



Ricerca di Sistema elettrico

Individuazione e caratterizzazione di miscele di materiali a cambiamento di fase e nanoparticelle da impiegare come sistemi alternativi di accumulo termico

*A. Miliozzi, E. Veca, S. Sau, R. Grena, M. Celino,
M. Falconieri, F. Rondino*

INDIVIDUAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DI MISCELE DI MATERIALI A CAMBIAMENTO DI FASE E
NANOPARTICELLE DA IMPIEGARE COME SISTEMI ALTERNATIVI DI ACCUMULO TERMICO

A. Miliozzi, E. Veca, S. Sau, R. Grena, M. Celino, M. Falconieri, F. Rondino (ENEA)

Settembre 2013

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2012

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: energia elettrica da fonte solare

Obiettivo: Studio di configurazioni impiantistiche alternative

Responsabile del Progetto: Domenico Mazzei, ENEA

Indice

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| SOMMARIO..... | 4 |
| 1 INTRODUZIONE..... | 5 |
| 2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI | 6 |
| 2.1 SELEZIONE E CARATTERIZZAZIONE DEI PCM DI BASE | 6 |
| 2.1.1 <i>Introduzione</i> | 6 |
| 2.1.2 <i>Concetti di accumulo termico</i> | 8 |
| 2.1.3 <i>I mezzi di accumulo a cambiamento di fase</i> | 9 |
| 2.1.4 <i>Classificazione dei PCM</i> | 11 |
| 2.1.5 <i>I PCM a media e alta temperatura</i> | 12 |
| 2.1.6 <i>Caratterizzazione dei PCM</i> | 18 |
| 2.1.6.1 <i>Caratterizzazione del sale $\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-KNO}_3$</i> | 19 |
| 2.1.6.2 <i>Caratterizzazione del sale $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$</i> | 21 |
| 2.2 SELEZIONE E CARATTERIZZAZIONE DELLE NANOPARTICELLE DA MISCELARE CON I PCM DI BASE | 23 |
| 2.2.1 <i>Introduzione</i> | 23 |
| 2.2.2 <i>Definizione e classificazione delle nanoparticelle</i> | 26 |
| 2.2.3 <i>Proprietà</i> | 27 |
| 2.2.4 <i>Caratterizzazione</i> | 28 |
| 2.2.5 <i>Selezione delle nanoparticelle</i> | 29 |
| 2.3 SVILUPPO E CARATTERIZZAZIONE DEI NANOPCM | 30 |
| 2.3.1 <i>Introduzione</i> | 30 |
| 2.3.2 <i>Definizione delle miscele PCM-nanoparticelle da realizzare</i> | 30 |
| 2.3.3 <i>I nanoPCM a base di $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$</i> | 30 |
| 2.3.3.1 <i>Metodo e protocollo di miscelamento</i> | 30 |
| 2.3.3.2 <i>Misura della capacità termica</i> | 30 |
| 2.4 STUDIO TEORICO DELLE PROPRIETÀ DI SALI FUSI CON TECNICHE DI DINAMICA MOLECOLARE..... | 34 |
| 2.4.1 <i>Dinamica molecolare</i> | 34 |
| 2.4.1.1 <i>Dinamica molecolare empirica</i> | 34 |
| 2.4.1.2 <i>Dinamica molecolare ab-initio (Born-Oppenheimer)</i> | 35 |
| 2.4.1.3 <i>Dinamica molecolare ab-initio (Car-Parrinello)</i> | 35 |
| 2.4.2 <i>Teoria del funzionale densità</i> | 35 |
| 2.4.3 <i>Informazioni ottenibili dalla dinamica molecolare</i> | 36 |
| 2.4.4 <i>Strumenti di calcolo</i> | 36 |
| 2.4.5 <i>Attività</i> | 37 |
| 2.4.6 <i>Calcoli preliminari sui sali: struttura del cristallo</i> | 37 |
| 2.4.7 <i>Impostazione delle condizioni iniziali per il sale liquido</i> | 38 |
| 2.4.8 <i>Rilassamento del sale liquido</i> | 39 |
| 2.4.9 <i>Sale liquido termostato</i> | 40 |
| 2.4.10 <i>Tempi di calcolo</i> | 40 |
| 2.4.11 <i>Prospettive</i> | 41 |
| 3 ANALISI ECONOMICA PRELIMINARE | 42 |
| 4 DISCUSSIONE E CONCLUSIONI | 43 |
| 5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI | 44 |
| 6 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI..... | 47 |

Sommario

Nell'ambito dei sistemi di produzione di energia elettrica da fonte rinnovabile, il solare termodinamico può dare, in una prospettiva di medio termine, un contributo significativo allo sviluppo di un sistema di produzione dell'energia elettrica sostenibile, sia attraverso l'impiego di impianti di diversa taglia nel sistema elettrico nazionale. L'attività di ricerca sul solare termodinamico si pone come obiettivo primario la riduzione i costi, rendendo gli impianti CSP, sia di grande che di piccola taglia, sempre più competitivi rispetto quelli tradizionali a combustibili fossili. In questa ottica, un ruolo determinante lo gioca la presenza di un sistema di accumulo con una elevata densità di energia termica ed alta efficienza di scambio termico. Una soluzione che presenta buone prospettive in termini di riduzione dei costi è quella basata su sistemi di accumulo a calore latente utilizzando materiali a cambiamento di fase (PCM). Questa soluzione, a basso costo ed alta densità di energia, è però condizionata dalla ridotta capacità di trasporto del calore (diffusività termica) di questi materiali. Sulla base di recenti studi, miscele di PCM ed opportune nanoparticelle, detti nanoPCM, sembrano essere in grado di incrementare sia la capacità termica che la diffusività del mezzo di accumulo. Nel presente lavoro, si è iniziato ad analizzare questa possibilità facendo particolare riferimento ai PCM che presentano temperature di fusione comprese tra i 120°C ed i 600°C. In particolare, dopo una estesa analisi bibliografica, si sono selezionati e caratterizzati tre materiali di riferimento a cambiamento di fase con temperature di fusione medio-basse, medie ed alte: $\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-KNO}_3$ (120°C) , $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ (222°C) e $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ (496°C). Analogamente, si è proceduto nella individuazione delle nanoparticelle da miscelare ai PCM di base. Quelle individuate sono state: la SiO_2 e la TiO_2 . Con tali nanoparticelle sono stati prodotti e caratterizzati due nanoPCM aventi come PCM di base il nitrato di sodio e potassio. Inoltre, si è effettuato lo studio, con tecniche di dinamica molecolare, delle proprietà di miscele di sali fusi a diverse temperature e composizioni e della loro temperatura di fusione. Il metodo, se efficace, fornirebbe un modo per prevedere teoricamente le proprietà di nuove miscele e avere indicazioni su quali possibili nuovi composti è opportuno sperimentare. I risultati della caratterizzazione effettuata hanno comunque evidenziato l'influenza delle nanoparticelle sul PCM di base, che si esplica in un significativo incremento delle caratteristiche termiche del mezzo di accumulo ed in particolare della sua capacità termica. Tale incremento è di fondamentale importanza per poter realizzare un sistema di accumulo innovativo ed a basso costo.

1 Introduzione

Nell'ambito dei sistemi di produzione di energia elettrica da fonte rinnovabile, il solare termodinamico può dare, in una prospettiva di medio termine, un contributo significativo allo sviluppo di un sistema di produzione dell'energia elettrica sostenibile, sia attraverso l'impiego di impianti di diversa taglia nel sistema elettrico nazionale, sia per gli sviluppi previsti per questa tipologia di impianti in aree più favorevoli dal punto di vista della radiazione solare diretta, come il Nord Africa, con trasmissione in Europa dell'energia elettrica prodotta.

Gli impianti solari termodinamici o CSP (Concentrated Solar Power) sfruttano l'energia solare come unica o principale fonte di calore per la produzione di energia elettrica. Essi utilizzano opportuni sistemi ottici (concentratori) per raccogliere e concentrare la radiazione solare diretta e inviarla su un ricevitore, dove viene assorbita e trasformata in calore ad alta temperatura, che, trasferito ad un fluido termovettore, può essere impiegato in un ciclo termico per la produzione di energia elettrica o come calore di processo in vari impianti industriali.

L'attività di ricerca sul solare termodinamico si pone come obiettivo primario la riduzione i costi, rendendo gli impianti CSP, sia di grande che di piccola taglia, sempre più competitivi rispetto quelli tradizionali a combustibili fossili, e dovrà essere finalizzata non solo al miglioramento dell'efficienza dei principali componenti e sistemi, ma anche alla semplificazione impiantistica e delle procedure di gestione e manutenzione.

Negli attuali impianti solari è quasi sempre presente un sistema di accumulo termico che consente di migliorarne il funzionamento, aumentarne la capacità operativa e quindi ridurre il costo finale dell'energia prodotta. Sino ad oggi, il mezzo, migliore e meno costoso, per accumulare calore sensibile ad alta temperatura è stato individuato nei sali fusi. In genere tali mezzi di accumulo hanno una capacità termica piuttosto limitata e necessitano di grandi volumi. Le elevate dimensioni dei contenitori necessari ad ospitare i mezzi di accumulo e le elevate superfici di scambio degli stessi incrementano inevitabilmente sia il costo che le perdite del sistema.

Per ridurre il costo e le dimensioni del sistema sono state proposte diverse soluzioni, alternative all'accumulo a calore sensibile. Quelle che sembrano essere le più appetibili sono connesse all'uso di materiali solidi a basso costo, come ad esempio cementi speciali, materiali inerti, oppure sfruttando il calore latente (materiali a cambiamento di fase, PCM). Le principali problematiche connesse a queste soluzioni, e che sino ad oggi ne hanno ridotto le potenzialità, sono spesso correlate alla ridotta capacità di trasporto del calore (diffusività termica). La possibilità dell'uso di materiali a cambiamento di fase, miscelati con una opportuna quantità di nano particelle sembrerebbe, sulla base di alcuni recenti studi, poter incrementare sia la capacità termica del mezzo che la sua diffusività.

Scopo, allora, della Linea Progettuale 2 (Solare Termodinamico) del Progetto B.1.3 (Energia elettrica da fonte solare) è di studiare e sviluppare, nel triennio 2012-2014, nuovi sistemi di accumulo termico per impianti CSP di piccola e media taglia, ma estendibili a taglie maggiori, basati sull'utilizzo di mezzi a cambiamento di fase (sali fusi) miscelati con opportune nanoparticelle. Tali sistemi dovranno essere efficienti, compatti ed economici.

In questo documento, sono riportati i risultati relativi alla prima annualità (2012) della linea di ricerca descritta. In particolare, si sono sviluppati e caratterizzati nuovi mezzi di accumulo, da impiegare come sistemi alternativi di accumulo termico, costituiti da una miscela di PCM e nanoparticelle: sono stati individuati e caratterizzati sia i PCM che le nanoparticelle, compatibili con essi e potenzialmente in grado di incrementarne le caratteristiche di capacità e diffusività termiche, studiate le caratteristiche delle miscele e valutata l'influenza delle nanoparticelle sulle loro proprietà. Detta attività è stata svolta in stretta collaborazione con l'Università di Perugia e l'Università "La Sapienza" di Roma.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Selezione e caratterizzazione dei PCM di base

2.1.1 Introduzione

Al giorno d'oggi, la crescente domanda mondiale di energia¹ incrementa il consumo dei combustibili fossili e, di conseguenza, le emissioni di anidride carbonica. I combustibili fossili vengono utilizzati per la produzione di energia termica che viene sfruttata sia direttamente, per il riscaldamento e il raffreddamento o come calore per processi industriali, sia trasformata in energia elettrica. L'anidride carbonica prodotta dall'uomo è la principale responsabile dell'effetto serra, rendendolo il contributo più importante al cambiamento climatico.

A causa del tempo di ritardo tra le emissioni e i loro effetti, tutte le conseguenze dei cambiamenti climatici in corso devono ancora emergere portando, nei prossimi decenni, un crescente pericolo per la stabilità dell'economia mondiale e lo stile di vita della popolazione. Per limitare tali emissioni, è necessario utilizzare meglio l'energia termica prodotta aumentando l'efficienza energetica degli impianti (recupero di calore) e l'uso di fonti rinnovabili, compresa, prima tra queste, l'energia solare^{2,5}.

Uno dei fattori chiave per rendere le tecnologie basate sulle energie rinnovabili competitive con quelle tradizionali è, chiaramente, la riduzione del costo dell'energia. Le tecnologie che consentono l'accumulo dell'energia possono incrementare il valore di tutte le fonti energetiche rinnovabili e, di conseguenza, ridurre il costo.

In Tabella 1 è possibile avere una panoramica, non esaustiva, dei principali sistemi di accumulo termico.

| SISTEMI DI ACCUMULO DI ENERGIA | | | | |
|----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|
| ACCUMULO DI ENERGIA MECCANICA | ACCUMULO DI ENERGIA CHIMICA | ACCUMULO DI ENERGIA BIOLOGICA | ACCUMULO DI ENERGIA MAGNETICA | ACCUMULO DI ENERGIA TERMICA |
| <p><i>IDRAULICO</i></p> <p><i>AD ARIA COMPRESSA</i></p> <p><i>CON VOLANI</i></p> | <p><i>BATTERIE ELETTROCHIMICHE</i></p> <p><i>ACCUMULO MOLECOLARE ORGANICO</i></p> | | | <p><i>CALORE SENSIBILE</i></p> <p><i>CALORE LATENTE</i></p> <p><i>CALORE CHIMICO</i></p> |

Tabella 1 – Sistemi di accumulo di energia

Le tecnologie basate sull'energia solare concentrata (Concentrating Solar Power, **CSP**) hanno la possibilità di fornire energia elettrica per soddisfare i picchi di domanda attraverso l'impiego di un sistema accumulo ad energia termica (Thermal Energy Storage, **TES**).

Tale capacità incrementa il valore specifico dell'energia rinnovabile e minimizza le problematiche d'integrazione con la rete di distribuzione. Inoltre, la presenza del TES può ridurre il costo livellato dell'energia (Levelized Cost Of Energy - **LCOE**) a causa dell'incremento del fattore di utilizzo dell'impianto stesso.

In altre parole, la presenza del TES consente alle tecnologie CSP di svolgere un ruolo sempre più rilevante nella produzione di energia sostenibile. Le centrali CSP con il TES sono in grado di generare energia elettrica quando la luce solare non è disponibile come, ad esempio, durante i periodi di annuvolamenti temporanei, che altrimenti disturberebbero la produzione di elettricità e causerebbero variazioni incontrollate della potenza in uscita, e durante le ore serali, quando l'elettricità è pagata molto meglio.

Inoltre, il TES consente anche un uso più efficiente della turbina e degli altri componenti del blocco di generazione. Queste caratteristiche forniscono un incentivo economico per l'aggiunta di un TES, senza il quale, il CSP è una risorsa energetica a funzionamento intermittente, dipende dalla disponibilità di luce solare (Figura 1).

Schema di impianto (CSP)



Figura 1- Schema impianti CSP

I sistemi TES possono essere utilizzati in centrali di grandi dimensioni (ad alta temperatura >300°C) o, più estesamente, dedicati alla generazione distribuita, alla fornitura di calore per processi industriali e al condizionamento solare. In questi ultimi casi le temperature richieste vanno dai 100°C ai circa 300°C. I sistemi di accumulo a bassa temperatura sono basati quasi interamente sull'accumulo a calore sensibile utilizzando acqua liquida ma, per temperature superiori a 100°C (impianti CSP), l'uso di acqua con recipienti in pressione rendono questa tecnologia poco attraente.

In tal caso, potrebbe essere utilizzati altri mezzi liquidi di accumulo con temperature di evaporazione superiori, come olio o sale fuso, ma essi presentano altri inconvenienti, quali ad esempio la degradazione o l'alto punto di congelamento. Per ottenere una potenziale riduzione del LCOE è, allora, necessaria una tecnologia di accumulo efficiente con elevata durata e basso costo capitale iniziale.

Tra i vari metodi di accumulo di energia, i sistemi di accumulo a calore latente (Latent Heat Thermal Energy Storage, **LHTES**), con materiali a cambiamento di fase (Phase Change Materials, **PCM**) stanno guadagnando importanza in diversi settori quali i sistemi ad energia solare, il teleriscaldamento e i sistemi di condizionamento, gli edifici ad alta efficienza energetica, i sistemi di accumulo del fresco per centrali di condizionamento dell'aria e i sistemi di recupero del calore^{6'7'8'9}.

Ciò è dovuto, principalmente, alla loro elevata densità di energia di accumulo (vedi ad esempio la Tabella 2) e alla loro capacità di fornire calore a temperatura costante.

| PROPRIETÀ | ROCCIA | ACQUA | PCM ORGANICO | PCM INORGANICO |
|---------------------------------------|--------|-------|--------------|----------------|
| DENSITÀ, KG/M ³ | 2240 | 1000 | 800 | 1600 |
| CALORE SPECIFICO, KJ/KG | 1.0 | 4.2 | 2.0 | 2.0 |
| CALORE LATENTE, KJ/KG | - | - | 190 | 230 |
| CALORE LATENTE, KJ/M ³ | - | - | 152 | 368 |
| MASSA DI ACCUMULO KG/MJ | 67000 | 16000 | 5300 | 4350 |
| VOLUME DI ACCUMULO M ³ /MJ | 30 | 16 | 6.6 | 2.7 |
| MASSA DI ACCUMULO RELATIVA | 15 | 4 | 1.25 | 1.0 |
| VOLUME DI ACCUMULO RELATIVO | 11 | 6 | 2.5 | 1.0 |

Tabella 2 – Confronto tra differenti modi di accumulo del calore (3)

Sistemi LHTES possono aiutare a far coincidere l'offerta con la richiesta di energia. Ad esempio, in impianti centralizzati di condizionamento, questi possono essere utilizzati per livellare il carico effettivo dei sistemi elettrici. Ci sono molti sistemi LHTES utilizzati in applicazioni pratiche. La maggior parte dei sistemi sono composti da elementi PCM con forme simili a sfere, cilindri, piastre piane o anche capsule con forme irregolari. Al fine di sviluppare e progettare sistema LHTES un efficiente ed economico, molti ricercatori hanno studiato in passato numerosi problematiche attinenti l'accumulo e l'utilizzo di energia termica a calore latente. Poiché i PCM ad alto punto di fusione hanno **elevata densità di energia**, il loro uso può ridurre le dimensioni dell'accumulo termico e contenere i costi. La temperatura ottimale di input e output

del materiale di accumulo di energia è determinata dal punto di fusione del PCM, mentre la capacità termica del sistema TES è determinata dal calore latente e sensibile del PCM. La conoscenza delle proprietà termiche di un particolare PCM è importante per la sua selezione come materiale di accumulo termico. Per diminuire il costo, le tecnologie CSP si basano su diverse simulazioni per aumentare la capacità di stoccaggio di energia termica. Utilizzando i PCM in cascata, con punti di fusione equidistanti e con elevate proprietà termiche, il TES è significativamente migliorato¹⁰. Tuttavia, attualmente non vi sono abbastanza informazioni sulle proprietà termiche dei sistemi di sali fusi ad alta temperatura. La conoscenza accurata di calore di fusione, punto di fusione, conduttività termica, capacità termica delle due fasi, e corrosività del PCM sono essenziali per la progettazione di sistemi che impiegano TES a cambiamento di fase. I PCM, e più in generale i TES, si possono classificare secondo ben definiti **intervalli di temperatura**, cui corrispondono altrettanto ben definite applicazioni. Qui, di seguito, proviamo a darne una classificazione di riferimento che sarà utile nel proseguimento di questo studio (Tabella 3). Chiaramente, il riferimento preferenziale sarà quello compreso tra i 120 ed i 600 °C, intervallo nel quale risiedono le applicazioni di maggiore interesse commerciale.

| Intervallo di temperatura | Classificazione termica | Possibile applicazione |
|---------------------------|--------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <120°C | Bassa temperatura | Questo è il campo in genere riservato al solare termico senza concentrazione o con bassa concentrazione (pannelli piani). |
| 120-200°C | Medio-bassa temperatura | Questo intervallo di temperatura è spesso caratteristico di applicazioni per fornitura di calore di processo, generazione di potenza con cicli organici (ORC), climatizzazione ad alta efficienza, desalinizzazione. A queste temperature è possibile utilizzare come fluido termovettore anche acqua a bassa pressione. |
| 200-300°C | Media temperatura | Anche in questo caso si possono avere applicazioni in multi-generazione ma, chiaramente, i livelli di temperatura impongono l'utilizzo di oli diatermici e, nel contempo, permettono di avere generazione di potenza a rendimenti abbastanza elevati. |
| 300-400°C | Medio-alta temperatura | E' l'intervallo tipico della generazione di potenza con gli impianti solari parabolici lineari ad olio diatermico sino ad oggi realizzati. Le efficienze di conversione termo-elettrica sono elevate. |
| 400-600°C | Alta temperatura | In questo intervallo si ha ancora generazione di potenza con gli impianti solari parabolici lineari od a torre ma non può essere più utilizzato l'olio diatermico. In genere, il fluido termovettore sarà un sale fuso. In questo caso le efficienze di conversione termo-elettrica sono molto elevate. |
| >600°C | Altissima temperatura | Oltre questa temperatura si parla di applicazioni ad energia solare molto concentrata tipo dish o fornaci solari. Il fluido termovettore spesso è aria/gas. L'uso di PCM, in questo caso, è ancora possibile ma in condizioni limite. |

Tabella 3 – Intervalli di temperatura ed applicazioni per PCM

2.1.2 Concetti di accumulo termico

I concetti di accumulo ad alta temperatura per impianti solari di potenza possono essere classificati come sistemi attivi o passivi (Figura 2).

