



Ricerca di Sistema elettrico

Studio e sviluppo di un mezzo di accumulo a calore latente a media temperatura (200-400 °C) costituito da una miscela di sali e nanoparticelle

M. Chieruzzi, J. M. Kenny, A. Miliozzi



Università degli Studi di Perugia
Dipartimento di Ingegneria Civile e Ambientale,
Polo Scientifico e Didattico di Terni

STUDIO E SVILUPPO DI UN MEZZO DI ACCUMULO A CALORE LATENTE A MEDIA TEMPERATURA (200-400 °C)
COSTITUITO DA UNA MISCELA DI SALI E NANOPARTICELLE

Manila Chieruzzi, Josè Maria Kenny (Università di Perugia)
Adio Miliozzi (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

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "*Studio e sviluppo di un mezzo di accumulo termico a calore latente a media temperatura basato sull'utilizzo di sali e nanoparticelle*"

Responsabile scientifico ENEA: Adio Miliozzi

Responsabile scientifico Università di Perugia : Josè Maria Kenny

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>Selezione dei PCM a media e medio-alta temperatura</i>	7
2.1.3 <i>Caratterizzazione dei PCM a media e medio-alta temperatura</i>	9
2.1.3.1 Caratterizzazione del sale NaNO ₃ -KNO ₃	9
2.1.3.2 Caratterizzazione del sale KNO ₃	11
2.2 SELEZIONE E CARATTERIZZAZIONE DELLE NANOPARTICELLE DA MISCELARE CON I PCM DI BASE	14
2.2.1 <i>Introduzione</i>	14
2.2.2 <i>Definizione e classificazione delle nanoparticelle</i>	17
2.2.3 <i>Proprietà</i>	19
2.2.4 <i>Sintesi</i>	19
2.2.5 <i>Morfologia</i>	20
2.2.6 <i>Caratterizzazione</i>	20
2.2.7 <i>Selezione delle nanoparticelle</i>	21
2.2.8 <i>Caratterizzazione delle nanoparticelle selezionate</i>	21
2.2.8.1 SiO ₂	21
2.2.8.2 Al ₂ O ₃	22
2.2.8.3 SiO ₂ -Al ₂ O ₃	22
2.3 SVILUPPO E CARATTERIZZAZIONE DEI NANOPCM	23
2.3.1 <i>Introduzione</i>	23
2.3.2 <i>Definizione delle miscele PCM-nanoparticelle da realizzare</i>	23
2.3.3 <i>NaNO₃-KNO₃ e nanoparticelle</i>	23
2.3.3.1 <i>Composizione</i>	23
2.3.3.2 <i>Metodi e protocollo di miscelamento</i>	23
2.3.3.3 <i>Misura della capacità termica</i>	24
2.3.3.4 <i>Misura della temperatura di fusione e calore di fusione</i>	26
2.3.3.5 <i>Analisi morfologica</i>	27
2.3.3.6 <i>Analisi dei risultati</i>	27
2.3.4 <i>KNO₃ e nanoparticelle</i>	28
2.3.4.1 <i>Composizione</i>	28
2.3.4.2 <i>Metodo e protocollo di miscelamento</i>	28
2.3.4.3 <i>Misura della capacità termica</i>	28
2.3.4.4 <i>Misura della temperatura di fusione e calore di fusione</i>	29
2.3.4.5 <i>Analisi morfologica</i>	30
2.3.4.6 <i>Analisi dei risultati</i>	30
3 DISCUSSIONE E CONCLUSIONI	31
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	32
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	34

Sommario

Al fine di rendere l'energia solare a concentrazione competitiva con le altre fonti convenzionali è necessario ridurre i costi per la realizzazione e manutenzione degli impianti solari. Il sistema di accumulo termico è uno degli elementi base per ottenere tale riduzione di costo dell'energia poiché consente di migliorarne il funzionamento e aumentarne la capacità operativa. Una soluzione con ottime prospettive 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. In questo lavoro, sono stati sviluppati e caratterizzati quattro potenziali nanoPCM da utilizzare per temperature comprese tra i 120°C ed i 600°C, che potranno costituire l'elemento cardine per lo sviluppo di sistemi alternativi di accumulo termico che siano più compatti ed efficienti, e potenzialmente di basso costo, di quelli di uso attuale. Le prove effettuate hanno evidenziato un incremento significativo delle caratteristiche termiche del nuovo mezzo di accumulo, con particolare riferimento alla capacità termica specifica. Inoltre, sono stati individuati i parametri fondamentali della produzione dei nanoPCM che possono condizionare fortemente il risultato finale e quindi le caratteristiche del mezzo stesso.

1 Introduzione

Gli impianti solari termodinamici o CSP (Concentrated Solar Power) può dare, in una prospettiva di medio termine, un contributo significativo allo sviluppo di un sistema di produzione dell'energia elettrica sostenibile sia nell'ambito del sistema elettrico nazionale che per gli sviluppi previsti in aree in cui la radiazione solare diretta è più favorevole, come il Nord Africa, con trasmissione in Europa dell'energia elettrica prodotta.

Lo sviluppo di tali impianti impone come obiettivo principale la riduzione dei costi affinché questi diventino sempre più competitivo con quelli tradizionali a combustibili fossili. Il sistema di accumulo termico (TES), quasi sempre presente negli impianti CSP, è uno degli elementi base per ottenere tale riduzione di costo dell'energia poiché consente di migliorarne il funzionamento e aumentarne la capacità operativa.

