20	30	40	50	60
Nhiệt độ môi trường [$^{\circ}\text{C}$]	28,1	28,3	28,5	28,4	28,5	28,3
Nhiệt độ mặt trên vật liệu [$^{\circ}\text{C}$]	43,5	51,2	54,5	55,2	55,6	55,8

Sau khi ngừng chiếu sáng, nhiệt độ của vật liệu nêu trên giảm dần theo thời gian, nhưng quá trình tỏa nhiệt kéo dài ít nhất 1 giờ.

Hiệu quả đạt được của sáng chế

Vật liệu theo sáng chế có độ bền cơ lý cao, có khả năng bền thời tiết, bền nhiệt, tốt hơn so với PU thông thường do vậy có tuổi thọ cao hơn.

Về mặt môi trường, vật liệu được chế tạo theo phương pháp đồ khuôn không có chất độc hại thải ra ngoài môi trường nên không tác động về mặt môi trường. Mặt khác, chế tạo thành công tấm hấp thụ năng lượng mặt trời góp phần thay thế việc sử dụng các nguồn nguyên liệu hóa thạch để cung cấp nhiệt, không phát thải khí, thân thiện môi trường. Nhờ đó nâng cao ý thức bảo vệ môi trường tốt hơn.

Về mặt kinh tế, vật liệu theo sáng chế có thể sử dụng trong các thiết bị lò sấy, cung cấp nguồn nhiệt thay thế một phần cho các nguồn cấp nhiệt khác. Do vậy sản phẩm có tính kinh tế tốt hơn, nhờ tuổi thọ vật liệu cao, không mất phí bảo trì, bảo dưỡng tái sử dụng nhiều lần

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Vật liệu hấp thụ và lưu trữ nhiệt từ năng lượng mặt trời bao gồm:

(i) pha phân tán chứa graphit với lượng nằm trong khoảng từ 5 đến 50% khối lượng và ống nano cacbon (CNT) với lượng nằm trong khoảng từ 1 đến 10% khối lượng; và

(ii) pha nền là xốp polyuretan (PU) với lượng còn lại để đủ 100% khối lượng, trong đó:

- pha phân tán được phân tán đều vào trong pha nền trong quá trình sản xuất pha nền từ tiền chất polyol và xyanat, và

- cỡ hạt của graphit không lớn hơn 1micron.

2. Vật liệu theo điểm 1, trong đó lượng graphit nằm trong khoảng từ 20 đến 40% trọng lượng;

3. Vật liệu theo điểm 1 hoặc 2, trong đó pha nền là xốp polyuretan được tạo ra bằng cách thực hiện phản ứng giữa tiền chất polyol là polypropylen glycol và tiền chất xyanat là metyl diphenyl diisoxyanat.

4. Vật liệu theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó pha nền còn chứa thêm chất xúc tác để tăng tốc độ phản ứng tạo ra pha nền, chất hoạt động bề mặt và chất tạo xốp để tăng khả năng tạo bọt xốp và phân tán đều bọt xốp trong pha nền.