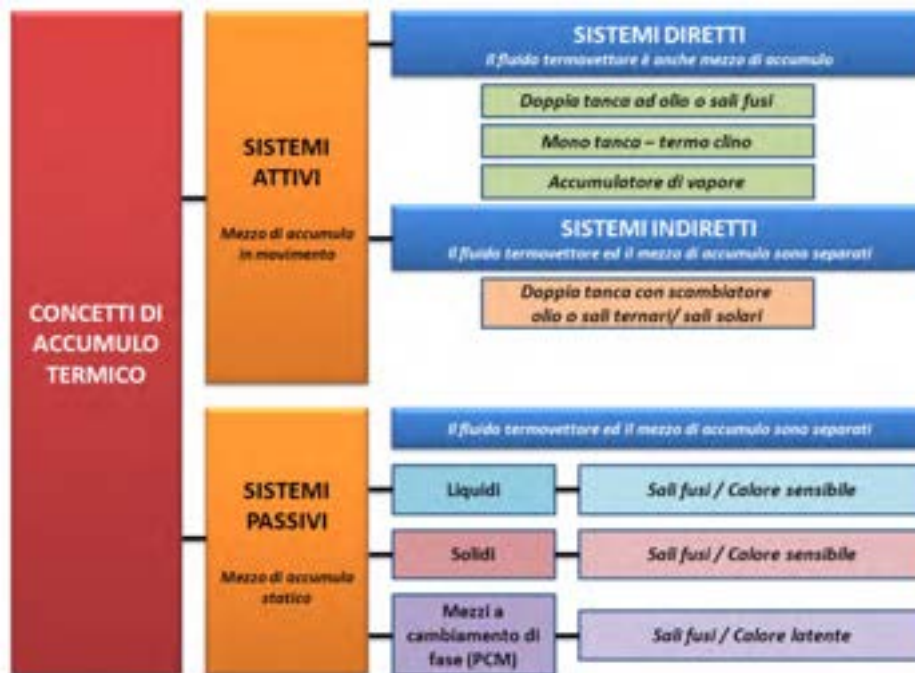


Figura 2- Concetti di accumulo termico

Un **sistema di accumulo attivo** è principalmente caratterizzato dal trasferimento di calore in convezione forzata al mezzo di accumulo. Il mezzo di accumulo stesso circola attraverso uno scambiatore di calore (questo scambiatore di calore può essere anche un ricevitore solare o un generatore di vapore). In genere, questo sistema utilizza uno o due serbatoi per contenere il mezzo di accumulo. I sistemi attivi sono suddivisi in sistemi **diretti e indiretti**. In un sistema diretto, il fluido termovettore serve anche come mezzo di accumulo, mentre in un sistema indiretto, un secondo mezzo è usato per immagazzinare il calore.

Sistemi di accumulo passivo sono generalmente sistemi d'accumulo a doppio mezzo: l'HTF passa attraverso l'accumulo solo per caricare e scaricare un materiale solido. Il mezzo di accumulo non circola ed in genere è composto da materiali solidi (cementi e materiali calcinabili, PCM). L'HTF trasporta l'energia ricevuta dalla sorgente di energia al mezzo d'accumulo durante la ricarica, e riceve energia dall'accumulo quando scarica (questi sistemi sono anche chiamati rigeneratori). Il principale svantaggio dei rigeneratori è che la temperatura dell'HTF diminuisce durante lo scarico del materiale di accumulo mentre questo si raffredda. Un problema in più è che il trasferimento di calore è piuttosto lento e, di solito, non c'è contatto diretto tra il materiale e l'HTF poiché il calore viene trasferito attraverso uno scambiatore di calore.

2.1.3 I mezzi di accumulo a cambiamento di fase

Al fine di ottenere la riduzione di costo richiesta, le tecnologie di accumulo di energia necessitano di materiali di accumulo efficienti aventi un'alta densità di energia.

I materiali per accumulo di calore sensibile e latente sono ampiamente utilizzati per immagazzinare energia termica. Mentre i sistemi di accumulo a **calore sensibile** sono più semplici, quelli a **calore latente** che utilizzano materiali a cambiamento di fase (PCM) sono utili per la loro maggiore densità di energia.

Infatti, i TES a calore latente utilizzando materiale a cambiamento di fase (PCM) sono in grado di caricare e scaricare una grande quantità di calore da una piccola massa a temperatura costante¹¹ durante una trasformazione di fase come fusione-solidificazione (Figura 3). Inoltre, da un punto di vista dell'efficienza energetica, i sistemi di accumulo a PCM hanno il vantaggio di operare con piccole differenze di temperatura tra carico e scarico.

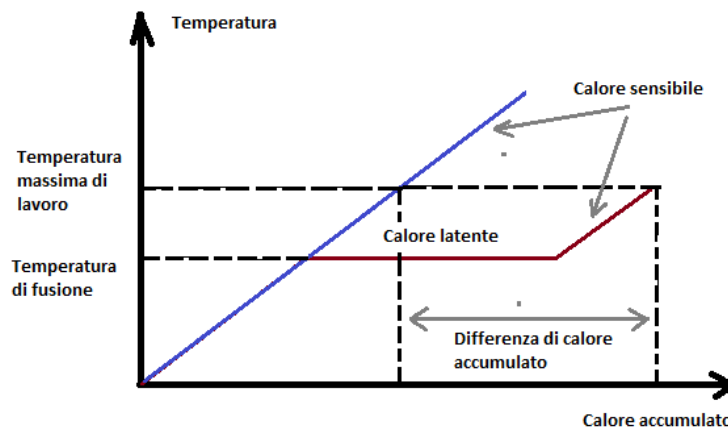


Figura 3- Differenze di energia cumulata tra calore sensibile e calore latente

La tecnologia dei PCM si basa sull'assorbimento/liberazione del calore latente durante una trasformazione fisica. A differenza delle trasformazioni vapore-liquido, le trasformazioni solido-liquido producono variazioni di entalpia di grandi dimensioni senza sostanziali variazioni di densità.

A causa di questo comportamento, i sali e le leghe metalliche sono buoni candidati come PCM. Idealmente, questi materiali devono avere uno specifico punto di fusione e un elevato calore di fusione e possedere caratteristiche favorevoli quali temperature di lavoro elevate (anche oltre i 500°C), bassa pressione di vapore, buone proprietà termiche e fisiche, bassa corrosività e tossicità e, naturalmente, basso costo.

Le proprietà termiche di miscele di sale sono molto sensibili alla composizione e forti discrepanze sono state trovate in letteratura per quanto riguarda i punti di fusione e le proprietà termiche associate ad una particolare composizione chimica. L'accurata identificazione del punto di fusione di una formulazione PCM e le sue proprietà termiche è fondamentale per far progredire le tecnologie TES.

L'identificazione dei candidati PCM può essere ottenuta utilizzando i diagrammi di fase in cui le reazioni eutettiche avvengono nel campo di temperature valutate^{12,13,14,15}. Una reazione eutettica avviene ad una temperatura costante ed invariante nella quale una fase liquida si trasforma in una differente fase solida durante il raffreddamento. La temperatura eutettica rappresenta la temperatura minima alla quale la fase liquida è stabile in quel particolare sistema. La composizione eutettica fonde a una sola temperatura costante, che è una caratteristica importante per realizzare una sequenza di PCM.

La Figura 4 mostra uno schema con le famiglie di materiali che possono essere utilizzati come materiali a cambiamento di fase in sistemi di accumulo di energia termica, evidenziando sia la loro temperatura di fusione che il relativo calore latente.

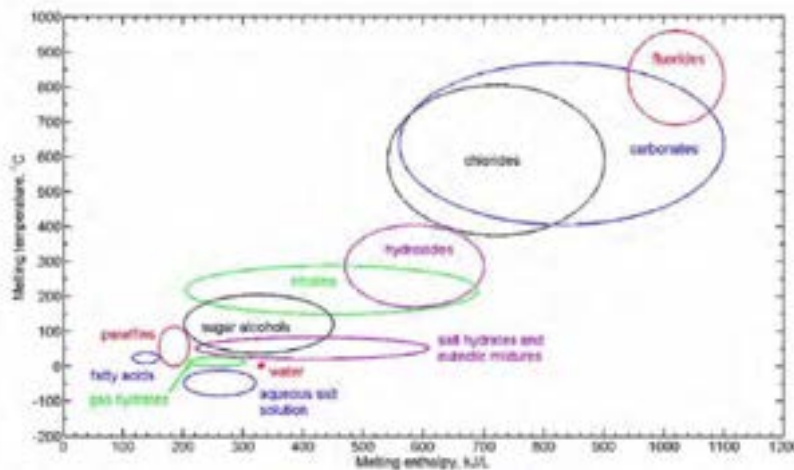


Figura 4- Calore latente e temperatura di fusione per differenti famiglie di materiali

I mezzi di accumulo termico a cambiamento di fase dovrebbero avere una temperatura di fusione compreso nell'intervallo operativo pratico, fondere in modo congruente con un minimo sottoraffreddamento ed essere chimicamente stabile, a basso costo, non tossico e non corrosivo.

I materiali che sono stati studiati nel corso degli ultimi 40 anni sono i sali idrati, cere di paraffina, acidi grassi e eutettici di composti organici e non organici.

Secondo le applicazioni, i PCM devono prima essere selezionati in base alla loro temperatura di fusione.

Tali materiali, oltre la già citata elevata capacità termica (calore latente), dovrebbero avere un'altra caratteristica fondamentale: una buona diffusività termica (o conducibilità termica).

Un'elevata capacità termica permette accumulare una quantità elevata di calore in un piccolo volume di materiale, consentendo la realizzazione di sistemi di accumulo termico compatti che hanno il vantaggio di limitare le perdite di energia (ridotte superfici esterne scambio) e, soprattutto, una ridurre i costi.

Invece, una buona diffusività termica (o conducibilità termica) è essenziale per consentire la un trasferimento di calore efficiente tra il fluido termovettore (HTF) e il mezzo di accumulo con un e utilizzo ottimale di questi ultimi.

I PCM mostrano, in generale, buoni valori di capacità termica, ma soffrono di una bassa conducibilità termica (diffusività) in fase solida, che è insufficiente per lo sviluppo di TES efficienti¹⁶.

La conducibilità termica del PCM influenza significativamente la densità di potenza e il progetto dei sistemi di scambio termico (tempo di carica e scarica). Il coefficiente di trasferimento di calore è dominato dalla conducibilità termica del PCM solido: la bassa con e questa è il collo di bottiglia per l'uso dei PCM (Figura 5).

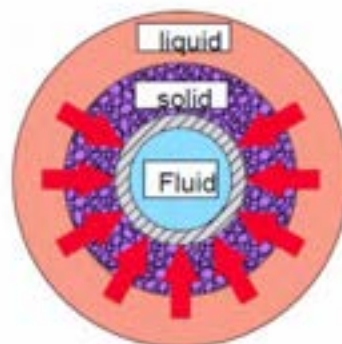


Figura 5- Schema di trasferimento di calore tra fluido e PCM

Per migliorare la bassa conducibilità termica del PCM puro, sono possibili due approcci: migliorare il trasferimento di calore utilizzando il trasferimento di massa, che si verifica in convezione (solo in fase liquida), e migliorare il trasferimento di calore attraverso l'aumento della conducibilità termica (questo può essere ottenuto aggiungendo oggetti con maggiore conducibilità termica ai PCM puri)¹⁷.

Per migliorare la conducibilità termica in sistemi di accumulo a PCM, una possibilità è l'uso di materiali compositi di accumulo a calore latente (**CLHSM**)¹⁸. In essi si può combinare la buona conducibilità termica di un materiale additivo e l'elevato calore latente dei PCM. Uno dei più comuni materiali aggiunti ai PCM è la grafite. I compositi PCM/grafite hanno una conducibilità termica, compresa tra 5 e 10 W/mK, mentre i PCM hanno una conducibilità termica di circa 0.2-0.8 W/mK. Questo valore dipende dalla quantità di grafite inserita sul PCM^{19,20}.

2.1.4 Classificazione dei PCM

Una sommaria classificazione dei PCM è data in Figura 6. Ci sono un gran numero di materiali (organici, inorganici e eutettici), che possono essere identificati come PCM dal punto di vista della temperatura di fusione e del calore latente di fusione. Tuttavia, fatta eccezione per il punto di fusione nel campo operativo, una larga maggioranza dei PCM non soddisfa i criteri richiesti ad un adeguato mezzo di accumulo, nel senso discusso nella sezione 2.1.3.



Figura 6- Classificazione dei mezzi di accumulo a calore latente

Dato che nessun materiale singolo può avere tutte le caratteristiche necessarie ad un mezzo ideale di accumulo termico, si dovranno utilizzare i materiali a disposizione e cercare di compensare le scarse proprietà fisiche attraverso la progettazione di un adeguato sistema di accumulo.

Ad esempio, per aumentare la conduttività termica del PCM possono essere utilizzate delle alette metalliche, il super-raffreddamento può essere soppresso introducendo un agente nucleante nel materiale di accumulo, e una fusione incongruente può essere inibita con l'uso di un PCM di adeguato spessore.

A causa del loro comportamento termico e chimico molto diverso, le proprietà di ciascun sottogruppo, che influenzano la progettazione dei sistemi di accumulo a calore latente utilizzando i PCM di tale sottogruppo, sono discusse in dettaglio di seguito.

2.1.5 I PCM a media e alta temperatura

L'obiettivo principale di questo paragrafo è quello di individuare una serie di mezzi di accumulo, ed in particolare di sali fusi, che possano essere proposti come PCM candidati per le applicazioni TES.

A tal fine si ritiene opportuno di far riferimento ad una classificazione basata sulle temperature caratteristiche di dette applicazioni (vedi Tabella 3), piuttosto che alla classificazione per tipologia riportata in Figura 6. Un esempio è quello riportato in Figura 7.

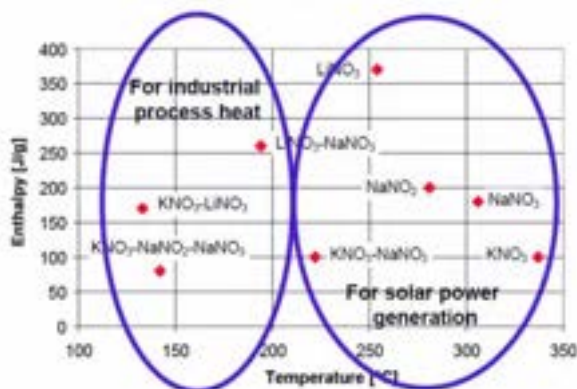


Figura 7- Selezione di materiali a cambiamento di fase

Dalla classificazione di Tabella 3, non prenderemo in considerazione sia le temperature inferiori ai 120°C, tipiche del solare termico senza o bassissima concentrazione, sia quelle superiori ai 600°C, caratteristiche di applicazioni ad elevata concentrazione (dish, torri, ...). Il altre parole faremo riferimento ad applicazioni solari termodinamiche utilizzando i collettori parabolici lineari e caratterizzate da temperature comprese tra i 120 ed i 600°C.

Su questa base, e facendo riferimento a quanto riportato in letteratura, è possibile stilare le liste riportate in Tabella 4, Tabella 5, Tabella 6 e Tabella 7, in cui sono evidenziate alcune delle principali caratteristiche dei PCM.

| Composizione | a - wt% b - mol% | T fus. | Calore latente |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|--------|-------------------|
| | | °C | J/g |
| LiNO ₃ (33)–67KNO ₃ | a | 133 | 170 |
| LiNO ₃ (31.7)–68.3KNO ₃ | a | 135 | 136 |
| LiNO ₃ (58.1)–41.9KCl | a | 166 | 272 |
| LiNO ₃ (57)–43NaNO ₃ | a | 193 | 248 |
| LiNO ₃ (49)–51NaNO ₃ | a | 194 | 265 |
| LiNO ₃ (55.4)–4.5NaNO ₃ –40.1KCl | a | 160 | 266 |
| KNO ₃ (53)–40NaNO ₂ –7NaNO ₃ | a | 142 | 80 |
| LiNO ₃ (47.9)–1.4LiCl–50.7NaNO ₃ | a | 180 | 265 |
| LiNO ₃ (45)–47NaNO ₃ –8Sr(NO ₃) ₂ | a | 200 | 199 |
| LiNO ₃ (29)–17NaNO ₃ –49.4KNO ₃ –4.6Sr(NO ₃) ₂ | a | 105 | 110 |
| NaOH(50)–50KOH | b | 170 | 207 |

Tabella 4 – Elenco di alcuni PCM con temperatura di fusione compresa tra 120 e 200°C

| Composizione | a - wt% b - mol% | T fus. | Calore latente |
|------------------------------------------|---------------------|--------|-------------------|
| | | °C | J/g |
| LiNO3 | - | 253 | 363 |
| LiNO3(87)-13NaCl | a | 208 | 369 |
| NaNO3(54)-46KNO3 | a | 222 | 117 |
| KNO3(54)-46NaNO3 | a | 222 | 100 |
| NaNO2(80)-20NaOH | b | 232 | 252 |
| NaNO2(27)-73NaOH | b | 237 | 294 |
| NaNO3(70)-30NaOH | b | 247 | 158 |
| NaNO3(72)-28NaOH | b | 247 | 237 |
| LiNO3(93.6)-6.4NaCl | a | 255 | 354 |
| LiNO3(97.4)-2.6Ba(NO3)2 | b | 253 | 368 |
| NaNO3(18.5)-81.5NaOH | b | 257 | 292 |
| NaNO2-NaOH | b | 265 | 313 |
| NaNO3(41)-59NaOH | b | 266 | 278 |
| Ca(NO3)2(40.85)-59.15LiCl | b | 270 | 167 |
| NaNO3-2NaOH | b | 270 | 295 |
| NaNO3-NaOH | b | 271 | 265 |
| NaNO3(18.3)-3.6NaCl-78.1NaOH | b | 242 | 242 |
| NaNO3(40.2)-4.2NaCl-55.6NaOH | b | 247 | 213 |
| NaNO3(86.3)-8.4NaCl-5.3Na2SO4 | b | 287 | 177 |
| LiOH(30)-70NaOH | b | 213 | 305 |
| NaOH(20)-80NaNO2 | b | 231 | 230 |
| NaOH(73)-27NaNO2 | b | 237 | 272 |
| NaOH(28)-72NaNO3 | b | 246 | 225 |
| NaOH(81.5)-18.5NaNO3 | b | 257 | 271 |
| LiOH(63)-37LiCl | b | 264 | 437 |
| NaOH(59)-41NaNO3 | b | 266 | 278 |
| NaOH(59)-41NaNO3 | b | 266 | 221 |
| LiOH(65.5)-34.5LiCl | b | 274 | 339 |
| NaOH(78.1)-3.6NaCl-18.3NaNO3 | b | 242 | 242 |
| NaOH(55.6)-4.2NaCl-40.2NaNO3 | b | 247 | 213 |
| LiOH(62)-36.5LiCl-1.5KCl | b | 282 | 300 |
| NaOH(78.1)-3.6NaCl-18.3NaNO3 | b | 242 | 242 |
| NaOH(55.6)-4.2NaCl-40.2NaNO3 | b | 247 | 213 |
| LiOH(62)-36.5LiCl-1.5KCl | b | 282 | 300 |
| NaOH(85.8)-7.8NaCl-6.4Na2CO3 | b | 282 | 316 |
| NaOH(88.3)-5.3NaCl-6.4Na2CO3 | b | 282 | 279 |
| NaOH(87.3)-6.1NaCl-6.6Na2CO3 | b | 291 | 283 |
| NaOH(85.8)-7.8NaCl-6.4Na2CO3 | b | 298 | 286 |
| Na2CO3(6.4)-85.8NaOH-7.8NaCl | a | 282 | 316 |
| NaF(5)-87NaNO3-8NaCl | b | 288 | 224 |
| LiCl(37)-63LiOH | a | 262 | 485 |
| LiCl(59.15)-40.85Ca(NO3)2 | b | 270 | 167 |
| NaCl(7.8)-6.4Na2CO3-85.5NaOH | a | 282 | 316 |
| NaCl(7.8)-85.8NaOH-6.4NaCO3 | b | 282 | 316 |
| NaCl(8)-5NaF-87NaNO3 | b | 288 | 224 |
| LiCl(28.7)-(44)CsCl-(13.9)KCl-(13.4)RbCl | b | 256 | 377 |