Una soluzione alternativa all'accumulo a calore sensibile con ottime prospettive di riduzione dei costi è quella basata sullo sfruttamento del calore latente (materiali a cambiamento di fase, PCM). Questo tipo di soluzione, che utilizza materiali a basso costo ed alta densità di energia, è però condizionata dalla loro ridotta capacità di trasporto del calore (diffusività termica). Sulla base di recenti studi, l'uso di materiali a cambiamento di fase miscelati con una opportune quantità di nano particelle sembrerebbe poter incrementare sia la capacità termica del mezzo che la sua diffusività.

Il Ministero dello Sviluppo Economico ed ENEA hanno stipulato un Accordo di Programma (2012.2014) in base al quale è concesso il contributo finanziario per l'esecuzione delle linee di attività del Piano Triennale della Ricerca e Sviluppo di Interesse Generale per il Sistema Elettrico Nazionale. In tale ambito, il PAR 2012 prevede una linea di attività (Linea Progettuale 2 - Solare Termodinamico del Progetto B.1.3 - Energia elettrica da fonte solare) dedicata allo studio nuovi sistemi di accumulo termico per impianti CSP basati sull'utilizzo di mezzi a cambiamento di fase (sali fusi) miscelati con opportune nanoparticelle.

L'ENEA e il Dipartimento di Ingegneria Civile e Ambientale dell'Università di Perugia hanno sottoscritto un accordo di collaborazione riguardante lo studio di soluzioni tecnologiche in grado di condurre a sistemi di accumulo termico per impianti solari termodinamici più compatte utilizzando, come mezzo di accumulo a calore latente, dei PCM, con particolare riferimento alla possibilità di incrementarne la capacità di accumulo e la diffusività termica attraverso l'aggiunta di piccole quantità di opportune nanoparticelle.

Oggetto del contratto è lo sviluppo e la caratterizzazione di nuovi mezzi di accumulo termico, per medie (180-250°C) e medio-alte (350-400°C) temperature, che utilizzano una miscela di materiali a cambiamento di fase (PCM) con aggiunta di nano particelle. Tali mezzi (nano-PCM) costituiranno l'elemento cardine per lo sviluppo di sistemi alternativi di accumulo termico che siano più compatti e potenzialmente di basso costo di quelli di uso attuale.

Le attività prevedono la realizzazione e la caratterizzazione di nuovi materiali a cambiamento di fase nano caricati (nano-PCM) attraverso la selezione e caratterizzazione dei PCM di base e delle nanoparticelle da aggiungere agli stessi nonché lo studio e sviluppo di metodi di miscelamento PCM-nanoparticelle in grado di assicurare il perfetto miscelamento e distribuzione dei singoli componenti.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Selezione e caratterizzazione dei PCM di base

2.1.1 Introduzione

La crescente domanda mondiale di energia¹ incrementa il consumo dei combustibili fossili e, di conseguenza, le emissioni di anidride carbonica. 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 solare²⁵. 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.

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 e dell'uso più efficiente della turbina e degli altri componenti del blocco di generazione.

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 calore⁶⁻⁸. Ciò è dovuto, principalmente, alla loro elevata densità di energia di accumulo e alla loro capacità di fornire calore a temperatura costante.

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.

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 1). Chiaramente, il riferimento preferenziale sarà quello compreso tra i 120 ed i 600 °C, intervallo nel quale risiedono le applicazioni di maggiore interesse commerciale.

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 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.

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 conduttività termica (diffusività) in fase solida, che è insufficiente per lo sviluppo di TES efficienti⁹. La conducibilità termica del PCM influenza significativamente la densità di potenza e il progetto dei sistemi di scambio termico (tempo di carica e scarica).

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 1 – Intervalli di temperatura ed applicazioni per PCM

2.1.2 Selezione dei PCM a media e medio-alta temperatura

Per poter 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 media e medio-alta temperatura, si ritiene opportuno di far riferimento ad una classificazione basata sulle temperature caratteristiche di dette applicazioni (vedi Tabella 1). Un esempio è quello riportato in Figura 1.

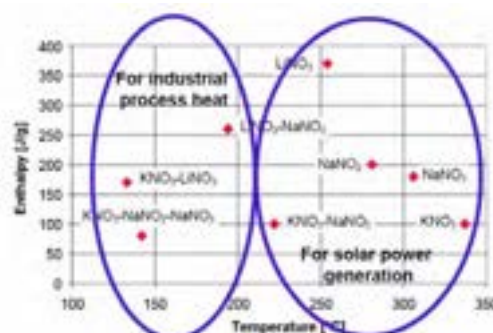


Figura 1- Selezione di materiali a cambiamento di fase

Nel nostro caso, così come richiesto dall'oggetto del presente lavoro, faremo riferimento ad applicazioni solari termodinamiche utilizzando i collettori parabolici lineari e caratterizzate da temperature comprese tra i 200 ed i 400°C. Su questa base, e facendo riferimento a quanto riportato in letteratura, è possibile stilare delle liste, non esaustive, riportate (Tabella 2 e Tabella 3) in cui sono evidenziate alcune delle principali caratteristiche dei PCM.