Tabella 5 – Elenco di alcuni PCM con temperatura di fusione compresa tra 200 e 300°C

| Composizione | a - wt% b - mol% | T fus. | Calore latente |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|--------|----------------|
| | | °C | J/g |
| NaNO ₃ | - | 307 | 183 |
| KNO ₃ | - | 337 | 100 |
| NaOH(77.2)-16.2NaCl-6.6Na ₂ CO ₃ | b | 318 | 290 |
| Li ₂ CO ₃ (31)-35K ₂ CO ₃ -Na ₂ CO ₃ | a | 397 | 275 |
| Li ₂ CO ₃ (32.1)-34.5K ₂ CO ₃ -33.4Na ₂ CO ₃ | a | 397 | 276 |
| Li ₂ CO ₃ (32)-35K ₂ CO ₃ -33Na ₂ CO ₃ | a | 397 | 276 |
| LiF(7.0)-41.5LiCl-16.4LiVO ₃ -35.1Li ₂ CrO ₄ | b | 340 | 177 |
| LiF(16.2)-42.0LiCl-17.4LiVO ₃ -11.6Li ₂ SO ₄ - 11.6Li ₂ MoO ₄ | b | 363 | 284 |
| LiF(36.1)-34NaF-18.5CaF ₂ -3.3BaF ₂ - 8.1BaMoO ₄ | b | 536 | 653 |
| LiCl(58)-42KCl | b | 348 | 170 |
| LiCl(54.2)-6.4BaCl ₂ -39.4KCl | b | 320 | 170 |
| KCl(28.7)-45MnCl ₂ -26.3NaCl | b | 350 | 215 |
| KCl(21.6)-45.4MgCl ₂ -33.0NaCl | b | 385 | 284 |
| MgCl ₂ (63)-22.3NaCl-14KCl | a | 385 | 461 |
| KCl(45.5)-34.5MnCl ₂ -20NaCl | b | 390 | 230 |
| KCl(20)-50MgCl ₂ -30NaCl | b | 396 | 291 |
| KCl(22)-51MgCl ₂ -27NaCl | b | 396 | 290 |
| KCl(37.7)-37.3MnCl ₂ -25NaCl | b | 400 | 235 |
| LiCl(41,5,0)-16.4LiVO ₃ -7.0LiF-11.6Li ₂ SO ₄ - 35.1Li ₂ CrO ₄ | b | 340 | 177 |
| LiCl(42.0)-17.4LiVO ₃ -17.4LiF-11.6Li ₂ SO ₄ - 11.6Li ₂ MO ₄ | b | 363 | 284 |

Tabella 6 – Elenco di alcuni PCM con temperatura di fusione compresa tra 300 e 400°C

| Composizione | a - wt% b - mol% | T fus. | Calore latente |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|--------|----------------|
| | | °C | J/g |
| NaCl(50)–50MgCl ₂ | a | 450 | 429 |
| Li ₂ CO ₃ (47)–53K ₂ CO ₃ | a | 488 | 342 |
| Li ₂ CO ₃ (46.6)–53.4K ₂ CO ₃ | a | 488 | 391 |
| Li ₂ CO ₃ (47)–53K ₂ CO ₃ | a | 491 | 321 |
| Na ₂ CO ₃ (56)–44Li ₂ CO ₃ | a | 496 | 368 |
| Li ₂ CO ₃ (28)–72K ₂ CO ₃ | a | 498 | 263 |
| Li ₂ CO ₃ (28.5)–71.5K ₂ CO ₃ | a | 498 | 316 |
| Li ₂ CO ₃ (44.3)–55.7Na ₂ CO ₃ | a | 498 | 393 |
| Li ₂ CO ₃ (35)–65K ₂ CO ₃ | a | 505 | 344 |
| K ₂ CO ₃ (62)–17NaF–21KCl | a | 520 | 274 |
| K ₂ CO ₃ (37)–40KCl–23KF | a | 528 | 283 |
| Li ₂ CO ₃ (20)–60Na ₂ CO ₃ –20K ₂ CO ₃ | a | 550 | 283 |
| Li ₂ CO ₃ (22)–16Na ₂ CO ₃ –62K ₂ CO ₃ | a | 580 | 288 |
| LiF(20)–80LiOH | b | 427 | 1163 |
| | a | 426 | 869 |
| LiF(80)–20LiOH | b | 430 | 528 |
| LiF(73.6)–26.4LiCl | b | 485 | 403 |
| KF(50)–50LiCl | b | 487 | 344 |
| LiF(33)–67KF | a | 493 | 458 |
| | a | 442 | 618 |
| NaF(20.1)–79.9ZrF ₄ | a | 510 | 255 |
| KF(40)–60KBr | b | 576 | 315 |
| LiF(29.2)–11.7NaF–59.1KF | a | 454 | 414 |
| LiF(46.5)–42KF–11.5NaF | b | 454 | 325 |
| Li(29)–12NaF–59KF | a | 463 | 442 |
| | a | 454 | 590 |
| LiF(18.0)–53.0LiVO ₃ –29.0Li ₂ MoO ₄ | b | 493 | 297 |
| NaF(17)–21KF–62K ₂ CO ₃ | a | 520 | 274 |
| KF(23)–40KCl–37K ₂ CO ₃ | a | 528 | 283 |
| LiF(16.2)–51.5LiCl–16.2Li ₂ SO ₄ –16.2Li ₂ MoO ₄ | b | 402 | 291 |
| LiF(17.6–17.7)–(33.2–33.8)KF–(40.0–40.4)KCO ₄ –(8.6–8.7)KCl | a | 424 | 410 |
| LiF(25.0)–43.8LiVO ₃ –14.8Li ₂ SO ₄ –16.5Li ₂ MoO ₄ | b | 428 | 260 |
| LiF(45.7)–1.8BaF ₂ –41.2KF–11.3NaF | b | 438 | 332 |
| LiF(42.5–45.5)–(41.0–43.0)KF–(10.7–11.5)NaF–(2.8–3.0)KCl | b | 444 | 687 |
| LiF(27.1)–11.9NaF–55.1KF–5.9MgF ₂ | a | 449 | 699 |
| LiF(25.67)–(36.45)NaF–(27.0)CaF ₂ –(10.63)MgF ₂ | a | 594 | 513 |

Continua

| | | | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|---|-----|-----|
| NaCl(56)–44MgCl ₂ | b | 430 | 320 |
| KCl(54)–46ZnCl ₂ | a | 432 | 218 |
| KCl(61)–39MgCl ₂ | a | 435 | 351 |
| NaCl(56.2)–43.8MgCl ₂ | b | 442 | 325 |
| KCl(36)–64MnCl ₂ | b | 448 | 236 |
| KCl(35)–65MnCl ₂ | b | 450 | 237 |
| NaCl(60)–40MgCl ₂ | b | 450 | 328 |
| NaCl(48)–52MgCl ₂ | a | 450 | 430 |
| KCl(36)–64MgCl ₂ | a | 470 | 388 |
| CaCl ₂ (52.3–55)–(45–47.2)NaCl | b | 495 | 236 |
| CaCl ₂ (52.8)–47.2NaCl | b | 500 | 239 |
| NaCl(33)–67CaCl ₂ | a | 500 | 281 |
| MgCl ₂ (37)–63SrCl ₂ | a | 535 | 239 |
| NaCl(952)–48NiCl ₂ | b | 573 | 558 |
| LiCl(94.5)–5.5MgF ₂ | b | 573 | 131 |
| LiCl(58.5)–23.6Li ₂ SO ₄ –17.9Li ₂ MoO ₄ | b | 445 | 327 |
| LiCl(49.0)–12.75Li ₂ SO ₄ –38.25LiVO ₃ | b | 449 | 450 |
| CaCl ₂ (50)–7.25KCl–42.75NaCl | b | 465 | 245 |
| LiCl(69.5)–26.5LiF–4MgF ₂ | b | 484 | 157 |
| CaCl ₂ (50)–1.5CaF ₂ –48.5NaF | b | 490 | 264 |
| KCl(25)–27CaCl ₂ –48MgCl ₂ | a | 487 | 342 |
| KCl(5)–29NaCl–66CaCl ₂ | a | 504 | 279 |
| KCl(13)–19NaCl–68SrCl ₂ | a | 504 | 223 |
| KCl(21)–17NaF–62K ₂ CO ₃ a | a | 520 | 274 |
| NaCl(5)–40NaBr–55Na ₂ MoO ₄ | b | 524 | 215 |
| KCl(40)–23KF–37K ₂ CO ₃ | a | 528 | 283 |
| KCl(28)–19NaCl–53BaCl ₂ | a | 542 | 221 |
| KCl(24)–47BaCl ₂ –29CaCl ₂ | a | 551 | 219 |
| LiCl(51.5)–16.2LiF–16.2Li ₂ SO ₄ –16.2Li ₂ MoO ₄ | b | 402 | 291 |
| CaCl ₂ (47.6)–8.1KCl–41.3NaCl–2.9NaF | b | 460 | 231 |
| CaCl ₂ (41.6)–2.2KCl–8.8MgCl ₂ –47.4NaCl | b | 460 | 245 |
| BaCl ₂ (8.7)–52.3KCl–18.2MgCl ₂ –20.7NaCl | b | 475 | 248 |
| BaCl ₂ (13.1)–16.9CaCl ₂ –47.3KCl–22.7NaCl | b | 478 | 208 |
| BaCl ₂ (9.3)–22.2CaCl ₂ –42.7KCl–25.8NaCl | b | 479 | 217 |

Tabella 7 – Elenco di alcuni PCM con temperatura di fusione compresa tra 400 e 600°C

I PCM candidati dovranno essere caratterizzati soprattutto dalla loro stabilità chimica con alcuni materiali di contenimento, dalle temperature di cambiamento di fase, dal calore latente e dalla diffusività termica. Sulla base di quanto sopra riportato si è deciso di approfondire l'analisi delle caratteristiche termofisiche e chimiche di quattro PCM, uno per ciascun intervallo di temperatura di riferimento. In particolare, si sono selezionati i seguenti PCM:

| Range Temperature | PCM Selezionato | T di fusione prevista |
|-------------------|------------------------------------------------------|-----------------------|
| Medio-bassa | $LiNO_3, NaNO_3, KNO_3$ (37.5-18-44.5 mol%) | 120°C |
| Media | $NaNO_3, KNO_3$ (54-46 wt%) (Solar Salts) | 222°C |
| Medio alta | KNO_3 | 337°C |
| Alta | $Li_2CO_3-Na_2CO_3$ (53.3-46.7 mol%) (44.3-55.7 wt%) | 496°C |
| | $Li_2CO_3-K_2CO_3$ (42.7-57.3 mol%) (28-72 wt%) | 498°C |
| | $Na_2CO_3-K_2CO_3$ (50-50 mol%) | 707°C |

Tabella 8 –Lista dei sali di base selezionati per la fase di caratterizzazione, [rif. carbonati http://www.crct.polymtl.ca/FACT/documentation/FTsalt/FTsalt_Figs.htm]

2.1.6 Caratterizzazione dei PCM

Lo sviluppo di sistemi di accumulo a calore latente, come indicato in Figura 8, passa attraverso due fasi distinte e ben definite:

- i) l'indagine sul materiale di accumulo da utilizzare e
- ii) lo sviluppo dello scambiatore di calore che utilizza detto materiale.

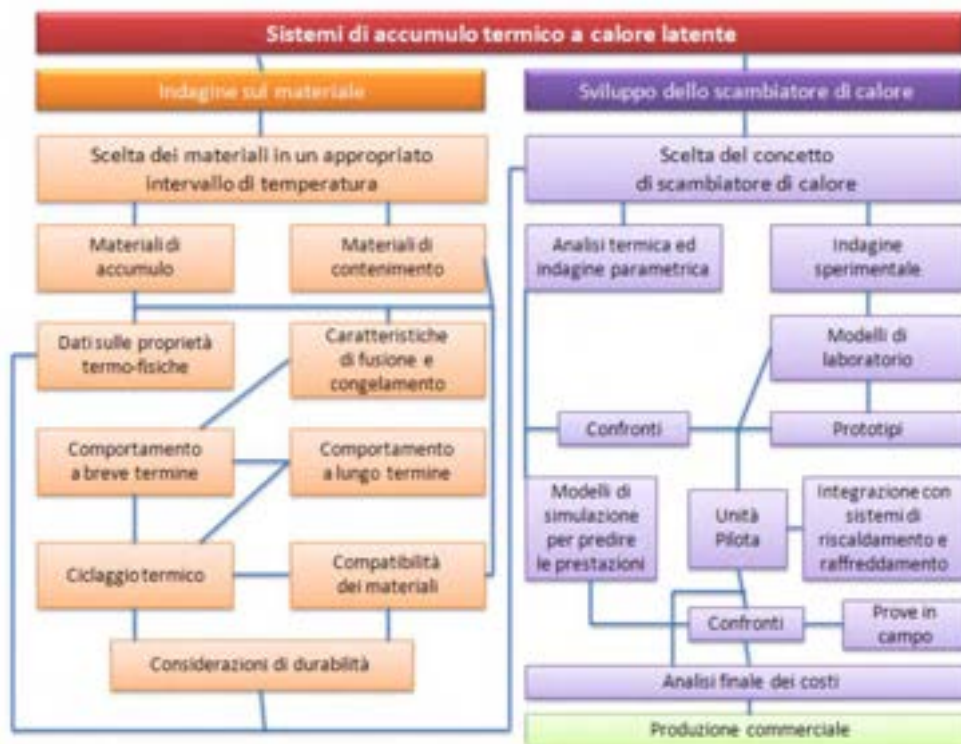


Figura 8- Schema di flusso rappresentante i vari passi che conducono allo sviluppo di un sistema di accumulo a calore latente

E' chiaro che la prima fase è quella fondamentale poiché condiziona significativamente la realizzazione dello scambiatore in funzione delle caratteristiche del mezzo di accumulo prescelto.

Le principali caratteristiche di un PCM che dovranno essere evidenziate sono:

- Le temperature di fusione/solidificazione;
- Il calore latente di fusione;
- La capacità termica del mezzo solido e del mezzo liquido;
- La conducibilità termica (o diffusività termica) del mezzo solido;
- La densità del mezzo solido e del mezzo liquido;
- La variazione volumetrica alla fusione;
- La stabilità chimica alla temperatura di lavoro;
- La corrosione rispetto i principali materiali di contenimento (acciaio, alluminio, ..)
- La pressione di vapore;
- Il grado di tossicità;
- Il costo.

Nei paragrafi seguenti verranno riportati i risultati della caratterizzazione dei sali di base riportati in Tabella 8 e relativi alle temperature medio-bassa ed alta.

La caratterizzazione di quelli relativi alle temperature media e medio-alta sarà effettuata presso l'Università di Perugia e riportata in uno specifico documento.

2.1.6.1 Caratterizzazione del sale $\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-KNO}_3$

Per questi PCM l'intervallo di riferimento della temperatura di fusione è medio-bassa (circa 120°C).

La composizione della miscela ternaria PCM è $45\text{KNO}_3/18\text{NaNO}_3/37\text{LiNO}_3$.

In Figura 9 è riportato il valor medio del calore specifico in funzione della temperatura relativo alla miscela ternaria, che è pari a $1.59 \text{ J/g} \cdot \text{K}$ nell'intervallo $250\text{-}400^\circ\text{C}$ nei limiti del 5% dell'errore sperimentale. E' verificata l'additività del calore specifico dei componenti puri rispetto alla miscela ternaria. Come riportato da Ichikawa et al. (Ichikawa K., Matsumoto T. - Heat capacities of lithium, sodium, potassium, rubidium, and caesium nitrates in the solid and liquid states - Bulletin of the Chemical Society of Japan (1983), 56) tutti i componenti puri presentano in forma liquida una capacità termica costante a 140 J/K mol , avendo la miscela un peso molecolare medio di 86.28 g/mol , si verifica che il cp misurato della miscela corrisponde nell'errore sperimentale a quello calcolato ($1.62 \text{ J/g} \cdot ^\circ\text{C}$).

In Figura 10 è riportato il punto di inizio fusione e solidificazione della miscela ternaria.

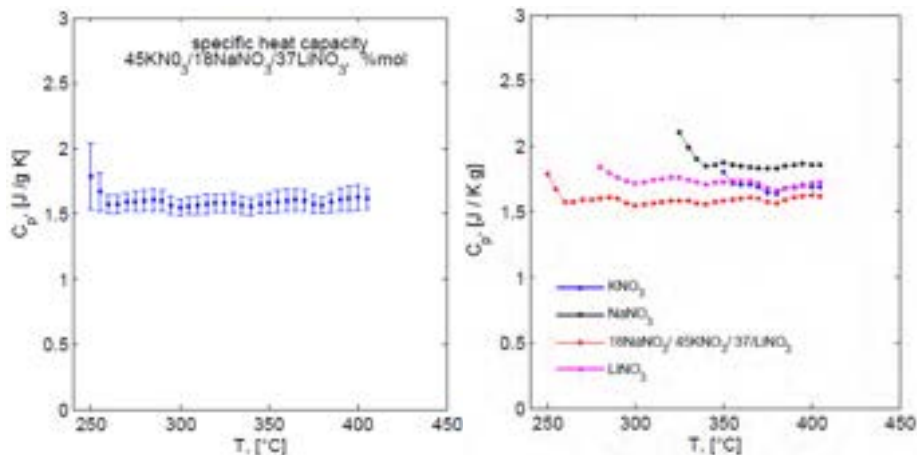


Figura 9- A destra è riportato il calore specifico medio della miscela ternaria nell'intervallo $250\text{-}400^\circ\text{C}$; a sinistra è riportato il calore specifico miscela e dei componenti puri.

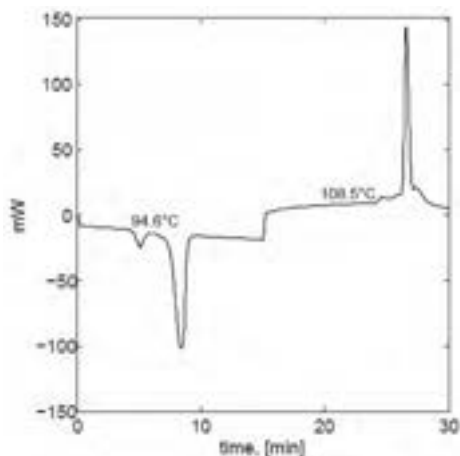


Figura 10- Punti di fusione e solidificazione della miscela ternaria con il litio.

La viscosità della miscela ternaria con il litio è stata misurata con l’utilizzo di un reometro, i dati sperimentali sono riportati in scala semilogaritmica in funzione della temperatura in Figura 11. Inoltre sono stati riportati i dati di viscosità della miscela binaria 64NaNO₃/36KNO₃ in moli. Sono stati inoltre valutati gli sforzi di taglio in funzione del gradiente di velocità delle due miscele di sali.

La dipendenza della viscosità con la temperatura è stata descritta con l’equazione di Vogel Fulcher Tamman Hesse (VHTF) , $\log_{10} \eta = A + B/(T-T_0)^{5.6}$, dove A, B, T₀ sono i parametri di best fit dei dati sperimentali. Per la miscela binaria: A=-0.57; B=495.53 e T₀=287.85; per la miscela ternaria A=-0.816; B=628.33 e T₀=254.

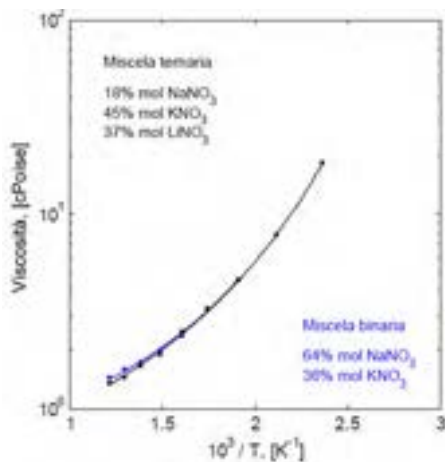


Figura 11- Viscosità in funzione della temperatura, la miscela binaria (linea blu) nell’intervallo 250-550°C, la miscela ternaria (linea nera) nell’intervallo 150-550°C.

La viscosità della miscela contenete litio è considerabilmente vicina a quella della miscela binaria, nell’intervallo 250-550°C. Per esempio a 250°C i valori di viscosità sono 4.59 cP e di 4.6 cP, rispettivamente. Entrambe le miscele analizzate presentano un comportamento newtoniano, vedi Figura 12.

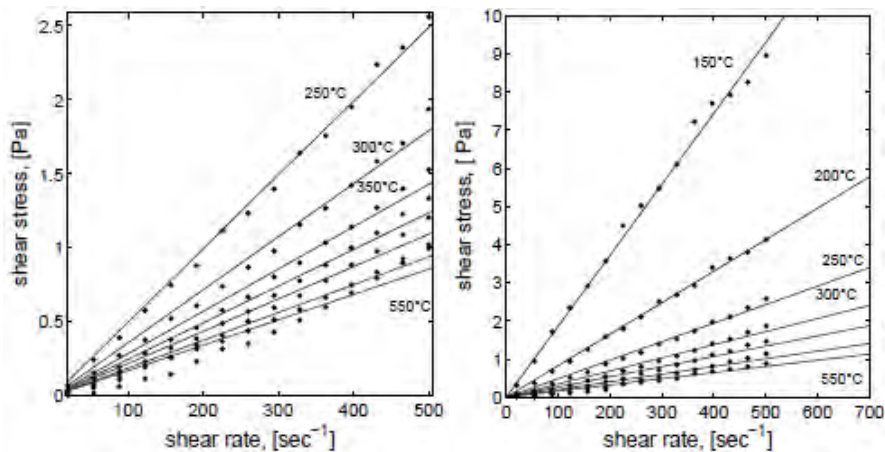


Figura 12- Sforzo di taglio vs. gradiente di velocità, a destra la miscela binaria nell'intervallo 250-550°C a sinistra la miscela ternaria con il litio nell'intervallo 150-550°C.

2.1.6.2 Caratterizzazione del sale Na₂CO₃-K₂CO₃

Le miscele PCM di carbonati (intervallo di riferimento: Temperatura Alta, 498-700°C) hanno la seguente composizione in moli 50% di Na₂CO₃ e 50% di K₂CO₃, la seconda contiene il 53 % di Li₂CO₃ ed il 47 % di Na₂CO₃. Queste miscele di carbonati hanno degli elevati punti di fusione, il calore specifico è stato misurato in un intervallo di temperatura in cui la miscela è ancora allo stato solido.

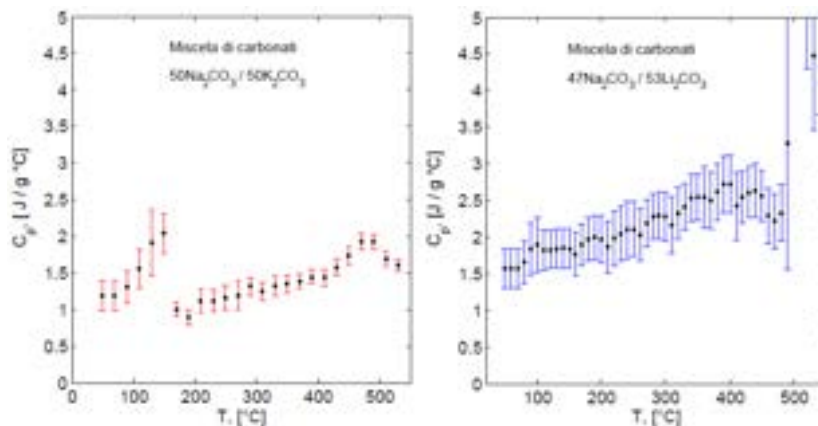


Figura 13- Calore specifico medio in funzione della temperatura, a destra della miscela 50/50 di Na₂CO₃-K₂CO₃, a sinistra della miscela 47/53 di Na₂CO₃-K₂CO₃, nell'intervallo 50-530°C .

Il calore specifico medio della miscela di carbonati al 50% in moli è pari a 1.42 J/g °C nel grafico di sinistra, ma con un errore relativo del 11% , a circa 150°C si osserva un processo endotermico dovuto alla perdita di circa il 3% di acqua contenuta nel campione. Nel grafico di destra è riportato il calore specifico medio della miscela di carbonati con il 53% di litio, ed è pari a 2.73 J/g °C , l'errore relativo è pari al 21%, a circa 500°C si osserva un assorbimento di calore attribuibile alla fusione della miscela.

Inoltre Sono stati stimati i punti di fusione e solidificazione delle miscele di sali carbonati.

Per quanto riguarda le miscele di carbonati, l'elevato punti di fusione rende la misura del calore specifico è più complessa a 700°C, per limiti operativi dello strumento.

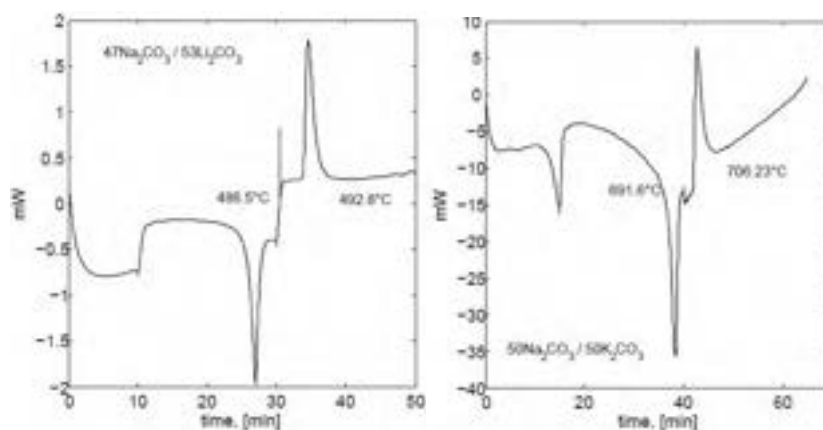


Figura 14- A destra punti di fusione della miscela della miscela 50/50 di Na₂CO₃-K₂CO₃, a sinistra punti di fusione della miscela 47/53 di Na₂CO₃-Li₂CO₃.

| Miscela | λ [J / g] | T fusione, [°C] | T solidif. [°C] |
|-----------------------------------------------------------------------|---------------------|-----------------|-----------------|
| 50 Na ₂ CO ₃ -50 K ₂ CO ₃ | 127.5 | 691.6 | 706.20 |
| 47Na ₂ CO ₃ -53Li ₂ CO ₃ | 126.8 | 486.5 | 492.80 |

Tabella 9 – Calore latente e temperature di fusione e solidificazione di due miscele di carbonati

2.2 Selezione e caratterizzazione delle nanoparticelle da miscelare con i PCM di base

2.2.1 Introduzione

In precedenza, si sono individuati e classificati una serie di materiali di accumulo a cambiamento di fase da poter utilizzare come mezzo di accumulo termico (Latent Heat Thermal Energy Storage – LHTES) in impianti la cui sorgente di calore è incostante, oppure l'energia termica prodotta deve essere utilizzata in periodi in cui la sorgente non è disponibile. Un esempio classico sono gli impianti solari a concentrazione (CSP).

Tra questi materiali ci sono diversi sali fusi (nitrati, carbonati, etc.) che sono termicamente stabili fino a temperature elevate (anche oltre i 600°C).

L'utilizzo dei sali fusi come materiale di accumulo nei TES promette diversi benefici:

- (1) la stabilità ad alta temperatura dei sali fusi può consentire ai CSP di operare a temperature più elevate. Questo può migliorare notevolmente il rendimento del ciclo termodinamico e, di conseguenza, il costo dell'energia elettrica prodotta da CSP può essere significativamente ridotta.
- (2) i sali fusi sono relativamente economici e abbondanti in natura rispetto ai tradizionali materiali organici per TES. Ciò può ridurre drasticamente il costo.
- (3) i sali fusi sono sicuri per l'ambiente e in grado di ridurre il potenziale costo ambientale (ad esempio, lo smaltimento del materiale).

Tuttavia, come già rilevato, i sali fusi hanno scarse proprietà termo fisiche come, ad esempio, la capacità termica specifica (inferiore al 2 kJ/kg°C) e la conducibilità (o diffusività) termica (inferiore a 1 W/m°C).

La possibilità di incrementare queste caratteristiche termo fisiche è fondamentale per ottimizzare le prestazioni ed i costi dei sistemi LHTES. In particolare, una maggiore capacità termica, sia in fase solida sia liquida, permetterebbe di incrementare la densità di energia cumulabile e, di conseguenza, ridurre i volumi e le quantità di materiali di accumulo e contenimento necessari. Inoltre, incrementare la diffusività termica condurrebbe al miglioramento dello scambio termico con una riduzione delle superfici di scambio impegnate e/o dei tempi di carico/scarico dell'energia termica. In entrambi i casi si avrebbe come effetto "desiderato" la riduzione dei costi del sistema di accumulo.

La problematica relativa al miglioramento dello scambio termico è stata affrontata già da molto tempo²¹ a causa del fatto che i fluidi termovettori tipicamente utilizzati (acqua, oli diatermici, ..) presentano anche loro delle caratteristiche di conducibilità termica non soddisfacenti.

Per poter migliorare tale proprietà, si pensò di aggiungere al fluido delle micro particelle solide in sospensione di materiale metallico od ossidi metallici. Ciò, in ragione del fatto che avendo tali materiali solidi delle conducibilità molto più elevate del fluido in cui erano dispersi, la loro miscela avrebbe prodotto un nuovo fluido con una conducibilità termica maggiorata.

A fronte di un evidente incremento di conducibilità, risultò però evidente che esistevano molti svantaggi quali, ad esempio: la corrosione/erosione delle tubazioni, l'eccessiva caduta di pressione (perdita di carico) con conseguente incremento dei costi di pompaggio, la difficoltà di mantenere le micro particelle in sospensione (scarsa stabilità).

Successivamente, si notò che disperdendo una piccola quantità (1-2% vol.) di particelle di dimensioni nanometriche (nanoparticelle, Figura 16) in un liquido si ottiene un nuovo fluido (detto nanofluido²²) che non presenta gli inconvenienti precedenti e, inoltre, evidenzia un miglioramento delle proprietà termo fisiche che è molto superiore a quello previsto dalla normale teoria delle miscele²¹.

Un nanofluido così realizzato presenta: i) un incremento significativo della conducibilità termica^{23,24,25}, maggiore di quanto possa essere predetto; ii) un trasferimento di calore più efficiente²⁶; iii) una elevata stabilità alla sedimentazione, a causa delle dimensioni e del peso limitati²⁷; iv) una frizione ed erosione delle superfici dei condotti trascurabili; v) minori difficoltà di pompaggio²⁸.

Analogamente a quanto detto per la conducibilità termica, si è visto che anche il calore specifico può essere migliorato aggiungendo delle nanoparticelle. In particolare, vengono segnalati incrementi del c_p che vanno dal 15% al 50% con l'aggiunta di 0.5-1.0% in peso di nanoparticelle^{29,30,31,32}.



Figura 15- Nanopolvere di silicio (wikipedia)

Come esempio di tale comportamento possiamo riportare i risultati ottenuti da Tiznobaik e Shin²⁹. In un sale eutettico di carbonato di litio e carbonato di potassio ($\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$, 62:38 di rapporto molare) sono state miscelate quattro diverse nanoparticelle di biossido di silicio di dimensioni nominali 5, 10, 30 e 60 nm. Il calore specifico dei campioni è stata misurato usando un calorimetro a scansione differenziale modulata (MDSC, Q20, TA Instruments, Inc.).

I valori medi di calore specifico per campioni di puro eutettico sono di 1.25 J/gK in fase solida e 1.59 J/gK in fase liquida. Ciò è in ottimo accordo con i valori di letteratura³³. La capacità termica specifica media dei nanomateriali è 1.54-1.61 J/gK in fase solida e 1.95-2.01 J/gK in fase liquida. I miglioramenti medi di calore specifico sono del 23-28% in fase solida e del 22-26% in fase liquida. Considerando l'incertezza di misura del 3%, l'aumento medio di calore specifico è del 25%, indipendentemente dalle dimensioni delle nanoparticelle (5, 10, 30, e 60 nm).

I risultati delle prove su MDSC sono stati confrontati con il modello classico di previsione della capacità termica sulla base dell'equilibrio termico (cioè, la teoria della miscelazione semplice) come segue:

$$c_{p,t} = \frac{V_p \rho_p c_{p,p} + V_f \rho_f c_{p,f}}{V_p \rho_p + V_f \rho_f}$$

dove c_p è il calore specifico, V è la frazione di volume, e ρ è la densità. I pedici, t, p, e f denotano rispettivamente nanofluido, nanoparticelle, e puro eutettico. Il calore specifico delle nanoparticelle e dell'eutettico puro è, rispettivamente, di circa 1.0 J/g°C e 1.6 J/g°C. Inoltre, la concentrazione delle nanoparticelle è molto piccola (1% in peso). Pertanto, in base all'approccio teorico dall'equazione precedente, la capacità termica specifica del nanofluido dovrebbe essere leggermente inferiore all'eutettico puro (1.6 J/g°C). Tuttavia, si è riscontrato negli esperimenti che il calore specifico è invece migliorato del 25%. Ciò implica che il miglioramento del calore specifico osservato non può essere spiegato tramite il convenzionale trasferimento di calore su macro-scala.

Le cause e i meccanismi che conducono a questi anomali incrementi non sono stati ancora compresi sino in fondo. La principale causa di questo comportamento sembra risiedere nell'elevato rapporto tra superficie e volume delle particelle utilizzate. Ipotizzando, per le nanoparticelle più semplici, una forma di tipo sferico è facile comprendere che passando dalla scala micro (es: 10µm) a quella nano (es: 10 nm) tale rapporto si amplifica di un fattore 1000. Poiché i meccanismi di trasferimento del calore avvengono tutti a livello di superficie esterna, è evidente il motivo per cui più la dimensione diviene piccola più si accresce la capacità di trasferire il calore, incrementando, nel contempo, la stabilità della sospensione. Per aumentare tale rapporto è possibile intervenire anche sulla forma della nanoparticella: ad esempio, l'uso di strutture cilindriche (nano tubi) permette di avere a disposizione una maggiore superficie reagente rispetto quelle sferiche.

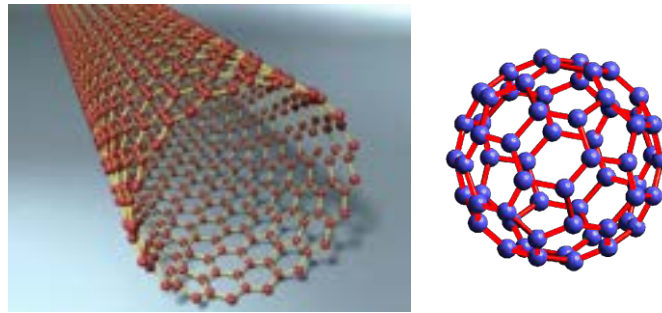


Figura 16- Esempi di nano strutture di tipo cilindrico (nano tubi – NT) e sferico cavo (nanosfere – NB)

Al fine di aumentare ulteriormente la stabilità della sospensione (Figura 17), ovvero garantire una omogenea dispersione delle particelle, cambiarne le proprietà superficiali ed evitarne la riaggregazione, sono, in generale, utilizzati metodi come il controllo del valore di PH, l’aggiunta di disperdenti (attivatori superficiali) o la vibrazione ultrasonica.



Figura 17- Campioni di nanofluidi con Al₂O₃ (senza alcuno stabilizzatore: la stabilità cambia nel tempo (22))

A titolo di esempio, in Figura 18, è mostrato l’andamento della conducibilità termica effettiva del glicole etilenico in funzione della frazione di nanoparticelle di Cu disperse. E’ possibile notare come ci sia un notevole aumento della conducibilità per un nanofluido che conteneva anche una piccola quantità di acido tioglicolico, per migliorare la stabilità alla sedimentazione delle particelle metalliche, rispetto al caso senza. Inoltre, è anche ravvisabile un limitato effetto sulla conduttività termica dovuta all’invecchiamento del campione (2 mesi).

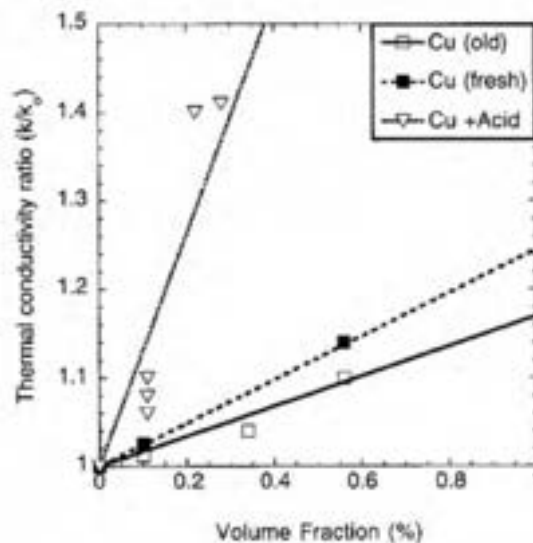


Figura 18- Conducibilità termica effettiva del glicole etilenico con lo 0.3% vol di nanoparticelle di Cu 24

I meccanismi ipotizzati per descrivere questi fenomeni sono quattro: moto Browniano delle nanoparticelle; stratificazione molecolare del liquido alla interfaccia liquido/particella; natura anomala del trasporto di calore tra nanoparticelle; raggruppamento di nanoparticelle.

Chiaramente, quanto esposto sino ad ora per i nano fluidi è perfettamente trasportabile al caso del LHTES. Infatti, immaginando che il fluido in questione sia composto da sali fusi, che esso sia non circoli (accumulo indiretto passivo) e che sia soggetto a variazioni termiche che comportino il cambio di fase (solido-liquido), abbiamo anche in questo caso necessità di incrementare la densità di energia accumulata (calore specifico), per ridurre ulteriormente i volumi di accumulo, e migliorare lo scambio termico (diffusività termica), per ottimizzare le superfici di scambio ed i tempi di carico/scarico delle'energia termica.

Nel caso dei nanoPCM non avremo il problema connesso all'erosione del materiale di contenimento, ma dovremmo garantire la stabilità del mezzo di accumulo. Anche in questo caso, le prestazioni del nanoPCM saranno determinate dai seguenti parametri principali:

- la dimensione delle nanoparticelle
- la forma delle nanoparticelle
- la quantità di nanoparticelle
- la dispersione delle nanoparticelle
- la stabilità della sospensione
- la non reattività chimica tra fluido e nanoparticelle

In conclusione, occorre evidenziare che, per poter affrontare in modo esaustivo questo tipo di ricerca, è necessario un approccio multidisciplinare in cui siano presenti esperti di chimica (stabilità), di ingegneria chimica e meccanica (trasferimento del calore), di fisica (modellazione dei meccanismi) e di scienze dei materiali (sintesi e caratterizzazione).

2.2.2 Definizione e classificazione delle nanoparticelle

Per la nanotecnologia, una particella è definita come il più piccolo oggetto che si comporta come un'unità completa in termini di trasporto e proprietà³⁴.