Composizione	a - wt% b - mol%	T fus.	Calore latente
		°C	J/g
LiNO ₃		253	363
NaNO ₃ (54)–46KNO ₃	a	222	117
KNO ₃ (54)–46NaNO ₃	a	222	100
NaNO ₂ (80)–20NaOH	b	232	252
NaNO ₂ (27)–73NaOH	b	237	294
NaNO ₃ (70)–30NaOH	b	247	158
LiNO ₃ (93.6)–6.4NaCl	a	255	354
LiNO ₃ (97.4)–2.6Ba(NO ₃) ₂	b	253	368
NaNO ₃ (18.5)–81.5NaOH	b	257	292
NaNO ₂ -NaOH	b	265	313
NaNO ₃ (41)–59NaOH	b	266	278
Ca(NO ₃) ₂ (40.85)–59.15LiCl	b	270	167
NaNO ₃ -NaOH	b	271	265
NaNO ₃ (18.3)–3.6NaCl–78.1NaOH	b	242	242
NaNO ₃ (86.3)–8.4NaCl–5.3Na ₂ SO ₄	b	287	177
LiOH(30)–70NaOH	b	213	305
NaOH(20)–80NaNO ₂	b	231	230
LiOH(63)–37LiCl	b	264	437
NaOH(59)–41NaNO ₃	b	266	278
LiOH(65.5)–34.5LiCl	b	274	339
NaOH(78.1)–3.6NaCl–18.3NaNO ₃	b	242	242
LiOH(62)–36.5LiCl–1.5KCl	b	282	300
LiOH(62)–36.5LiCl–1.5KCl	b	282	300
NaOH(85.8)–7.8NaCl–6.4Na ₂ CO ₃	b	282	316
NaOH(85.8)–7.8NaCl–6.4Na ₂ CO ₃	b	298	286
NaF(5)–87NaNO ₃ –8NaCl	b	288	224

Tabella 2 – 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
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
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
MgCl ₂ (63)–22.3NaCl–14KCl	a	385	461
KCl(45.5)–34.5MnCl ₂ –20NaCl	b	390	230
KCl(22)–51MgCl ₂ –27NaCl	b	396	290
KCl(37.7)–37.3MnCl ₂ –25NaCl	b	400	235

Tabella 3 – Elenco di alcuni PCM con temperatura di fusione compresa tra 300 e 400°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 termo fisiche 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
<i>Media</i>	<i>Solar Salts: NaNO₃,KNO₃ (54-46 wt%)</i>	222°C
<i>Medio alta</i>	KNO ₃	337°C

Tabella 4 –Lista dei sali di base selezionati per la fase di caratterizzazione

2.1.3 Caratterizzazione dei PCM a media e medio-alta temperatura

Le principali caratteristiche identificative di un PCM possono essere:

- 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 4 e relativi al media e medio-alta temperatura. Enea eseguirà, invece, una analoga caratterizzazione a medio-bassa ed alta temperatura per completare il quadro delle possibilità elencate in Tabella 1.

2.1.3.1 Caratterizzazione del sale NaNO₃-KNO₃

Il sale base corrisponde alla miscela di NaNO₃-KNO₃ (60:40). Del sale base sono state fatte prove di densità utilizzando una bilancia di precisione e un kit per prove di densità basato sul principio di Archimede. La densità del PCM NaNO₃-KNO₃ è risultata pari a 1.849 g/cm³ allo stato solido. Il sale è stato poi caratterizzato con dei test preliminari di corrosione per valutare l'aggressività rispetto a materiali con cui viene in contatto durante le analisi di laboratorio.

Prove preliminari di corrosione

Al fine di verificare l'eventuale aggressività chimica verso i materiali presenti negli strumenti di misura, i PCM base sono stati sottoposti a prove di corrosione immergendo per 24 ore in NaNO₃-KNO₃ a 300°C dei campioni di alluminio, acciaio al Carbonio e acciaio inossidabile AISI 316 di forma circolare (diametro 25mm, spessore 3mm e foro centrale di diametro 3mm). I provini sono stati puliti con sapone neutro, sciacquati con acqua e passati nell'etanolo. I provini sono stati pesati su una bilancia di precisione e misurati con un calibro prima del test. I provini sono stati poi appesi nel fluido tramite il foro centrale. Dopo

il test sono stati immersi in acqua calda e poi lasciati asciugare all'aria. Dopo i test e le superfici analizzate al microscopio ottico. Il materiale che è risultato più soggetto a corrosione è stato l'acciaio al carbonio. Nessuna evidenza di corrosione invece per l'acciaio AISI 316 e per l'alluminio. In Figura 2-Figura 6 si riportano le immagini dei provini soggetti a corrosione. In particolare la perdita di peso è stata dello 0.16%.



Figura 2- Provino di alluminio prima del test di corrosione (a), dopo il test in $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ (b).



Figura 3- Provino di acciaio al carbonio prima del test di corrosione (a), dopo il test in $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ (b).

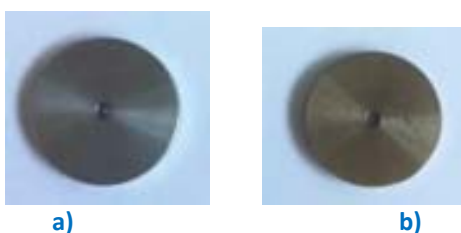


Figura 4- Provino di acciaio AISI prima del test di corrosione (a), dopo il test in $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ (b).