Essa è ulteriormente classificata secondo la dimensione (Figura 19): in termini di diametro, le particelle sottili coprono un campo che va dai 100 ai 2500 nanometri, mentre le particelle ultrasottili, d'altra parte, sono classificate tra 1 e 100 nanometri. Le nanoparticelle, in modo simile alle particelle ultrasottili, sono misurate tra **1 e 100 nanometri**. Sebbene la dimensione della maggior parte delle molecole rientri nelle dimensioni citate, esse non vengono di solito classificate come nanoparticelle.

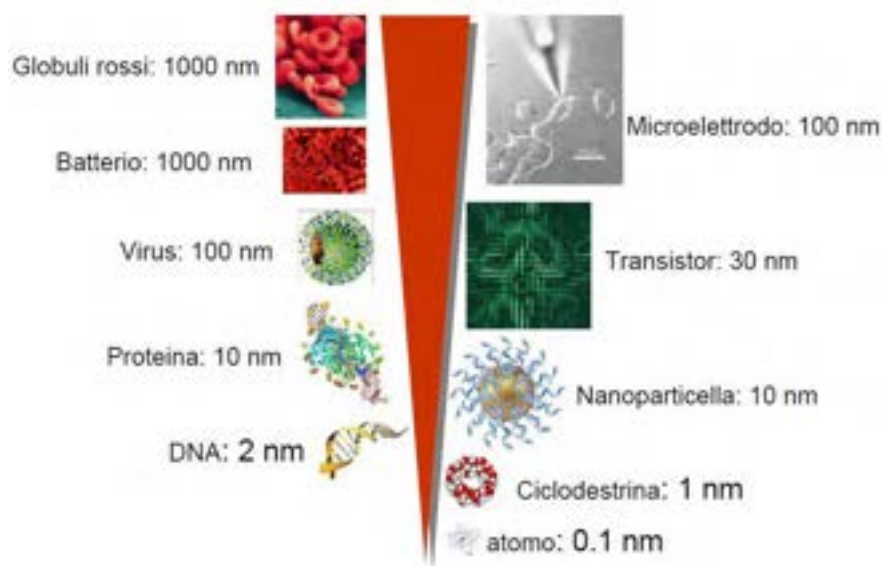


Figura 19- Dimensioni metriche ed esempi correlati

Le nanoparticelle possono o non possono mostrare proprietà, rapportate alle dimensioni, significativamente diverse da quelle osservate per le particelle sottili o per i materiali di dimensioni maggiori.

I nanocluster possiedono almeno una dimensione compresa fra 1 e 10 nanometri e una stretta distribuzione dimensionale. Le nanopolveri sono agglomerati di particelle ultrasottili, nanoparticelle, o nanocluster. I nanocristalli della dimensione del nanometro, o le particelle ultrasottili a singolo dominio (single-domain), sono spesso identificati come nanoparticelle nanocristalline.

La ricerca sulle nanoparticelle è attualmente un'area di intenso interesse scientifico dovuto alla vasta varietà di applicazioni potenziali nei campi della biomedicina, ottica ed elettronica.

Virtualmente, ogni materiale noto può essere utilizzato per formare nanoparticelle:

Molecole:

Fullerene, nanotubi di carbonio, grafene, nanoscroll

Dendrimeri

Nanoparticelle "soft":

Aggregati di tensioattivi

Nanoparticelle polimeriche, microemulsioni, nanoparticelle organiche

Confinamento quantico:

Nanoparticelle metalliche (Au, Ag, Cu, Pt, Pd, ma anche Si, C)

Nanoparticelle di semiconduttori (ZnS, SeCd, TeCd, ...)

Nanoparticelle di ossidi (ZnO, SiO₂, TiO₂, ZrO₂, Fe₃O₄)

Anche le morfologie possono essere molto differenti:

- Sfere o poliedri (nanoparticelle)
- Cilindri o sfere allungate (nanorod)
- Gusci vuoti o particelle multistrato (nanoshell e core-shell)
- Stelle a 4 punti (tetrapods)
- Altre strutture

2.2.3 Proprietà

Le nanoparticelle sono di grande interesse scientifico dato che costituiscono un ponte tra materiali macroscopici e le strutture atomiche o molecolari. Un materiale di grandi dimensioni ha delle proprietà fisiche invariante rispetto la sua dimensione, ma sono spesso osservate proprietà dipendenti dalle dimensioni se andiamo sulla scala del nanometro.

Le proprietà dei materiali mutano non appena si avvicinano alla scala nanometrica quando la percentuale di atomi della superficie del materiale diventa significativa. Per i materiali di dimensioni più grandi di un micrometro (o micron), la percentuale di atomi a livello superficiale è insignificante in rapporto al numero di atomi compresi nella massa complessiva del materiale. Le interessanti e, talvolta, inaspettate proprietà delle nanoparticelle sono tuttavia dovute più che altro alla grande area di superficie del materiale, che prevale sui contributi apportati dalla sua piccola massa.

Un eccellente esempio di ciò è l'assorbimento della radiazione solare da parte delle cellule fotovoltaiche, molto più alta nei materiali composti di nanoparticelle rispetto agli strati sottili che costituiscono i pezzi continui di materiale. In questo caso, le particelle più piccole, più grande è l'assorbimento solare.

La sospensione di nanoparticelle è possibile poiché l'interazione della sua superficie con il solvente è abbastanza forte da superare la differenza di densità, cosa che invece accade in un materiale che affonda o galleggia in un liquido.

Le nanoparticelle hanno un'area di superficie molto ampia in rapporto al volume, fornendo così una tremenda forza trainante per la diffusione, specialmente ad elevate temperature. La sinterizzazione può avere luogo a temperature più basse, su scale di tempo più brevi rispetto alle particelle più grandi. Questo teoricamente non intacca la densità del prodotto finale, sebbene le difficoltà del flusso e la tendenza delle

nanoparticelle ad agglomerarsi complica la faccenda. L'ampia area di superficie in rapporto al volume riduce anche il punto di fusione incipiente delle nanoparticelle.

Per di più, si è scoperto che le nanoparticelle trasmettono alcune proprietà aggiuntive in diversi prodotti di uso quotidiano. Per esempio la presenza di particelle di diossido di titanio trasmette ciò che si chiama effetto auto-pulente. Si è scoperto che le particelle di ossido di zinco hanno la proprietà, notevolmente superiore a masse più grandi, di bloccare i raggi UV. Questa è una delle ragioni perché sono spesso utilizzate nella preparazione di lozioni per creme solari.

Le nanoparticelle argillose incorporate in matrici di polimeri aumentano la robustezza, rendendo più resistenti i materiali plastici, effetto verificabile tramite la misura di una temperatura di transizione vetrosa più alta e con altri test sulle proprietà meccaniche. Queste nanoparticelle sono dure, e trasmettono le loro proprietà al polimero (plastico).

Sono state create nanoparticelle metalliche, dielettriche, e semiconduttrici, come pure strutture ibride (vale a dire, nanoparticelle core-shell). Le nanoparticelle costituite da materiale semiconduttore possono anche essere definite punti quantistici se sono abbastanza piccole (in genere al di sotto dei 10 nm) affinché si verifichi la quantizzazione dei livelli di energia dell'elettrone. Tali particelle in nanoscala vengono utilizzate in applicazioni biomedicali come portatori di farmaci (drug carriers) o rilevatori di immagine (imaging agents). Sono state prodotte particelle semi-solide e leggere. Un prototipo di nanoparticle di natura semi-solida è il liposoma. Vari tipi di particelle liposomiche vengono attualmente utilizzate clinicamente come sistemi per trasportare farmaci anti-cancro e vaccini.

2.2.4 Caratterizzazione

Per comprendere il potenziale delle nanoparticelle, è necessaria una conoscenza più approfondita della loro sintesi e applicazioni.

I parametri della caratterizzazione delle nanoparticelle includono: Superficie e porosità, Solubilità, Distribuzione delle dimensioni delle particelle, Aggregazione, analisi della superficie idratata, Potenziale Zeta, Bagnabilità, Potenziale di adsorbimento, Forma e dimensioni della superficie interattiva.

La caratterizzazione è fatta usando una varietà di tecniche differenti, principalmente derivate dalla scienza dei materiali.

Le tecniche comuni sono:

1. microscopio elettronico (TEM,SEM)
2. microscopio a forza atomica (AFM, Atomic Force Microscopy)
3. diffusione dinamica della luce (DLS, Dynamic Light Scattering)
4. spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS, X-ray Photoelectron Spectroscopy)
5. diffrazione a raggi x della polvere (XRD, powder X-ray Diffraction)
6. spettroscopia in trasformata di Fourier all'infrarosso (FTIR, Fourier Transform Infrared Spectroscopy),
7. desorbimento/ionizzazione laser assistito da matrice (MALDI, matrix-assisted laser desorption) spettrometria di massa a tempo di volo - (TOF, Time-Of-flight mass spectrometry)
8. Spettroscopia ultravioletta/visibile,
9. interferometria a doppia polarizzazione
10. risonanza magnetica nucleare (NMR, Nuclear Magnetic Resonance).

Con la teoria nota da oltre un secolo (vedi Robert Brown), la tecnologia che permette l'analisi per il monitoraggio delle nanoparticelle (NTA, Nanoparticle Tracking Analysis) consente il rilevamento diretto del moto browniano e questo metodo dunque permette il controllo di singole nanoparticelle in soluzione.

2.2.5 Selezione delle nanoparticelle

Sulla base di quanto sopra riportato si è deciso di selezionare le nanoparticelle di ossidi e i nanotubi di carbonio e di caratterizzarlo dal punto di vista morfologico. In particolare, sono state selezionate le seguenti nanoparticelle:

| Nanoparticella selezionata | Dimensione (nm) |
|----------------------------|-----------------|
| SiO ₂ | 5-15 |
| TiO ₂ | 21 |

Tabella 10 –Nanoparticelle selezionate.

2.3 Sviluppo e caratterizzazione dei nanoPCM

2.3.1 Introduzione

Nei due precedenti paragrafi si sono individuati e classificati una serie di materiali di accumulo a cambiamento di fase (PCM) da poter utilizzare come mezzo di accumulo termico ed una serie di nanoparticelle da miscelare ai materiali precedenti per realizzare dei nanoPCM.

Obiettivo del lavoro qui presentato è, allora, quello di realizzare, attraverso opportuni metodi di miscelamento, dei nuovi materiali (nanoPCM) e di caratterizzarli da un punto di vista termo-fisico al fine di verificarne l'incremento delle proprietà rispetto al PCM base.

2.3.2 Definizione delle miscele PCM-nanoparticelle da realizzare

Nella tabella seguente vengono riassunte le combinazioni PCM base e nanoparticelle che verranno caratterizzate in questo lavoro.

| Intervallo temperatura caratteristico | PCM Base (wt%) | Nanoparticella | | |
|---------------------------------------|------------------------------------------------|------------------------------------|-----------------|-----------------|
| | | Tipo | Dimensione (nm) | Contenuto (wt%) |
| 200-300 °C Media | NaNO ₃ -KNO ₃ (60:40) | SiO ₂ | 5-15 | 1 |
| | | | | 3 |
| | | TiO ₂ | 21 | 1 |
| | | | | 3 |
| | | SiO ₂ -TiO ₂ | 5-15-21 | 2 |

Tabella 11 – Composizioni PCM-nanoparticelle analizzate

2.3.3 I nanoPCM a base di NaNO₃-KNO₃

2.3.3.1 Metodo e protocollo di miscelamento

I campioni di sale nanocaricati, sono stati preparati attraverso l'uso di una sonda ad ultrasuoni a 20Hz. Separatamente è stata preparata la miscela binaria di base 64NaNO₃ /36KNO₃ % in moli, successivamente circa 1 grammo di sale binario è stato portato in soluzione in una miscela di 7 ml di acqua e 6 ml di etanolo. Attraverso la sonda ad ultrasuoni, si è miscelato il campione nano caricato, con dei tempi di sonicazione di 30 minuti.

2.3.3.2 Misura della capacità termica

In Enea, nell'ambito dello studio di nanoPCM, sono state preparate in laboratorio delle miscele di sali nitrati contenenti nanoparticelle di ossido di titanio TiO₂ e silice SiO₂, nelle percentuali: binario + 1%TiO₂; binario + 3 %TiO₂; binario + 1 %SiO₂; binario + 3 %SiO₂; binario + 2% SiO₂+ 2% TiO₂, dove per binario si intende la miscela con composizione 64NaNO₃ /36KNO₃ % in moli, il cui calore specifico medio è 1.59 J/g·°C con un errore relativo di 17.8%.

In Figura 20 sono riassunti i valori di calore specifico nell'intervallo di temperatura 260-400°C. Inoltre sono stati misurati sperimentalmente i punti di fusione delle miscele PCM nano-caricate, che risultano simili ad i punti di fusione del binario 224°C e 236°C, rispettivamente. In Tabella 12 sono riportati i valori medi dei calori specifici delle varie miscele analizzate.

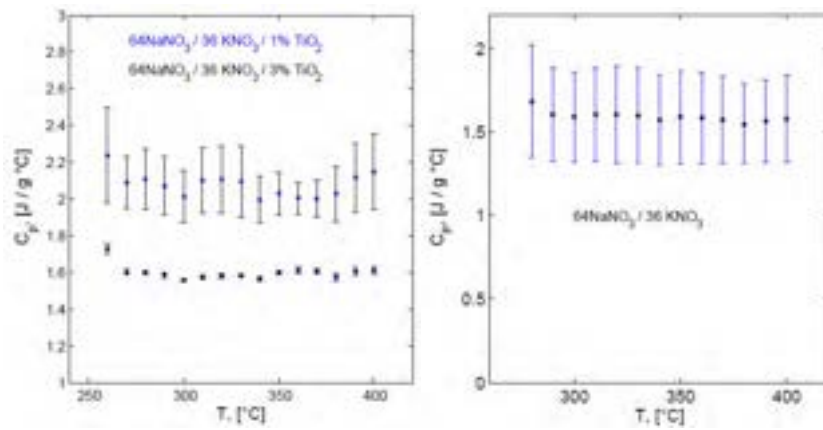


Figura 20- Calore specifico medio vs. la temperatura della miscela binaria con 1%TiO₂ (.blu); e della miscela binaria (.nera) con il 3% di SiO₂ nell'intervallo 260-400°C, a destra è riportata la miscela binaria di base nell'intervallo 280-400°C.

| Miscela | C _p [J·g·°C] | % e _r | % incremento |
|------------------------------------------------|--------------------------|------------------|--------------|
| binario 1%TiO ₂ | 2.075 | 7.7 % | 30.50 |
| binario 3 %TiO ₂ | 1.6 | 1% | 0.63 |
| binario 1 %SiO ₂ | 1.9 | 6.4 % | 19.50 |
| binario 3 %SiO ₂ | 1.9 | 3.84 % | 19.50 |
| binario 2%SiO ₂ 2% TiO ₂ | 1.81 | 6.6 % | 13.84 |

Tabella 12 – Calore specifico medio delle miscele di PCM nano caricate.

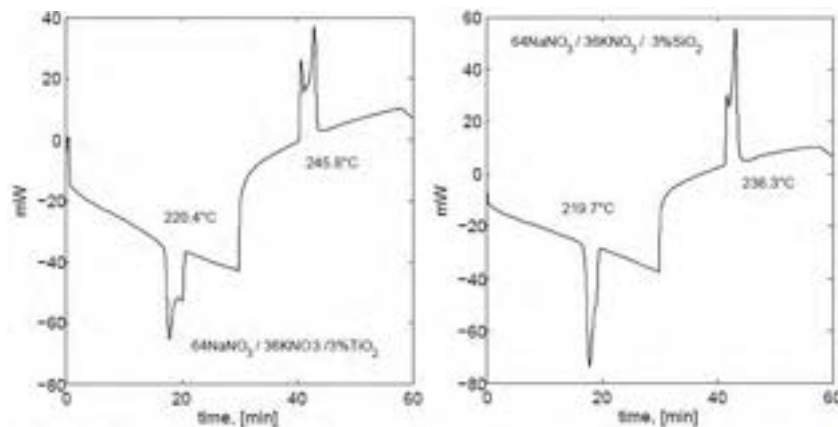


Figura 21- Punti di fusione delle miscele PCM nano caricate, a sinistra 64NaNO₃/36KNO₃/3%TiO₂, a destra sinistra 64NaNO₃/36KNO₃/3%SiO₂.

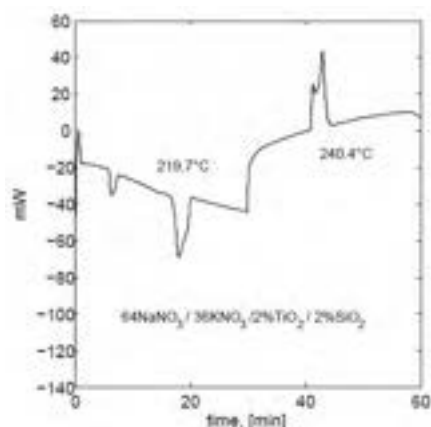


Figura 22- Punti di fusione della miscela PCM nano caricata, 64NaNO3/36KNO3/2%SiO2.

Successivamente le miscele di nanocompositi sono state caratterizzate mediante la tecnica Dynamic Light Scattering (DLS) ed immagini SEM. In particolare, il DLS è una tecnica che ci permette di ottenere la misura della dimensione delle nano particelle o degli aggregati nelle nostre miscele di sale binario. Nella Tabella 1 sono riportati le misure di dimensione degli aggregati (ZAVE) e polidispersività (poly) di tutti e cinque i campioni sopra descritti. L’analisi è stata effettuata disperdendo circa 7g di campione in 2 ml di acqua. Come mostrato chiaramente in Tabella 12, le misure DLS effettuate senza trattamento con la punta ad ultrasuoni rivelano la presenza di aggregati con dimensioni sopra il limite di sedimentazione. Per questa ragione sono state effettuate misure a tempi diversi di sonicazione con punta ad ultrasuoni ad alta potenza. Dopo l’azione della punta si osservano differenze tra i campioni con solo titania e con silice. I primi, infatti, anche dopo mezz’ora di punta continuano ad essere molto aggregati mentre i campioni con silice presentano dei drastici cambiamenti. Soprattutto quando si esamina il campione al 3%, di SiO2 dopo 10 minuti di trattamento con punta ad ultrasuoni, si osservano aggregati di circa 300 nm con una polidispersività accettabile. Il campione con silice al 1%, invece, sebbene mostri una riduzione nelle dimensioni degli aggregati presenta una elevata polidispersività che rende impossibile valutare la misura. Il campione misto di titania e silice ha presentato una notevole diminuzione di aggregazione anche solo dopo 10 minuti di sonicazione ad alta potenza con una polidispersività inferiore all’unità.

| Sample | As prep. | dopo 10' ultrasuoni | | dopo 20' ultrasuoni | |
|---------------------------------------------|----------|---------------------|-------|---------------------|-------|
| | | Z _{AVE} | poly | Z _{AVE} | poly |
| 3% SiO ₂ bin | >3µm | 302nm | 0.543 | 302nm | 0.543 |
| 3% TiO ₂ bin | >3µm | >3µm | | >3µm | |
| 1% SiO ₂ bin | >3µm | 900nm | 1.00 | / | / |
| 1% TiO ₂ bin | >3µm | 786nm | 1.00 | / | / |
| 2% SiO ₂ 2% TiO ₂ bin | >3µm | 502nm | 0.676 | / | / |

Tabella 13 – Sono riportate le dimensioni (ZAVE) e le polidispersività (poly) di tutte e cinque i campioni dopo 10' e 20' minuti di sonicazione con punta ad ultrasuoni ad alta potenza.

A questo punto abbiamo ritenuto interessante eseguire sui campioni delle immagini SEM che potessero darci informazioni sulla loro morfologia. Sebbene le immagini SEM ci aiutano a visualizzare la presenza delle nanoparticelle sulla superficie dei grani di sale, purtroppo, il processo di solidificazione potrebbe provocare dei cambiamenti nella morfologia osservata rispetto al sale fuso originario. Tuttavia, come già osservato con il DLS, nel caso dei campioni con SiO2 le immagini in Figura 23 mostrano la presenza di aggregati di alcuni µm, in cui le particelle isolate sono poche. Nel caso dei campioni con TiO2 (Figura 24) sulla superficie dei grani di sale le nanoparticelle appaiono relativamente disperse con aggregati di poche centinaia di nm.