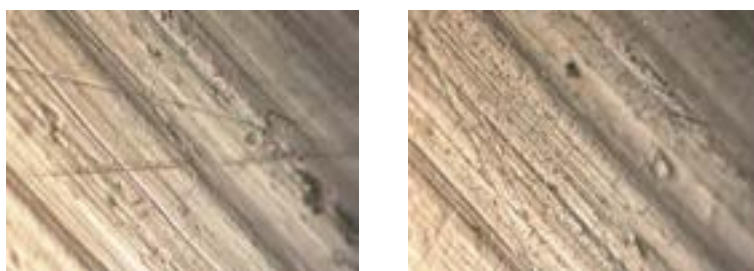


Figura 5- immagini al microscopio ottico dell'alluminio prima del test di corrosione (a), dopo il test in $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ (b).

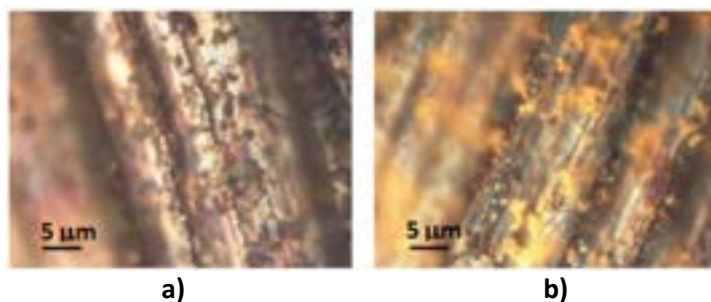


Figura 6- immagini al microscopio ottico dell'acciaio al carbonio prima del test di corrosione (a), dopo il test in $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ (b).

Misura della capacità termica e temperature di fusione

I campioni del sale base sono stati analizzati al calorimetro (DSC) pesando una quantità di circa 12 mg di materiale con una bilancia di precisione utilizzando un portacampioni in alluminio. I campioni sono stati sottoposti poi al seguente ciclo termico:

1° step: 150°C per 5 min

2° step: 150°C-300°C a 20°C/min

3° step: 300°C per 5 min

4° step: 300°C - 150° a 20°C/min.

Tale ciclo è stato effettuato sei volte per la ripetibilità del test e per annullare la storia termica del campione. Le proprietà termiche valutate sono state: la temperatura di inizio fusione (Tonset), la temperatura di fusione (Tfusione), il calore di fusione (ΔH) e il calore specifico. I materiali dopo essere stati sottoposti ai cicli termici al DSC sono stati analizzati al microscopio a scansione (SEM) per valutare la dispersione delle nanoparticelle nel sale.

I risultati ottenuti sono riassunti in Tabella 5. È stato anche considerato il sale base disidratato per valutare l'effetto dell'acqua.

	Cp Medio Fase Solida (J/g°C)	Cp Medio Fase Liquida (J/g°C)	ΔH fusione (J/g)	T onset (°C)	T fusione (°C)
PCM base (NaNO ₃ -KNO ₃)	1.604	1.648	110,01	219,88	227,63
PCM base (NaNO ₃ -KNO ₃) disidratato	1,760	1,632	115,74	219,33	225,69

Tabella 5 –Calore specifico, calore di fusione e temperature di fusione per il sale base.

Analisi morfologica

Le immagini al SEM mostrano le struttura del sale base prima e dopo la disidratazione a 300°C per 48 ore.

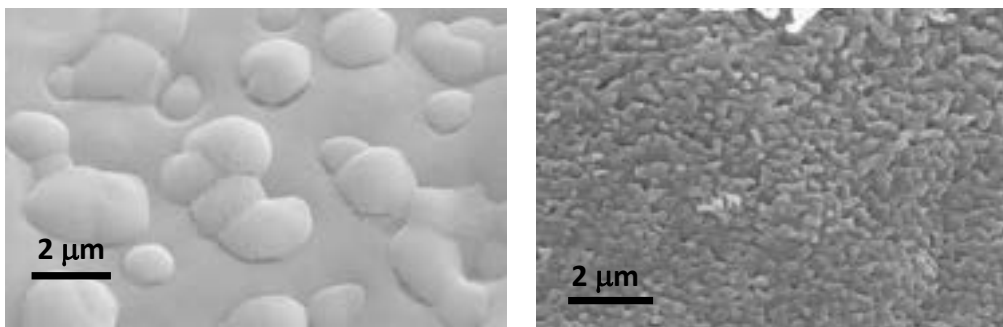


Figura 7- immagini SEM del sale base 1 prima e dopo la disidratazione.

2.1.3.2 Caratterizzazione del sale KNO₃

Come per il sale base 1 anche il sale base 4 è stato testato con prove di densità utilizzando una bilancia di precisione e un kit per prove di densità basato sul principio di Archimede.

La densità del PCM KNO₃ è risultata pari a 1.925 g/cm³ allo stato solido.

Prove preliminari di corrosione

Per valutare l'aggressività chimica verso i materiali degli strumenti di misura, anche il sale base 4 (KNO₃) è stato analizzato con prove di corrosione immergendo per 24 ore in KNO₃ a 400°C dei campioni di alluminio, acciaio al Carbonio e acciaio inossidabile AISI 316. I provini sono di forma circolare di diametro 25 mm, spessore 3 mm e foro centrale di diametro 3 mm (Figura 8-Figura 10). I provini sono stati fotografati prima e dopo l'immersione nel sale, sono stati pesati prima e dopo i test e le superfici dei provini corrosi sono

state analizzate al microscopio ottico. Come per l'NaNO₃-KNO₃ anche nel caso di immersione in KNO₃ il materiale che è risultato più soggetto a corrosione è stato l'acciaio al carbonio. Anche se valutando la differenza di peso prima e dopo il test non si sono riscontrati cambiamenti apprezzabili. Nessuna evidenza di corrosione invece per l'acciaio AISI 316 e per l'alluminio. In Figura 11 si riportano le immagini dei provini soggetti a corrosione.



Figura 8- Provino di alluminio prima del test di corrosione (a), dopo il test in KNO₃ (b).



Figura 9- Provino di acciaio al carbonio prima del test di corrosione (a), dopo il test in KNO₃ (b).



Figura 10- Provino di acciaio AISI 316 prima del test di corrosione (a), dopo il test in KNO₃ (b).

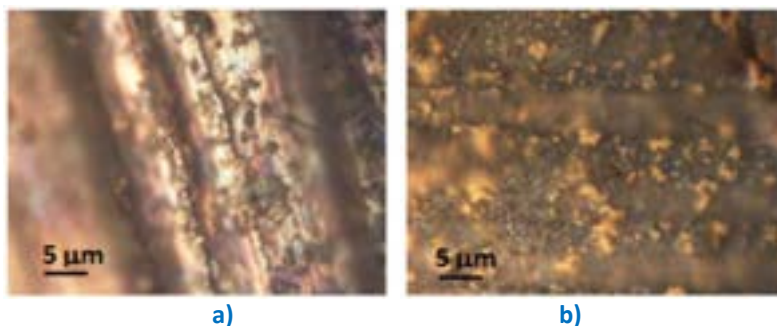


Figura 11- immagini al microscopio ottico dell'acciaio al carbonio prima del test di corrosione (a), dopo il test in KNO₃ (b).

Misura della capacità termica e temperature di fusione

I campioni del sale base 1 sono stati analizzati al calorimetro (DSC) pesando una quantità di circa 12 mg di materiale con una bilancia di precisione utilizzando un portacampioni in alluminio. I campioni sono stati sottoposti poi al seguente ciclo termico:

1° step: 250°C per 5 min

2° step: 250°C-400°C a 20°C/min

3° step: 400°C per 5 min

4° step: 400°C - 250° a 20°C/min.

Tale ciclo è stato effettuato sei volte per la ripetibilità del test e per annullare la storia termica del campione. Le proprietà termiche valutate sono state: la temperatura di inizio fusione (Tonset), la temperatura di fusione (Tfusione), il calore di fusione (ΔH) e il calore specifico. I materiali dopo essere stati sottoposti ai cicli termici al DSC sono stati analizzati al microscopio a scansione (SEM) per valutare la dispersione delle nanoparticelle nel sale. I risultati ottenuti sono riassunti in Tabella 6.

	Cp Medio Fase Solida (J/g°C)	Cp Medio Fase Liquida (J/g°C)	ΔH fusione (J/g)	T onset (°C)	T fusione (°C)
PCM base (KNO ₃)	1.010	0.966	91.61	335.69	338.33

Tabella 6 –Calore specifico, calore di fusione e temperature di fusione per il sale base.

Analisi morfologica

L'immagini al SEM del sale base mostrano la struttura del sale senza l'aggiunta di nanoparticelle.

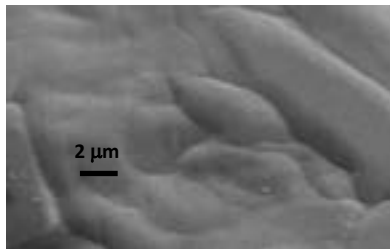


Figura 12- immagine SEM del PCM base KNO₃

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 tempo¹⁰ 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 molto 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 14) in un liquido si ottiene un nuovo fluido (detto nanofluido¹¹) 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 miscele¹⁰.



Figura 13- Nanopolvere di silicio (wikipedia)

Un nanofluido così realizzato presenta: i) un incremento significativo della conducibilità termica^{12,13,14}, maggiore di quanto possa essere predetto; ii) un trasferimento di calore più efficiente¹⁵; iii) una elevata stabilità alla sedimentazione, a causa delle dimensioni e del peso limitati¹⁶; iv) una frizione ed erosione delle superfici dei condotti trascurabili; v) minori difficoltà di pompaggio¹⁷.

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^{18,19,20,21}.

Come esempio di tale comportamento possiamo riportare i risultati ottenuti in 18 da Tiznobaik e Shin. 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 letteratura²². 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: 10 μm) 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.

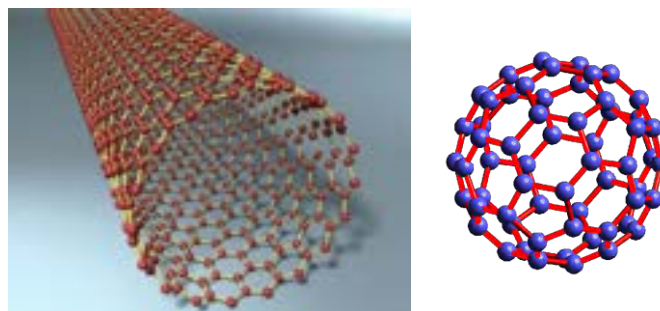


Figura 14- Esempi di nano strutture di tipo cilindrico (nano tubi – NT) e sferico cavo (nanosfere – NB)

Al fine di aumentare ulteriormente la stabilità della sospensione (Figura 15), 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 15- Campioni di nanofluidi con Al₂O₃ (senza alcuno stabilizzatore: la stabilità cambia nel tempo)¹¹

A titolo di esempio, in Figura 16, 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).