Figura 23- Immagini SEM delle nanoparticelle di SiO₂ sulla superficie dei grani di sale.

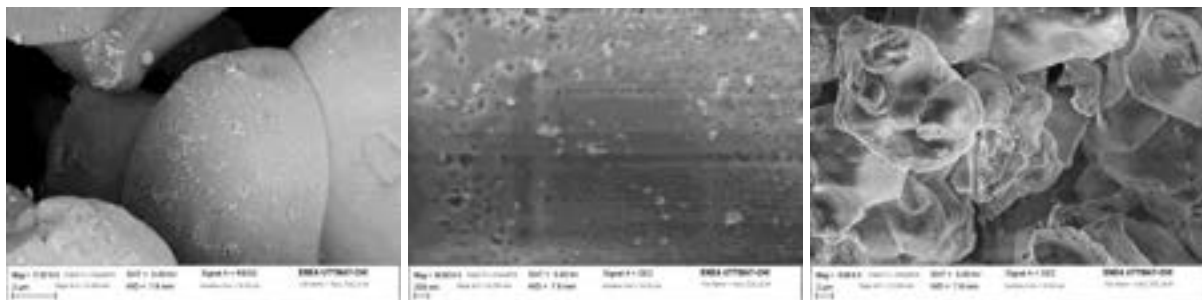


Figura 24- Immagini SEM delle nano particelle di TiO₂ sulla superficie dei grani di sale; le nanoparticelle appaiono relativamente disperse con aggregati di poche centinaia di nm .

In conclusione le misure DLS mostrano alcuni problemi legati alla dimensione degli aggregati che spesso supera il limite superiore (circa 3 μm) di validità della tecnica. Dopo sonicazione la situazione generalmente migliora ma occorre tener presente che in questo caso è possibile che gli aggregati vengano modificati rispetto alle condizioni preesistenti nel sale.

E' stato possibile effettuare foto SEM senza alcun trattamento preventivo per evidenziare le nanoparticelle; tuttavia non sembra esserci una correlazione chiara fra lo stato delle nanopolveri mostrato dalle foto SEM e le misure DLS.

| Miscela | λ [J / g] | T fusione, [°C] | T solidif. [°C] |
|-------------------------------------------------|---------------------|-----------------|-----------------|
| binario 3 %TiO ₂ | 95.8 | 220.4 | 245.86 |
| binario 3 %SiO ₂ | 93.8 | 219.7 | 236.34 |
| binario 2 %SiO ₂ 2% SiO ₂ | 95.5 | 219.7 | 240.40 |

Tabella 14 – Calore latente e temperature di fusione e solidificazione di tre nanoPCM con miscela binaria

2.4 Studio teorico delle proprietà di sali fusi con tecniche di dinamica molecolare

In questa sezione si descrive l'attività che ha per scopo lo studio con tecniche di dinamica molecolare (in particolare metodi ab-initio) delle proprietà di miscele di sali fusi a diverse temperature e composizioni, e possibilmente della loro temperatura di fusione. Il metodo, se efficace, fornirebbe un modo per prevedere teoricamente le proprietà di nuove miscele e avere indicazioni su quali possibili nuovi composti è opportuno sperimentare. Nel seguito si darà una breve descrizione del metodo e delle quantità calcolabili, con l'elenco delle principali tecniche, i loro svantaggi e vantaggi; una descrizione delle risorse e degli strumenti di calcolo disponibili; un elenco delle attività previste; il resoconto di quelle già effettuate e dello stato del lavoro; e, per concludere, considerazioni sul proseguimento delle attività e sulle possibilità future.

2.4.1 Dinamica molecolare

Un sistema atomico è costituito da nuclei ed elettroni, e la descrizione completa richiederebbe la soluzione dell'equazione di Schrödinger accoppiata per nuclei ed elettroni: tale problema è intrattabile per i sistemi con più di 2 o 3 atomi. La dinamica molecolare disaccoppia il moto dei nuclei da quello degli elettroni, seguendo poi i nuclei come oggetti classici che obbediscono all'equazione di Newton. La base della dinamica molecolare è l'approssimazione di Born-Oppenheimer: poichè gli elettroni sono molto più leggeri dei nuclei, si può ipotizzare che “seguano” il movimento dei nuclei restando sempre molto vicino al proprio stato a energia minima, per ciascuna configurazione assunta dai nuclei. Questa approssimazione permette di descrivere l'effetto degli elettroni come un potenziale esterno agente sui nuclei (potenziale BO); questo potenziale è poi usato come un potenziale classico per descrivere il moto dei nuclei.

Sui nuclei atomici agiranno quindi le seguenti forze: repulsione elettrostatica con gli altri nuclei, forza dovuta al potenziale BO che riassume l'effetto degli elettroni sui nuclei, eventuali forze esterne (come campi elettrici o magnetici). I diversi tipi di dinamica molecolare seguono tutti questa ricetta, ma si differenziano per il modo in cui viene calcolato il potenziale BO.

2.4.1.1 Dinamica molecolare empirica

In questo tipo di dinamica molecolare, il potenziale BO viene descritto con termini empirici dipendenti da parametri, i quali vengono poi fissati per riprodurre correttamente dati sperimentali (ad esempio, geometrie e costanti elastiche di cristalli). In questo modo, l'analisi del comportamento degli elettroni viene totalmente eliminata: l'unica conclusione dell'approssimazione BO che viene usata è la possibilità di definire un potenziale BO, ma questo potenziale viene poi descritto senza alcun riferimento agli elettroni. L'analisi risulta totalmente classica, senza alcun bisogno di risolvere equazioni per la struttura elettronica, e il problema si riduce a risolvere un sistema di equazioni dinamiche di Newton, con interazioni date.

Vantaggi:

- è possibile trattare sistemi “grandi”: con i moderni strumenti di calcolo, è possibile studiare il moto di milioni di atomi, calcolando quantità statistiche inaccessibili ad analisi ab-initio.
- È possibile simulare sistemi per scale di tempo relativamente lunghe (dell'ordine del nanosecondo e oltre), permettendo di osservare rilassamenti e transizioni abbastanza lente.
- È possibile “accendere” e “spegnere” vari termini del potenziale per capire, dal confronto dei risultati, quale sia l'origine fisica di certe proprietà.

Svantaggi:

- I potenziali empirici in genere non descrivono accuratamente il sistema, e il loro uso è limitato a certi sistemi e certe proprietà.
- I potenziali non sono quasi mai trasferibili: vengono infatti costruiti per riprodurre dati sperimentali in situazioni ben precise, e spesso non sono adatti a descrivere gli stessi atomi in altri stati fisici.
- Per il punto sopra, sono poco adatti a descrivere cambiamenti di fase, reazioni chimiche, o qualsiasi fenomeno comporti cambiamenti drastici nello stato del sistema
- Nel caso della presenza di diverse specie atomiche, il numero di termini per descrivere tutti i tipi di interazione tra le specie diventa molto elevato, e spesso non si trovano potenziali adeguati.

2.4.1.2 Dinamica molecolare ab-initio (Born-Oppenheimer)

In questo tipo di dinamica molecolare, il potenziale BO non viene calcolato introducendo alcun termine empirico (da cui il nome ab-initio), ma partendo direttamente dalla sua definizione: il potenziale BO è l'energia degli elettroni nello stato di minima energia (ground state, GS), data una configurazione dei nuclei. La dinamica molecolare BO calcola direttamente questo minimo ad ogni passo della simulazione. In un passo discreto della simulazione, quindi, vi sono due fasi: la prima è il calcolo del GS elettronico (descritto più avanti), da cui si ottiene il potenziale BO e le forze sui nuclei, la seconda è lo spostamento dei nuclei in accordo con le forze trovate. Trovare il GS è un problema quantistico di non facile soluzione, e rappresenta lo sforzo computazionale maggiore nella dinamica BO. Questo passo era totalmente assente nella dinamica empirica, che si limitava a far evolvere i nuclei con potenziali fissati; per questo motivo, la dinamica BO risulta molto più lenta e computazionalmente pesante.

Vantaggi:

- descrizione ab-initio: non è necessario fare ipotesi sulla forma del potenziale BO, che viene calcolato direttamente ad ogni passo della simulazione
- trasferibilità: poichè non si parte da informazioni empiriche per costruire l'interazione, ogni sistema può essere descritto ugualmente bene
- studio della struttura elettronica: è possibile seguire anche l'evoluzione degli elettroni, calcolando quantità legate ad essi (polarizzabilità, conducibilità, effetti ottici)
- possibilità di descrivere cambiamenti drastici nella struttura elettronica e nello stato fisico del sistema atomico

Svantaggi:

- il numero di atomi che è possibile studiare è molto minore che nel caso di dinamica empirica (qualche centinaio)
- I tempi accessibili alla simulazione sono molto più ridotti (qualche decina di picosecondi)

2.4.1.3 Dinamica molecolare ab-initio (Car-Parrinello)

La dinamica di Car-Parrinello (CP) è, dal punto di vista fisico, identica alla BO: ma anzichè calcolare ad ogni passo il GS, viene calcolato solamente all'inizio, e successivamente fatto evolvere in accordo con una Lagrangiana fittizia, priva di senso fisico, che però ha l'effetto di mantenere lo stato elettronico molto vicino al GS. Poichè l'evoluzione dello stato elettronico è una procedura di calcolo molto più veloce del ricalcolo del GS, la dinamica CP permette di velocizzare molto i calcoli, ottenendo risultati analoghi alla dinamica BO. L'impostazione del calcolo è però piuttosto delicata, richiede parecchio lavoro preliminare per scegliere i parametri della lagrangiana fittizia, e un continuo controllo per verificare che lo stato elettronico resti veramente vicino al GS; inoltre, l'applicazione è problematica su sistemi metallici. Nonostante ciò, la dinamica CP ha conosciuto un enorme successo negli ultimi vent'anni e solo di recente sembra perdere favore rispetto alla BO; ciò è dovuto anche a tecniche di calcolo della struttura elettronica sempre più evolute, che rendono il calcolo del GS meno pesante e la dinamica BO meno svantaggiosa rispetto alla CP. Nel caso di dinamica molecolare ab-initio, il "motore" fondamentale del calcolo (sia nel caso BO che nel caso CP) è la procedura per calcolare il GS. Questo oggi viene fatto quasi sempre usando la teoria della funzionale densità (DFT).

2.4.2 Teoria del funzionale densità

La DFT è una teoria che ha rivoluzionato il calcolo della struttura elettronica, trasformando il problema (intrattabile) di elettroni interagenti a quello di elettroni indipendenti, soggetti a un potenziale dipendente dalla densità elettronica. Senza addentrarci in dettagli, la teoria ha mostrato l'equivalenza esatta, per il calcolo del GS, tra un sistema di elettroni interagenti e uno di elettroni indipendenti con un potenziale opportuno, detto potenziale di scambio-correlazione. Il problema con elettroni indipendenti è molto più semplice da trattare, e questo rende possibili calcoli con grandi numeri di elettroni, una volta noto il potenziale di scambio-correlazione.

Purtroppo, questo potenziale non è noto: vi sono diverse approssimazioni usate comunemente, che funzionano più o meno bene a seconda dello stato fisico e del tipo di atomi. Nonostante questo, la DFT è oggi uno strumento insostituibile nello studio dei materiali.

2.4.3 Informazioni ottenibili dalla dinamica molecolare

Qui si dà una breve descrizione di risultati fisici interessanti che è possibile calcolare con la dinamica molecolare. Questi risultati si possono ottenere con tutti e tre i metodi descritti, anche se in seguito l'attenzione si concentrerà sui metodi ab-initio.

La dinamica molecolare permette di seguire le traiettorie di un numero elevato di atomi; è quindi possibile calcolare direttamente sui microstati le medie che forniscono le quantità termodinamiche interessanti. L'evoluzione del sistema fornisce infatti un campionamento dell'ensemble in cui si lavora. In dinamica molecolare si può lavorare in ensemble microcanonico (*EVN*), lasciando evolvere il sistema liberamente a volume costante; canonico (*TVN*), accoppiandolo ad un termostato, che mantiene l'energia cinetica media intorno ad un certo valore; oppure si può usare un sistema *TPN*, permettendo alla cella di simulazione di cambiare dimensione (mantenendo fissa la pressione). Si possono quindi calcolare proprietà del sistema in dipendenza da T o da P , attraverso medie su simulazioni eseguite per tempo sufficiente.

Quantità ottenibili sono:

- densità: si ottiene semplicemente dal volume di equilibrio in una simulazione *TPN*
- pair distribution function (PDF): misura il numero medio di coppie di atomi a una certa distanza, e dà informazioni utili sulla struttura e sull'organizzazione locale di un materiale. È una quantità molto studiata soprattutto nel caso di liquidi, ed è facilmente confrontabile con dati sperimentali ottenuti ad esempio per diffrazione X
- distribuzione angolare relativa: come la PDF, fornisce informazioni sulla presenza di strutture locali e correlazioni tra gli atomi
- diffusività degli ioni (di conseguenza, conducibilità elettrica dovuta agli ioni)
- viscosità
- conduttività termica

Tutte queste quantità possono essere studiate in funzione di T , P e della composizione chimica del materiale.

Un discorso a parte merita la temperatura di fusione, particolarmente importante nel caso di applicazioni termiche. La dinamica molecolare fornisce un modo per calcolarla, ma meno semplicemente di quanto ci si possa aspettare. Non è possibile calcolarla raffreddando un modello di liquido, poichè i tempi accessibili alla simulazione non consentono la formazione di cristalli. Non è neppure possibile calcolarla scaldando un modello di solido, poichè un cristallo perfetto non ha i difetti che innescano la fusione in un cristallo reale, e si ottengono quindi temperature di fusione parecchio superiori a quelle reali. Il modo più corretto di calcolare la temperatura di fusione è quello della coesistenza: si devono mettere a contatto un campione di solido e uno di liquido, e lasciar evolvere il sistema (isolato) finchè raggiunge l'equilibrio. La temperatura finale, in cui coesistono solido e liquido, è quella di fusione. Tale metodo però richiede tempi lunghi e un notevole numero di atomi, perchè restino ben identificabili la fase solida e liquida, e difficilmente è applicabile con metodi ab-initio. Lo studio della fusione richiede quasi sempre l'uso di dinamica molecolare empirica.

2.4.4 Strumenti di calcolo

Il sistema usato per i calcoli è l'infrastruttura computazionale CRESCO dell'ENEA, che mette a disposizione al momento circa 5000 core per calcoli in parallelo, e verrà ingrandita a breve. Il sistema è adatto a calcoli di dinamica molecolare su larga scala: calcoli ab-initio con diverse centinaia di atomi possono essere svolti senza difficoltà. Per i calcoli ab-initio si usano software dedicati, costituiti da un nucleo di base che è un solutore DFT e da elementi aggiuntivi che permettono di simulare il moto dei nuclei. Il software scelto è Quantum Espresso (QE), un software open source scritto in Fortran. Il solutore DFT in QE è del tipo onde piane / pseudopotenziali; questa tecnica permette soluzioni veloci e affidabili soprattutto per sistemi estesi (come nel caso dei sali fusi). Gli elettroni molto vicini ai nuclei (elettroni di core) non vengono trattati

esplicitamente, ma il loro effetto è sostituito da una correzione al potenziale del nucleo (pseudopotenziale) costruita in modo da riprodurre le corrette funzioni d'onda atomiche al di fuori di un certo raggio (raggio di core). Esistono diversi tipi di pseudopotenziali, costruiti tenendo conto di esigenze di calcolo diverse, e possono dare risultati diversi tra loro.

Per eseguire un calcolo con questo metodo è innanzitutto necessario fare due scelte: il funzionale DFT da usare (cioè l'approssimazione del potenziale di scambio-correlazione) e il tipo di pseudopotenziali. Il funzionale scelto è l'approssimazione di Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE), adatto a sistemi estesi, già testato in moltissimi lavori, e abbastanza semplice da permettere calcoli veloci. Gli pseudopotenziali scelti sono del tipo ultrasoft, progettati per ridurre al minimo l'impiego di memoria e di tempo di calcolo e adatti quindi a simulare un gran numero di atomi.

2.4.5 Attività

Lo scopo è la costruzione di un modello teorico affidabile del sale allo stato liquido, con metodi ab-initio. Per questo primo lavoro, si considera la miscela $\text{NaNO}_3 / \text{KNO}_3$. L'analisi richiede:

- calcoli preliminari per testare la validità del metodo di calcolo su sistemi fisici noti
- costruzione di un modello di liquido
- ricerca del GS iniziale sul liquido
- rilassamento del liquido (forze e volume) per eliminare forze non fisiche e pressioni eccessive
- analisi del liquido con composizione e temperatura fissata (con un termostato) per il calcolo delle quantità fisiche interessanti.

Le quantità calcolabili sono quelle descritte nella sezione 2.4.3. Queste quantità verranno calcolate per diversi valori di temperatura e per diverse composizioni della miscela di sali. In particolare, la densità e le quantità microscopiche (distribuzioni atomiche) sono calcolabili senza alcun problema una volta raggiunto l'equilibrio del sistema. Anche la diffusività degli ioni non presenta problemi, ma può richiedere tempi di calcolo lunghi soprattutto a temperature poco superiori a quella di fusione. Il calcolo di queste quantità è un obiettivo sicuramente raggiungibile. Altri obiettivi possibili sono il calcolo di viscosità e conduttività termica, ma i risultati per queste quantità sono meno garantiti, richiedendo metodi particolari e tempi di calcolo più lunghi. Al termine di questi calcoli verrà poi fatto un tentativo di calcolare la temperatura di fusione, prima con metodi ab-initio e poi, nel caso (probabile) che il calcolo ab-initio si rivelasse infattibile, con dinamica molecolare empirica. Il calcolo della temperatura di fusione di miscele eterogenee usando la dinamica molecolare rappresenta un campo di ricerca aperto, per il quale si trovano in letteratura solo pochi risultati parziali, e nessun metodo assodato. Quest'ultimo obiettivo va quindi considerato di ricerca pura, senza alcuna garanzia sui risultati.

2.4.6 Calcoli preliminari sui sali: struttura del cristallo

Il primo passo di ogni calcolo che usi la DFT è un test del funzionale scelto, degli pseudopotenziali, e dei parametri di calcolo che definiscono la dimensione della base e la grandezza del sistema da simulare. Per fare questo, vanno svolti calcoli su un sistema dalle proprietà note, il più possibile vicino al sistema da simulare, e va verificato che le proprietà del sistema siano correttamente riprodotte dal calcolo con i parametri scelti. Il sistema scelto è il sale solido, di cui i calcoli devono riprodurre la geometria cristallina e le dimensioni.

Il cristallo di NaNO_3 ha struttura esagonale e cella fondamentale complessa, comprendente 30 atomi. Il sale ha struttura ionica, con atomi Na separati dai gruppi NO_3 , con i tre ossigeni a formare un triangolo intorno all'atomo N, a distanza molto più vicina degli atomi Na. Gli atomi Na sono disposti a metà tra due gruppi NO_3 orientati in direzione opposta. La struttura del cristallo di NaNO_3 è mostrata in Figura 1.

Il cristallo KNO_3 a temperatura vicine a quella di fusione ha una struttura molto simile, con due differenze: I gruppi NO_3 non sono perfettamente planari, e la loro orientazione è casuale invece di rispettare l'alternanza che si ha nel NaNO_3 .

Le strutture cristalline sono state fornite al software, partendo da condizioni iniziali in cui la cella cristallina e la posizione degli atomi erano corrispondenti ai dati sperimentali. È stata poi calcolata la posizione di

equilibrio degli atomi consentendo loro di cambiare posizione all'interno della cella, e consentendo nel contempo alla cella di cambiare forma e dimensioni, per trovare le condizioni di energia minima.

I risultati sono stati molto positivi per il cristallo NaNO_3 . Al termine dell'ottimizzazione la cella è rimasta di tipo esagonale, senza deformazioni angolari. Le dimensioni lineari si discostavano dai risultati sperimentali per meno del 2%. La geometria degli atomi era conservata, con i gruppi NO_3 planari, gli atomi Na nel punto medio tra due gruppi NO_3 , e il legame N-O di lunghezza corretta.