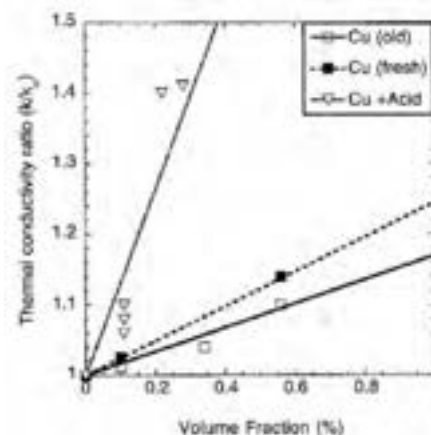


Figura 16- Conducibilità termica effettiva del glicole etilenico con lo 0.3% vol di nanoparticelle di Cu¹³

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 dell'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 proprietà²³. Essa è ulteriormente classificata secondo la dimensione (Figura 17): 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. 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.

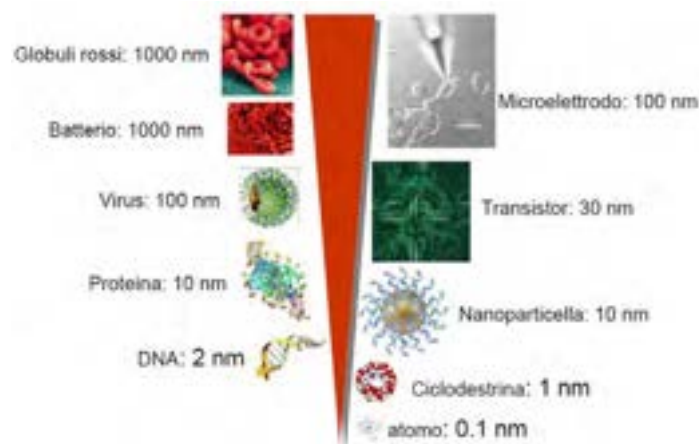


Figura 17- Dimensioni metriche ed esempi correlati

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. Esiste una vastissima gamma di nanoparticelle ed ognuna di esse può ottemperare ad una specifica funzione a seconda dell'utilizzo. Particelle su scala nanometrica sono state considerate come additivi per trasferimento di calore e fluidi di stoccaggio per migliorare la proprietà termofisiche dei fluidi. L'aggiunta di nanoparticelle con una distribuzione delle transizioni di fase ad un fluido aumenta il calore specifico del fluido. Questo vantaggio è dovuto a due caratteristiche delle nanoparticelle. Il punto di fusione delle nanoparticelle varia in funzione del numero di atomi all'interno della particella. La transizione di fusione si verifica in un intervallo di temperature, anziché ad una singola temperatura. Queste variazioni permettono l'incremento dell'entalpia del cambiamento di fase delle particelle per contribuire in modo sensibile all'aumento dell'entalpia del fluido. Vi sono prove in letteratura che nanofluidi contenenti nanoparticelle possono aumentare il calore specifico del liquido a causa di transizioni energetiche delle molecole di fluido nella regione vicino all'interfaccia liquido-solido.

Tipologia	Dimensione (nm)	Morfologia	T fusione (°C)	Densità (g/cm ³)
Nanoparticelle metalliche				
Au ^[a]	15			
Ag ^[a]	20-80	sferica		(Bulk) 0.25-06
Cu ^[a]	60-100	sferica		(Bulk) 0.8
Ti ^[a]	60	sferica		(Bulk) 0.54
Ni ^[a]	30-100	cubica	1455	8.89
Si ^[a]	50-1000	fiocco		(Bulk) 0.08
C ^[a]	20-50	esagonale		3.02-3.30
Grafite ^[a]	1.5-3 3-4	sferica		1.2-2.8
Nanoparticelle di ossidi				
SiO ₂ ^[b]	7	Sferica		
TiO ₂ ^[c]	20	Sferica		
ZrO ₂ ^[a]	20,40,40-60	Monol/tetragonale		
Al ₂ O ₃ ^[d]	13	sferica		
Fe ₃ O ₄ ^[d]	15-20	Sferica		(T) 4.8 (B) 0.85
ZnO	15,30,50	Sferica		B 0.15,0.5,0.4
CuO	40-60		1326	
SiO ₂ -Al ₂ O ₃ ^[b]	2-200	sferica		
CeO ₂ ^[d]	10-30	esagonale	2600	(B)0.8 (T)7.13
ATO (SnO ₂ :Sb ₂ O ₃ =90:10) ^[d]	30		655	B<0.95
AZO (Zinc Oxide Doped with 2wt% Aluminum Oxide) ^[d]	15		1975	
ITO (Indium Tin Oxide In ₂ O ₃ :SnO ₂ =90wt%:10wt%) ^[d]	20-70			(B)0.83 (T)7.14
Nanotubi di carbonio				
SWCNT ^[d] (50-200 w/mk)	di 0.8-1.6 de 1-2	L 1-3 um		2.1
MWCNT ^[e]	di 5-15 de 3-5	L 0.1-10 um		2.1
Nanoparticelle di nitruri				
AlN ^{[f] [d]} alto conduttore di calore	65-75	esagonale	2473	3.26
BN ^[d] alto conduttore di calore	70-80	esagonale	2700	2.29
TiN ^[d] alto conduttore di calore	20	cubica	2950	5.22
Altri tipi				
ZrC ^[d] buon conduttore di calore	20	cubica	2700	(B) 0.08 (T)6.7
ZrB ₂ ^[d]	43	esagonale	3040	(T)6.08