Per il cristallo KNO_3 i risultati sulla cella non sono stati ugualmente buoni. La geometria e le dimensioni della cella risultano corrette (entro il 3%), ma non è stato possibile riprodurre la leggera non-planarità del gruppo NO_3 , che nei calcoli risulta invariabilmente planare. Questa è però una particolarità del solido che non dovrebbe presentarsi nel liquido, non essendovi presenza di strutture che possono rompere la planarità. Inoltre, la lunghezza del legame N-O viene sovrastimata, ottenendo una struttura simile a NaNO_3 . I test sono quindi da considerare abbastanza soddisfacenti; la scelta del funzionale e degli pseudopotenziali è stata confermata e i parametri di simulazione sono stati fissati.

La Tabella 15 mostra il confronto tra i dati sperimentali sulla cella e sulla geometria del cristallo, e i dati calcolati.

| | a exp. | a calc. | c exp. | c calc. | N-O exp. | N-O calc. |
|-----------------|----------|-----------|----------|-----------|----------|-----------|
| NaNO_3 | 5.070 Å | 5.148 Å | 16.820 Å | 16.932 Å | 1.242 Å | 1.265 Å |
| KNO_3 | 5.425 Å | 5.581 Å | 19.672 Å | 19.278 Å | 1.027 Å | 1.267 Å |

Tabella 15 – Confronto tra le proprietà geometriche dei sali calcolate (calc.) e quelle sperimentali (exp.). Il cristallo ha geometria esagonale; la quantità a è il lato di base della cella, la quantità c è l'altezza. La quantità N-O è la distanza tra il centro N dello ione nitrato (NO_3) e gli ossigeni disposti a triangolo intorno ad esso.

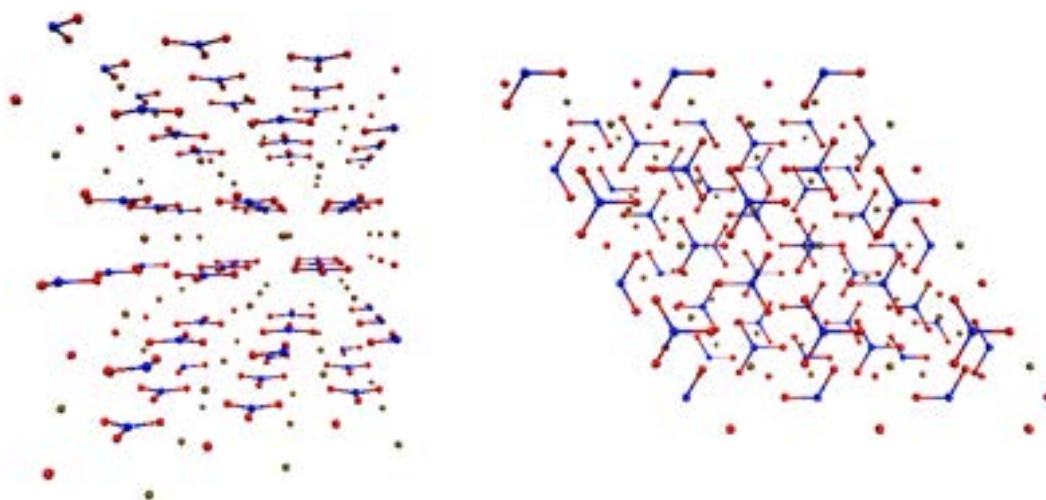


Figura 25- Cristallo di NaNO_3 , visto da due diverse prospettive. Le strutture triangolari sono i gruppi NO_3 , mentre gli atomi isolati sono gli atomi Na.

2.4.7 Impostazione delle condizioni iniziali per il sale liquido

Nella dinamica molecolare, le condizioni iniziali rivestono grande importanza: partire da condizioni non fisiche (atomi troppo vicini, strutture improbabili) causa instabilità e può portare all'interruzione della simulazione. Anche nel caso in cui la simulazione riesca a proseguire senza problemi numerici, il raggiungimento di situazioni fisiche interessanti può richiedere tempi proibitivamente lunghi: va tenuto presente che il tempo accessibile a simulazioni ab-initio è dell'ordine dei picosecondi, e risulta quindi impossibile ottenere transizioni di fase lente o formazione di strutture complesse. Ad esempio, non è possibile osservare la formazione di un cristallo partendo da atomi disposti casualmente. È quindi necessario partire da situazioni fisicamente plausibili, che possano raggiungere lo stato da studiare dopo un tempo di rilassamento accessibile alla simulazione.

Nel caso di cristalli o altre strutture regolari, un buon punto di partenza è dato dalla struttura cristallina regolare, eventualmente leggermente perturbata. Nel caso di liquidi non si hanno condizioni iniziali così ovvie. Un liquido ha atomi o molecole disposti in modo disordinato, ma con condizioni piuttosto stringenti su densità, numero di coordinazione, distanze minime da rispettare e omogeneità; disporre a caso gli atomi nella cella all'inizio causa quasi certamente problemi e instabilità. Un metodo possibile è partire dal cristallo e alzare la temperatura fino alla fusione, lasciando evolvere poi il sistema per lungo tempo perché perda ogni memoria della struttura cristallina; questo però richiede lungo tempo, ed è inapplicabile nel caso di composti come NaNO_3 o KNO_3 . Nei liquidi, infatti, si devono avere strutture NO_3 integre (la decomposizione di NO_3 a NO_2 avviene a temperature più alte, ed è causa del degrado del sale). Per fondere un cristallo perfetto in una simulazione MD, però, è necessario arrivare a temperature molto più alte della temperatura di fusione, per la mancanza di difetti che innescano la fusione; a queste temperature può avvenire la dissociazione dei gruppi NO_3 , e alla fine non si otterrebbe il liquido desiderato.

La scelta finale è stata quindi quella di costruire direttamente un modello di liquido. Per fare ciò, è necessario conoscere qualcosa delle sue proprietà microscopiche. Trattandosi di un composto ionico, è ragionevole trovare gruppi NO_3 e atomi Na (o K), dissociati tra loro, senza strutture particolari (la presenza di strutture instabili o di disposizioni relative privilegiate può essere indagata poi facendo evolvere la simulazione). Si è quindi deciso di disporre direttamente i gruppi NO_3 e gli atomi Na (o K) nella cella in modo disordinato, ma rispettando condizioni stringenti sulle distanze atomiche. I gruppi NO_3 sono stati disposti per primi, scegliendo in modo casuale le coordinate del centro (dove sta l'atomo N) e due angoli che determinano l'orientazione della struttura; una volta stabilita la struttura, si verifica che tutti e 4 gli atomi rispettino distanze minime da tutti gli atomi già disposti precedentemente; in caso contrario, il gruppo NO_3 viene scartato e si riprova a disporlo. Si prosegue fino ad esaurimento dei gruppi NO_3 ; allora vanno disposti in modo casuale gli atomi Na (o K), rispettando anche in questo caso distanze minime rispetto agli atomi già disposti. Particolare importanza ha il fatto che non devono trovarsi troppo vicini ioni positivi (due Na, ad esempio) o ioni negativi (gli O dei gruppi NO_3 , intorno a cui è concentrata la carica negativa).

Disporre gli atomi richiede un controllo sullo spazio rimasto disponibile (quando lo spazio viene esaurito, il tentativo di disposizione fallisce e si deve ricominciare da capo).

Un apposito programma è stato scritto col software Octave per costruire un plausibile liquido con struttura ioni positivi + ioni nitrati. Il programma può richiedere diversi giorni per ottenere una configurazione valida, se le condizioni sulle distanze minime sono particolarmente stringenti.

Al termine del calcolo, la struttura ottenuta è mostrata in Figura 2. La validità di questa struttura è mostrata dal fatto che nessuna instabilità si è manifestata alla partenza della simulazione di dinamica molecolare, e il rilassamento delle forze ha richiesto tempi piuttosto brevi.

2.4.8 Rilassamento del sale liquido

Una volta stabilite le condizioni iniziali, si è proceduto alla simulazione dinamica vera e propria, prendendo in considerazione il sale NaNO_3 . I calcoli preliminari richiedono due passi: 1) ricerca del GS iniziale, 2) rilassamento di forze e volume. Il passo 1) può essere ottenuto con tecniche standard DFT (diagonalizzazione dell'Hamiltoniana di Kohn-Sham), oppure usando direttamente CP (una simulazione CP con atomi tenuti fissi e elettroni portati a temperatura 0 K è equivalente alla ricerca del GS con tecniche più tradizionali). È stata scelta questa seconda tecnica perché più robusta, anche se più lenta, e più facilmente implementabile in una simulazione di dinamica molecolare. La convergenza al GS ha richiesto diversi giorni di calcolo, ma non ha presentato alcun particolare problema.

Il passo 2) ha due scopi: il primo è trovare il volume d'equilibrio per un sistema disordinato, il secondo è eliminare forze non fisiche (dovute ad esempio ad atomi troppo vicini) prima della simulazione vera e propria. Il secondo scopo è stato ottenuto senza difficoltà, poiché la geometria iniziale si è rivelata fisicamente plausibile e le forze sugli atomi erano già plausibili, tranne che in qualche caso. Il primo scopo ha richiesto più tempo; ciò è dovuto sia al fatto che non si avevano indicazioni iniziali precise, sia al fatto che per rilassare la cella in una simulazione molecolare è necessario introdurre una dinamica fittizia (i lati della cella diventano gradi di libertà dinamici) spesso problematica da gestire, che può causare oscillazioni

troppo veloci o cambiamenti troppo lenti (“congelando” la cella lontano dall'equilibrio). Il metodo che si è rivelato più efficace alla fine non è stato il semplice rilassamento della cella, ma il suo accoppiamento a un termostato a bassa temperatura (10 K) che impedisce oscillazioni eccessive ma permette una certa libertà di movimento, consentendo alla cella di raggiungere il volume d'equilibrio.

Anche per il rilassamento delle forze (che in questo caso non presentava problemi) si è visto che in generale è più efficace l'accoppiamento a un termostato a temperatura abbastanza bassa rispetto a una semplice ricerca del minimo, poichè in dinamica CP la struttura può essere “congelata” dalla scarsa mobilità ionica e dall'inerzia degli elettroni (la cui dinamica fittizia ha bisogno di un certo grado di energia – sottratta agli ioni – per permettere l'evoluzione del sistema).

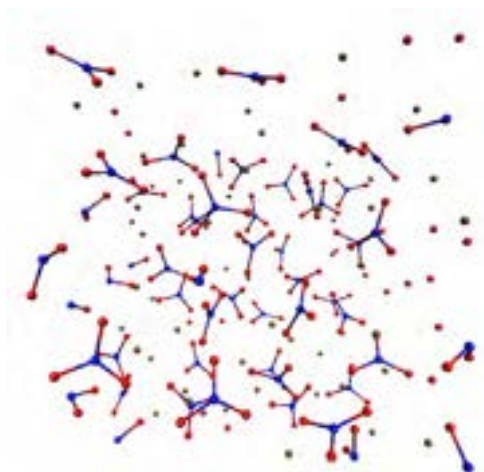


Figura 26- Dimensioni metriche ed esempi correlati Figura 2: Modello di NaNO₃ liquido. Le strutture triangolari sono i gruppi NO₃, gli atomi isolati sono gli atomi Na.

2.4.9 Sale liquido termostato

Il passo successivo è stato l'accoppiamento degli ioni con un termostato a temperatura in cui il sale è allo stato liquido (450 °C). Ciò è stato fatto mantenendo la dinamica della cella, in modo da poter studiare cambiamenti di volume dovuti alla temperatura e non ottenere pressione elevata nel liquido. Inizialmente, la dinamica della cella è stata lasciata completamente libera, ma si è visto poi che ciò causava instabilità ed oscillazioni eccessive (la “temperatura” della cella era oltre i 2000 K, prova di lontananza dall'equilibrio ed eccessivo scambio di energia con i gradi di libertà fisici). La cella è quindi stata termostatata a bassa temperatura per contenere le oscillazioni. I calcoli sono attualmente in corso.

Per ottenere informazioni su PDF, distribuzione angolare, diffusività ionica, è necessario portare avanti la simulazione per tempi più lunghi.

2.4.10 Tempi di calcolo

I calcoli svolti finora hanno permesso di fare considerazioni sulle possibilità e sui tempi di calcolo, e sull'efficienza della parallelizzazione del calcolo. Sul sistema considerato (270 atomi, corrispondenti a 54 unità NaNO₃) si ottiene parallelizzazione efficiente fino a circa 150 processi, mentre aumentando ancora il numero di core impiegati il guadagno si riduce di molto; per questo, si è deciso di usare, nel calcolo standard, 144 core. Con queste risorse, è possibile simulare tempi di circa 0.1 ps / giorno. Per accumulare dati sufficienti a calcolare le quantità descritte sono quindi necessarie alcune decine di giorni di calcolo. Per le quantità più complesse (conducibilità, viscosità) possono essere necessari tempi maggiori. Per trovare la temperatura di fusione servono tempi ancora maggiori (qualche decina di picosecondi), ma è probabile che il calcolo non sia fattibile con metodi ab-initio per altre ragioni.

È quindi evidente che è necessario fare una scelta ben selezionata dei sistemi da analizzare, poichè non è possibile fare un campionamento fine nelle due variabili temperatura / composizione. La scelta di pochi valori significativi di temperatura e alcuni valori di composizione è necessaria; in seguito si potranno interpolare i dati trovati sulla base di modelli fisici.

2.4.11 Prospettive

Al momento, il lavoro è giunto alla fine della fase preliminare, e il lavoro nei prossimi mesi consisterà principalmente nell'accumulare sufficienti dati per calcolare le quantità microscopiche e macroscopiche di interesse: dalle simulazioni sono direttamente calcolabili densità, PDF, distribuzioni angolari, diffusività degli ioni (da cui si può ottenere la conducibilità elettrica, dovuta agli ioni). Il comportamento della miscela a diversi componenti si può studiare semplicemente sostituendo alcuni atomi Na con atomi K, e rilassando di nuovo il volume. Il comportamento del sale a diverse temperature può essere studiato semplicemente variando la temperatura del termostato.

Altre due quantità di interesse studiabili sono la viscosità e la conduttività termica, che richiedono analisi un po' più complesse, ma accessibili.

Anche la decomposizione degli ioni NO_3 in NO_2 può essere studiata andando a temperature più alte, anche se non ci si possono attendere risultati molto precisi a causa delle approssimazioni usate (che comportano necessariamente errori nell'energia di legame di diversi centesimi di eV / atomo, non trascurabili nello studio di reazioni).

Un diverso discorso va fatto invece per lo studio delle temperature di fusione, tecnologicamente molto importante, ma difficilmente fattibile con metodi ab-initio a causa del limitato numero di atomi che è possibile simulare. Il metodo di coesistenza, descritto precedentemente, è difficilmente applicabile, anche a causa della complessità della cella fondamentale del cristallo solido (per applicare il metodo si dovrebbero simulare parecchie celle). Una possibilità da considerare è l'uso di dinamica molecolare empirica, che permetterebbe di simulare un numero di atomi sufficiente, ma non è semplice ottenere potenziali adatti.

Una soluzione intermedia potrebbe essere l'uso di tecniche DFT per calcolare l'energia del sistema di interesse in un gran numero di configurazioni, e poi usare i risultati per ottenere un fit dell'energia potenziale scritta in forma molto generale; questo potenziale andrà poi usato nella dinamica molecolare empirica. La differenza rispetto alla dinamica empirica vera e propria è che in questo caso il potenziale non è scritto dal confronto con (pochi) dati sperimentali, ma con (parecchi) risultati teorici. Ciò permette di costruire potenziali dalle forme molto complesse che riproducono bene i risultati ottenibili con la dinamica molecolare ab-initio, anche se viene persa la garanzia di validità data dai risultati sperimentali.

Per concludere, calcoli di quantità microscopiche (distribuzioni di distanze e angoli, diffusività) e di alcune quantità macroscopiche semplici (densità, conducibilità ionica) possono essere svolti senza alcun problema una volta accumulati dati a sufficienza, e la loro variazione con temperatura e composizione può essere studiata senza difficoltà, compatibilmente con il tempo e le risorse di calcolo a disposizione. Quantità macroscopiche come la viscosità e la conduttività termica possono essere studiate con particolari tecniche già descritte in letteratura, che ovviamente non garantiscono risultati ma sono in ogni caso applicabili. Lo studio della transizione liquido-solido (soprattutto nel caso di miscele) rappresenta invece un'attività di ricerca più difficile, che presumibilmente richiederà lo sviluppo di tecniche specifiche, tempi lunghi e l'uso di diverse tecniche di dinamica molecolare; i risultati in questo caso non sono affatto garantiti, anche se si tratta probabilmente dell'attività di ricerca più interessante e tecnologicamente importante.

3 Analisi economica preliminare

In questa fase della ricerca è impossibile condurre una analisi economica correlata alla possibilità dell'utilizzo dei nanoPCM appena caratterizzati.

Ciò è dovuto principalmente al fatto che non si è ancora potuto quantificare l'eventuale risparmio connesso alla riduzione del volume di accumulo ed alla riduzione della superficie di scambio e, anche, l'incremento di costo del nuovo mezzo di accumulo.

Ricordiamo che un aumento della capacità di accumulo del 20-30%, così come misurato, corrisponde ad una proporzionale riduzione di volume e quindi dei costi connessi alla realizzazione delle tanche (liner di contenimento, spessori di isolamento termico, ...).

Invece, per poter quantificare la riduzione della superficie di scambio necessaria (tubazioni, alettature,) occorrerebbe conoscere un parametro che non si è potuto ancora misurare, ovvero la diffusività termica. Per quanto concerne, invece, il mezzo di accumulo è facile dire che il nanoPCM è costituito da normali sali fusi del costo indicativo, per una miscela di "sali solari", che potrebbe aggirarsi sui 5-7 euro/kg e da nanoparticelle, ad esempio $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, il cui costo potrebbe aggirarsi sui 10 euro/kg.

Il sola materiale base, essendo le nanoparticelle a concentrazione dell'1%wt, dovrebbe avere un incremento di costo, rispetto al PCM base, inferiore al 2%, circa 5.05-7.03 euro/kg. A questo però andrebbe aggiunto il costo di produzione che comprende diverse voci (ammortamento macchinari, consumi energetici, spese di personale, ricavi, ...) e che è strettamente connesso al processo produttivo "industriale" che si andrà ad applicare, e che al momento non è stato ancora completamente identificato.

Ricordiamo, in conclusione, che il costo "obiettivo" per un sistema di accumulo di energia termica competitivo è universalmente riconosciuto essere di circa 20 euro al kWh di capacità di accumulo. Nel proseguo della attività di ricerca si dovranno raccogliere tutti gli elementi necessari a verificare il nostro posizionamento rispetto all'obiettivo indicato.

4 Discussione e conclusioni

Scopo del presente lavoro era quello di analizzare la possibilità di questa possibilità di utilizzare dei materiali a cambiamento di fase (PCM), eventualmente con l'aggiunta di opportune quantità di nanoparticelle, al fine di ottenere un mezzo di accumulo in cui siano massimizzate sia la densità di energia accumulata che l'efficienza dello scambio termico, ovvero sia ridotto il costo del kWh termico accumulato.

A tal fine si è fatto riferimento ai PCM che presentano temperature di fusione comprese tra i 120°C ed i 600°C. Dopo una estesa analisi della bibliografia esistente, si è arrivati a selezionare e, quindi, caratterizzare tre materiali di riferimento a cambiamento di fase con temperature di fusione medio-basse, medie ed alte. Questi sono: $\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-KNO}_3$ (120°C), $\text{Na}_2\text{NO}_3\text{-K}_2\text{NO}_3$ (222°C) e $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ (496°C).

In modo perfettamente analogo si è proceduto alla individuazione di quelle nanoparticelle, da miscelare ai PCM di base, che mostrassero una elevata compatibilità con il solvente. Le nanoparticelle selezionate sono state: la SiO_2 e la TiO_2 . Con tali nanoparticelle sono stati prodotti e caratterizzati due nanoPCM aventi come PCM di base il nitrato di sodio e potassio e nei quali la quantità di nanoparticelle presenti variava tra l'1%wt ed il 3%wt.