[a] <http://www.nanoparticles-microspheres.com>

[d] www.evonik.com/

[c] <http://www.sachtleben.de/>

[d] <http://www.us-nano.com/home>

[e] <http://www.graphistrength.com>

[f] <http://www.nanoshel.com>

Tabella 7 – Elenco di alcune tipologie di nanoparticelle.

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-solido è il liposoma. Vari tipi di particelle liposomiche vengono attualmente utilizzate clinicamente come sistemi per trasportare farmaci anti-cancro e vaccini.

2.2.4 Sintesi

I materiali nanostrutturati (in particolare le nanopolveri) possono essere sintetizzati in vari modi. Con metodi meccanici la dimensione delle particelle vengono ridotte attraverso sistemi meccanici come la tecnica di "ball-milling".

I metodi liquido-chimici si basano sulla precipitazione di un solido da una soluzione o la conversione chimica di una dispersione colloidale in un corpo gelatinoso ("sol-gel technique"). Tali metodi vengono utilizzati principalmente per la fabbricazione di materiali partendo da una soluzione chimica che agisce come precursore per una rete integrata (o gel) di particelle discrete o polimeri reticolati.

I metodi di sintesi ad alta temperatura sono numerosi e comprendono le tecniche di evaporazione/condensazione, tecniche di aerosol e sintesi in fiamma. La sintesi ad alta temperatura

presenta notevoli vantaggi per la qualità dei materiali sintetizzati in termini di purezza e di controllo delle dimensioni. Per il processo di sintesi in fiamma esistono due metodi per iniettare il precursore: in fase omogenea attraverso un sistema di evaporazione a temperatura controllata oppure, in forma liquida, tramite uno spray. Quest'ultimo metodo offre una maggior flessibilità per quanto riguarda i tipi di precursore che possono essere utilizzati e il controllo delle portate e quindi della quantità di nanopolveri prodotte. Con la pirolisi, un precursore vaporoso (liquido o gas) è forzato attraverso un orificio ad alta pressione e bruciato. Il solido che ne risulta (un specie di fuliggine) ha l'aspetto per poter recuperare particelle di ossido dai gas prodotti. La pirolisi spesso si ottiene in aggregati e agglomerati piuttosto che nelle singole particelle primarie.

Un plasma termico può anche apportare l'energia necessaria a causare l'evaporazione di particelle della dimensione del micrometro. Le temperature del plasma termico sono dell'ordine di 10.000 K, in modo che la polvere solida evapori facilmente. Le nanoparticelle sono formate nella fase di raffreddamento. I principali tipi di torce a plasma termico usate per produrre nanoparticelle sono getti di plasma dc, plasma ad arco dc e induzioni a radio frequenza (RF).

Poiché il tempo di permanenza delle gocce di alimento iniettate nel plasma è molto breve, è importante che le dimensioni della goccia siano abbastanza piccole in modo da ottenere una completa evaporazione.

La condensazione di gas inerti viene usata di frequente per formare nanoparticelle da metalli che hanno un basso punto di fusione. Il metallo viene vaporizzato in una camera a vuoto e dunque super-raffreddato con un flusso di gas inerte. Il vapore del metallo super-raffreddato condensa in particelle delle dimensioni dell'ordine del nanometro, il quale può essere sospeso in un flusso di gas inerte e depositato su un substrato o studiato in situ.

2.2.5 Morfologia

Le nanoparticelle possiedono varie forme ed i loro nomi sono caratterizzati dalle loro forme differenti. Per esempio, ci sono nanospheres che sono sferici, nanoreefs, nanoboxes, nanoclusters, nanotubes. Le nanosfere, nanoreefs, nanoboxes e molte altre appaiono nella letteratura. Queste morfologie talvolta sorgono spontaneamente come un effetto di un agente temporaneo o diretto presente nella sintesi come emulsioni o pori di allumina anodizzati, o da innati modelli di crescita cristallografica dei materiali stessi.

In generale, le particelle amorfe sono sferiche (dovuta alla loro isotropia microstrutturale), dal momento che i whiskers microcristallini anisotropici adotteranno la forma geometrica corrispondente alla loro particolare costituzione di cristallo. Alla estremità inferiore dell'intervallo dimensionale, le nanoparticelle sono spesso individuate come cluster. Sfere, bastoni, fibre, e tazze sono solo alcune delle forme che sono state elaborate.

Le morfologie delle nanoparticelle contribuiscono ad avere i loro vari scopi quali i nanotubes lunghi del carbonio che sono usati per gettare un ponte su una giunzione elettrica. Le particelle amorfe adottano solitamente una forma sferica. I cluster invece sono formati in genere dalle nanoparticelle più piccole. Le nanoparticelle ad alto aspect-ratio sono i nanotubes e i nanowires, con le varie forme, quali le eliche, gli zigzag, le fasce. Quello con aspect-ratio basso includono le forme sferiche, ovali, cubiche etc.