La caratterizzazione dei nanoPCM prodotti ha evidenziato come l'aggiunta di nanoparticelle al PCM di base sia capace di incrementare le proprietà termofisiche e, in particolare, la capacità termica specifica. Tale incremento si manifesta in modo più o meno marcato in funzione della tipologia e della quantità delle nanoparticelle presenti. In particolare, la non proporzionalità con la quantità di nanoparticelle aggiunte è evidente: infatti, il nanoPCM con il 3% di nanoparticelle manifesta in generale delle proprietà inferiori a quello con l'1% mentre quest'ultimo ha un incremento del cp del 20-25% rispetto al PCM base. Molti studi in letteratura fanno risalire questo comportamento "anomalo" (non sono più rispettate le leggi che regolano le miscele) alla creazione di una zona di transizione tra particella e solvente, il PCM, avente elevate caratteristiche di scambio termico e di capacità di accumulo di energia. La presenza di detta zona, spesso circa 1 nm, unita alla enorme superficie di scambio associata alle particelle di dimensione nanometrica, consentono di alterare in modo significativo le caratteristiche termofisiche del mezzo di base.

Infine, si è effettuato lo studio, con tecniche di dinamica molecolare, delle proprietà di miscele di sali fusi a diverse temperature e composizioni e della loro temperatura di fusione. Il metodo, se efficace, fornirebbe un modo per prevedere teoricamente le proprietà di nuove miscele e avere indicazioni su quali possibili nuovi composti è opportuno sperimentare. Con il metodo sviluppato, una volta accumulati dati a sufficienza, possono essere svolte valutazioni di quantità microscopiche (distribuzioni di distanze e angoli, diffusività) e di alcune quantità macroscopiche semplici (densità, conducibilità ionica) e studiata la loro variazione con temperatura e composizione. Quantità macroscopiche come la viscosità e la conduttività termica potranno essere studiate con particolari tecniche già descritte in letteratura mentre lo studio della transizione liquido-solido (soprattutto nel caso di miscele) rappresenta invece un'attività di ricerca complessa e che richiederà lo sviluppo di tecniche specifiche.

Purtroppo, limiti connessi alle quantità di nanoPCM producibili e la strumentazione attualmente in possesso di Enea non hanno permesso di valutare un secondo parametri di grande interesse, la diffusività termica. L'incremento di diffusività termica, secondo la bibliografia esistente, sarebbe legato alle stesse cause che producono quello del calore specifico ed è, quindi, lecito aspettarsi anche questa variazione di proprietà.

Concludendo, la presente attività di ricerca ha dimostrato la possibilità di sviluppare un nuovo mezzo di accumulo a cambiamento di fase con capacità di accumulo e di scambio termico maggiorate, costituito da un PCM di base e da opportune nanoparticelle disperse. Tali caratteristiche permetteranno la concezione e lo sviluppo di un sistema di accumulo di dimensioni più compatte e con uno scambio termico efficiente.

Questa attività di ricerca dovrebbe quindi proseguire affrontando i seguenti temi:

- Valutazione dell'effetto delle nanoparticelle sulla diffusività termica del nanoPCM;
- Valutazione della durabilità (mantenimento nel tempo delle caratteristiche) del nanoPCM;
- Progettazione di un elemento base di scambio termico e sua caratterizzazione sperimentale;
- Studio di un metodo di produzione "industriale" del nanoPCM e valutazioni economiche.

5 Riferimenti bibliografici

1. World Energy Outlook, IEA International Energy Agency, 2011
2. Technology Roadmap. Solar Heating and Cooling, IEA International Energy Agency, 2012
3. S. M. Hasnain, Review on sustainable thermal energy storage technologies. Part I: Heat Storage Materials and techniques, *Energy Conversion Management* Vol. 39, No. 11, pp. 1127-1138, 1998
4. Ulf Herrmann, David W. Kearney, Survey of Thermal Energy Storage for Parabolic Trough Power Plants, *Journal of Solar Energy Engineering*, MAY 2002, Vol. 124
5. D. Laing, Solar Thermal Energy Storage Technologies, ENERGY FORUM, 10000 Solar GIGAWATTS, Hannover, 23. April 2008
6. Gil, M. Medrano, I. Martorell, A. Lazaro, P. Dolado, B. Zalba, L.F. Cabeza, State of the art on high temperature thermal energy storage for power generation. Part 1—Concepts, materials and modellization, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14 (2010) 31–55
7. Sharma, V.V. Tyagi, C.R. Chen, D. Buddhi, Review on thermal energy storage with phase change materials and applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13 (2009) 318–345
8. Zalba B, Mari'n JM, Cabeza LF, Mehling H. Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications. *Appl Therm Eng* 2003;23:251–83.
9. R. Tamme, T. Bauer, J. Buschle, D. Laing, H. Muller-Steinhagen, W.D. Steinmann, Latent heat storage above 120°C for applications in the industrial process heat sector and solar power generation, *Int. J. Energy Res.* 2008; 32:264–271
10. Michels, H.; Pitz-Paal, R. (2007) "Cascaded latent heat storage for parabolic trough solar power plants." *Solar Energy*, 81: 829–837.
11. Aceves-Saborio S, Nakamura H, Reistad GM. Optimum efficiencies and phase change temperatures in latent heat storage systems. *ASME Adv Energy Syst Div Publ AES* 1992;27:17–24.
12. Levin, E. M.; Robbins, C. R.; McMurdie, H. F. Phase Diagrams for Ceramists. National Bureau of Standards, multivolume compilation from 1905 to 1989. American Ceramic Society.
13. ACerS and NIST. Phase Equilibria Diagrams. NIST Standard Reference Database 31. American Ceramic Society and National Institute of Standards and Technology.
14. FactSage 6.2 Thermochemistry Software. Thermfact/CRCT (Montreal, Canada) and GTT-Technologies (Aachen, Germany) (2010).
15. HSC Thermochemistry Software Version 5.11. Outotec. (2010).
16. Do Couto Aktay KS, Tamme R, Muller-Steinhagen H. Thermal conductivity of high-temperature multicomponent materials with phase change. *Int J Thermophys* 2008;29:678–92.
17. Lane GA. Solar heat storage: latent heat material, volume II: technology. CRC Press; 1986.
18. Tamme R, Laing D, Steinmann WD. Advanced thermal energy storage technology for parabolic trough. *J Solar Energy Eng-Trans ASME* 2004;126:794–800.
19. Acem Z. Nouveaux composites graphite/sel destines au stockage d'energie thermique a haute temperature: de l'elaboration au developement de methodes de caracterisation thermique de materiaux conducteurs orthotropes. Ph.D. thesis. University of Bordeaux, France; 2007.
20. Tamme R. The DISTOR project consortium—objective—achievements. DISTOR dissemination workshop "Energy Storage for Direct Steam Solar Power Plants", PSA Almeria, Spain; 2007.

21. Indranil Manna, Synthesis, Characterization and Application of Nanofluid. An Overview, *Journal of the Indian Institute of Science* VOL 89:1 Jan–Mar 2009
22. R. Saidur, K.Y. Leong, H.A. Mohammad, A review on applications and challenges of nanofluids, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15 (2011) 1646–1668
23. S. K. Das, N. Putra, P. Thiesen, W. Roetzel, Temperature Dependence of Thermal Conductivity Enhancement for Nanofluids, *Journal of Heat Transfer, ASME*, Aug 2003
24. J. A. Eastman, S. U. S. Choi, S. Li, W. Yu, and L. J. Thompson, Anomalous increase in effective thermal conductivities of ethylene glycol-based nanofluids containing copper nanoparticles, *Applied physics letters*, Vol. 78, N. 6, Feb 2001
25. X. Wang, X. Xu, S. Choi, Thermal conductivity of nanoparticle-fluid mixture, *Jnl. of thermophysics and heat transfer*, vol 13, no. 4, 1999
26. Y. Xuan, Q. Li, Heat transfer enhancement of nanofluids, *Int. Journal of Heat and Fluid Flow* 21 (2000) 58-64
27. Y. Cai, H. Ke, J. Dong, Q. Wei, J. Lin, Y. Zhao, L. Song, Y. Hu, F. Huang, W. Gao, Hao Fong, Effects of nano-SiO₂ on morphology, thermal energy storage, thermal stability and combustion properties of electrospun lauric acid/PET ultrafine composite fibers as form-stable phase change materials, *Applied Energy* 88 (2011) 2106–2112
28. M. Corcione, M. Cianfrini, A. Quintino, Pumping Energy Saving Using Nanoparticle Suspensions as Heat Transfer Fluids, *Journal of Heat Transfer, ASME*, Dec 2012, Vol. 134
29. H. Tiznobaik, D. Shin, Enhanced specific heat capacity of high-temperature molten salt-based nanofluids, *Int. Journal of Heat and Mass Transfer* 57 (2013) 542–548
30. G. C. Glatzmaier, J. Gomez, S. Pradhan, A. Starace, J. Wang, Heat Capacity Enhancement by the Addition of Micro and Nanoscale Particles to Storage Fluids, 2011
31. D. Shin, D. Banerjee, Enhanced Specific Heat of Silica Nanofluid, *Journal of Heat Transfer, ASME*, Feb 2011, Vol. 133
32. D. Shin, D. Banerjee, Enhancement of specific heat capacity of high-temperature silica-nanofluids synthesized in alkali chloride salt eutectics for solar thermal-energy storage applications, *Int. Journal of Heat and Mass Transfer* 54 (2011) 1064–1070
33. Araki, N., Matsuura, M., Makino, A., Hirata, T., and Kato, Y., 1988, Measurement of Thermophysical Properties of Molten Salts: Mixtures of Alkaline Carbonate Salts, *Int. J. Thermophys.*, 9, pp. 1071–1080
34. <http://en.wikipedia.org/wiki/Nanoparticle>
35. Judith C. Gomez, High-Temperature Phase Change Materials (PCM) Candidates for Thermal Energy Storage (TES) Applications, NREL/TP-5500-51446, September 2011
36. Judith Gomez, Greg C. Glatzmaier, Anne Starace, Craig Turchi, Jesus Ortega, High Temperature Phase Change Materials for Thermal Energy Storage Applications, NREL/CP-5500-52390, August 2011
37. Antoni Gil, Marc Medrano, Ingrid Martorell, Ana Lazaro, Pablo Dolado, Belen Zalba, Luisa F. Cabeza, State of the art on high temperature thermal energy storage for power generation. Part 1- Concepts, materials and modellization, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14 (2010) 31–55
38. Doerte Laing, Solar Thermal Energy Storage Technologies, German Aerospace Center (DLR), ENERGY FORUM 10000 Solar GIGAWATTS, Hannover 23 April 2008

- 39.L.F. Cabeza, A. Castell, C. Barrenechea, A. de Gracia, A.I. Fernández, Materials used as PCM in thermal energy storage in buildings: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15 (2011) 1675–1695
- 40.Murat M. Kenisarin, High-Temperature Phase Change Materials for Thermal Energy Storage, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14 (2010) 955-970.
- 41.S.D. Sharma, Kazunobu Sagara, Latent heat storage materials and systems: a review, *International Journal of Green Energy*, 2: 1–56, 2005
- 42.Mohammed M. Farid, Amar M. Khudhair, Siddique Ali K. Razack, Said Al-Hallaj, A review on phase change energy storage: materials and applications, *Energy Conversion and Management* 45 (2004) 1597–1615
- 43.Forsberg, C. W.; Peterson, P. F.; Zhao, H. (2007). "High-Temperature Liquid-Fluoride-Salt Closed-Brayton-Cycle Solar Power Towers." *Journal of Solar Energy Engineering*, 129; 141–146.
- 44.Williams, D. F. (2006). "Assessment of Candidate Molten Salt Coolants for the NGNP/NHI Heat-Transfer Loop." Report from Oak Ridge National Laboratory for the U.S. Department of Energy (DE-AC05-00OR22725), June 2006.
- 45.LUZ Industries Israel (1988). "Thermal Storage for Medium Temperature Solar Electric Power Plants Using PCMs: A Preliminary Assessment." Phase-Change Thermal Energy Symposium. October 19-20. California, U.S.
- 46.Hoshi, A.; Mills, D.; Bittar, A.;Saitoh, T. (2005). "Screening of High Melting Point Phase Change Materials (PCM) in Solar Thermal Concentrating Technology Based on CLFR." *Solar Energy*, 79; 332–339.
- 47.F. Little, Molten Salt-Carbon Nanotube Thermal Energy Storage for Concentrating Solar Power Systems, DOE Peer Review, Texas A&M University, 2011
- 48.J. Kang Theoretical Physics Seminar. Nanomaterials for Thermal Energy Storage: First-Principles Molecular Dynamics Study,NREL, 2011
- 49.D. Banerjee Nano-devices for thermal management, sensing and thermal storage, Texas A&M University, 2011.
- 50.G. C. Glatzmaier, S. Pradhan, J. Kang, C. Curtis, D. Blake, Encapsulated Nanoparticle. Synthesis and Characterization for Improved Storage Fluids, NREL/CP-5500-49362, October 2010
- 51.C. Curtis, Technologically Relevant Nanomaterials for Thermal Energy Storage in Concentrating Solar Power Plants, Solar Energy Technologies Program Peer Review, NREL, 2010
- 52.D. Banerjee, Molten Salt-Carbon Nanotube Thermal Energy Storage for Concentrating Solar Power Systems, Solar Energy Technologies Program Peer Review, NREL, 2010
- 53.J. Stekli, CSP Team, DOE CSP R&D:Storage Award Overview, DOE HQ, April 28, 2010
- 54.D. Banerjee, M. Schuller, C. Kurwitz, F. Little, Molten Salt-Carbon Nanotube Thermal Energy Storage for Concentrating Solar Power Systems, Texas A&M Annual Report, February 9, 2010
- 55.D. Banerjee, M. Schuller, C. Kurwitz, F. Little, Molten Salt-Carbon Nanotube Thermal Energy Storage for Concentrating Solar Power Systems, Texas A&M Annual Report, February 9, 2010
- 56.Bradshaw, R.W. Viscosity of Multi-component Molten Nitrate SaltsLiquidus to 200_C, SANDIA report SAND2010-1129

6 Abbreviazioni ed acronimi

| | |
|--------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|
| CSP | Potenza solare concentrata (Concentrating Solar Power) |
| LCOE | Costo livellato dell'energia (Levelized Cost Of Energy) |
| LHTES | Accumulo energia termica a calore latente (Latent Heat Thermal Energy Storage) |
| TES | Accumulo energia termica (Thermal Energy Storage) |
| PCM | Materiali a cambiamento di fase (Phase Change Materials) |
| CLHSM | Materiale composito di accumulo a calore latente (Composite Latent Heat Storage Material) |

Lista Figure

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1- Schema impianti CSP | 7 |
| Figura 2- Concetti di accumulo termico | 9 |
| Figura 3- Differenze di energia cumulata tra calore sensibile e calore latente | 10 |
| Figura 4- Calore latente e temperatura di fusione per differenti famiglie di materiali | 10 |
| Figura 5- Schema di trasferimento di calore tra fluido e PCM | 11 |
| Figura 6- Classificazione dei mezzi di accumulo a calore latente | 12 |
| Figura 7- Selezione di materiali a cambiamento di fase | 12 |
| Figura 8- Schema di flusso rappresentante i vari passi che conducono allo sviluppo di un sistema di accumulo a calore latente | 18 |
| Figura 9- A destra è riportato il calore specifico medio della miscela ternaria nell'intervallo 250-400°C; a sinistra è riportato il calore specifico miscela e dei componenti puri. | 19 |
| Figura 10- Punti di fusione e solidificazione della miscela ternaria con il litio. | 20 |
| Figura 11- Viscosità in funzione della temperatura, la miscela binaria (linea blu) nell'intervallo 250-550°C, la miscela ternaria (linea nera) nell'intervallo 150-550°C. | 20 |
| Figura 12- Sforzo di taglio vs. gradiente di velocità, a destra la miscela binaria nell'intervallo 250-550°C a sinistra la miscela ternaria con il litio nell'intervallo 150-550°C. | 21 |
| Figura 13- Calore specifico medio in funzione della temperatura, a destra della miscela 50/50 di Na ₂ CO ₃ -K ₂ CO ₃ , a sinistra della miscela 47/53 di Na ₂ CO ₃ -K ₂ CO ₃ , nell'intervallo 50-530°C. | 21 |
| Figura 14- A destra punti di fusione della miscela della miscela 50/50 di Na ₂ CO ₃ -K ₂ CO ₃ , a sinistra punti di fusione della miscela 47/53 di Na ₂ CO ₃ -Li ₂ CO ₃ . | 22 |
| Figura 15- Nanopolvere di silicio (wikipedia) | 24 |
| Figura 16- Esempi di nano strutture di tipo cilindrico (nano tubi – NT) e sferico cavo (nanosfere – NB) | 25 |
| Figura 17- Campioni di nanofluidi con Al ₂ O ₃ (senza alcuno stabilizzatore: la stabilità cambia nel tempo (22) | 25 |
| Figura 18- Conducibilità termica effettiva del glicole etilenico con lo 0.3% vol di nanoparticelle di Cu 24 | 25 |
| Figura 19- Dimensioni metriche ed esempi correlati | 26 |
| Figura 20- Calore specifico medio vs. la temperatura della miscela binaria con 1%TiO ₂ (.blu); | 31 |
| Figura 21- Punti di fusione delle miscele PCM nano caricate, a sinistra 64NaNO ₃ /36KNO ₃ /3%TiO ₂ , | 31 |
| Figura 22- Punti di fusione della miscela PCM nano caricata, 64NaNO ₃ /36KNO ₃ /2%SiO ₂ . | 32 |
| Figura 23- Immagini SEM delle nanoparticelle di SiO ₂ sulla superficie dei grani di sale. | 33 |
| Figura 24- Immagini SEM delle nano particelle di TiO ₂ sulla superficie dei grani di sale; le nanoparticelle appaiono relativamente disperse con aggregati di poche centinaia di nm . | 33 |
| Figura 25- Cristallo di NaNO ₃ , visto da due diverse prospettive. Le strutture triangolari sono i gruppi NO ₃ , mentre gli atomi isolati sono gli atomi Na. | 38 |
| Figura 26- Dimensioni metriche ed esempi correlati Figura 2: Modello di NaNO ₃ liquido. Le strutture triangolari sono i gruppi NO ₃ , gli atomi isolati sono gli atomi Na. | 40 |

Lista Tabelle

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <i>Tabella 1 – Sistemi di accumulo di energia</i> | 6 |
| <i>Tabella 2 – Confronto tra differenti modi di accumulo del calore (3)</i> | 7 |
| <i>Tabella 3 – Intervalli di temperatura ed applicazioni per PCM</i> | 8 |
| <i>Tabella 4 – Elenco di alcuni PCM con temperatura di fusione compresa tra 120 e 200°C</i> | 13 |
| <i>Tabella 5 – Elenco di alcuni PCM con temperatura di fusione compresa tra 200 e 300°C</i> | 14 |
| <i>Tabella 6 – Elenco di alcuni PCM con temperatura di fusione compresa tra 300 e 400°C</i> | 15 |
| <i>Tabella 7 – Elenco di alcuni PCM con temperatura di fusione compresa tra 400 e 600°C</i> | 17 |
| <i>Tabella 8 –Lista dei sali di base selezionati per la fase di caratterizzazione, [rif. carbonati</i> | 18 |
| <i>Tabella 9 – Calore latente e temperature di fusione e solidificazione di due miscele di carbonati</i> | 22 |
| <i>Tabella 10 –Nanoparticelle selezionate.</i> | 29 |
| <i>Tabella 11 – Composizioni PCM-nanoparticelle analizzate</i> | 30 |
| <i>Tabella 12 – Calore specifico medio delle miscele di PCM nano caricate.</i> | 31 |
| <i>Tabella 13 – Sono riportate le dimensioni (ZAVE) e le polidispersività (poly) di tutte e cinque i campioni dopo 10' e 20' minuti di sonicazione con punta ad ultrasuoni ad alta potenza.</i> | 32 |
| <i>Tabella 14 – Calore latente e temperature di fusione e solidificazione di tre nanoPCM con miscela binaria</i> | 33 |
| <i>Tabella 15 – Confronto tra le proprietà geometriche dei sali calcolate (calc.) e quelle sperimentali (exp.). Il cristallo ha geometria esagonale; la quantità a è il lato di base della cella, la quantità c è l'altezza. La quantità N-O è la distanza tra il centro N dello ione nitrato (NO₃) e gli ossigeni disposti a triangolo intorno ad esso.</i> | 38 |