2.2.6 Caratterizzazione

Per comprendere il potenziale delle nanoparticelle, è necessaria una conoscenza più approfondita della loro sintesi e applicazioni. Un approccio tradizionale alla caratterizzare di una particella (non necessariamente nanoparticelle) comprende: struttura molecolare o la composizione, punto di fusione, punto di ebollizione, pressione di vapore, pH, solubilità. 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.

2.2.7 Selezione delle nanoparticelle

Sulla base di quanto sopra riportato si è deciso di selezionare le nanoparticelle di ossidi e di caratterizzarle dal punto di vista morfologico. In particolare, sono state selezionate nanoparticelle di silice, di allumina e una miscela di silice e allumina come riportato in tabella.

Nanoparticella selezionata	Composizione (%)	Nome commerciale	Produttore
SiO ₂	100% silice	Aerosil300	Evonik
Al ₂ O ₃	100% allumina	Aeroxide AluC	Evonik
SiO ₂ -Al ₂ O ₃	82-86% silice e 14-18% allumina	Aerosil Cok84	Evonik

Tabella 8 – Nanoparticelle selezionate.

2.2.8 Caratterizzazione delle nanoparticelle selezionate

Le nanoparticelle selezionate sono state caratterizzate dal punto di vista morfologico tramite microscopia a scansione differenziale. In particolare è stato utilizzato un FESEM modello SUPRA25 (ZEISS, Oberkochen, Germania) per determinarne la forma e le dimensioni. Le nanoparticelle sono state metallizzate con uno strato sottile di oro (15 nm, 99,99% d'oro, 2*10⁻⁶ Torr) utilizzando un evaporatore termico (Sistec thin film equipment model GP 20 by Kenosistec Angelantoni Group, Massa Martana).

2.2.8.1 SiO₂

In Figura 18 sono riportate le immagini SEM delle nanoparticelle di silice che risultano di forma sferica. Sono state calcolate le dimensioni delle nanoparticelle che risultano di circa 7 nm (figura a destra).

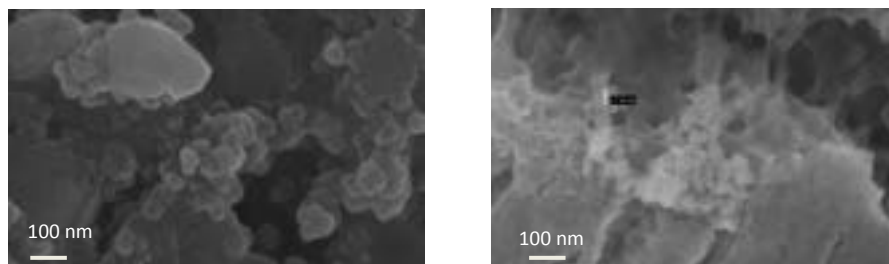


Figura 18- immagini SEM delle nanoparticelle SiO₂

2.2.8.2 Al₂O₃

La Figura 19 rappresenta un'immagine SEM delle nanoparticelle di allumina. Anche queste nanoparticelle sono di forma sferica. Le dimensioni risultano di circa 13 nm.

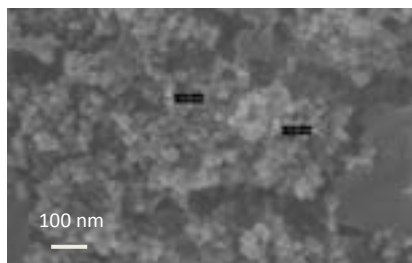


Figura 19- immagini SEM delle nanoparticelle di Al₂O₃

2.2.8.3 SiO₂-Al₂O₃

In Figura 20 sono riportate le immagini SEM delle nanoparticelle di Aerosil Cok84 ossia della miscela di silice e allumina anch'esse di forma sferica. Le dimensioni sono variabili con una media di circa 20 nm.

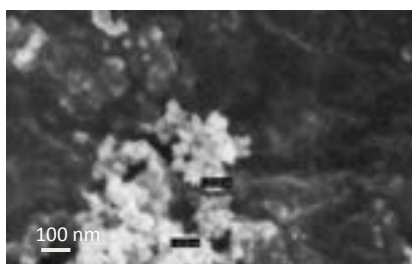


Figura 20- immagine SEM delle nanoparticelle di SiO₂ – Al₂O₃

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

Le miscele PCM-nanoparticelle sono state realizzate aggiungendo l'1% in peso di nanoparticelle al sale base. Le nanoparticelle usate oltre ad essere di materiali diversi hanno anche dimensioni diverse che vanno da pochi nanometri a centinaia di nanometri.

2.3.3 NaNO₃-KNO₃ e nanoparticelle

2.3.3.1 Composizione

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

Intervallo temperatura caratteristico	PCM Base (wt%)	Nanoparticella		
		Tipo	Dimensione (nm)	Contenuto (wt%)
200-300 °C Media	NaNO ₃ -KNO ₃ (54:46)	SiO ₂	7	1
		Al ₂ O ₃	13	1
		SiO ₂ - Al ₂ O ₃	2-200	1

Tabella 9 – Composizioni PCM-nanoparticelle analizzate (con sale base).

2.3.3.2 Metodi e protocollo di miscelamento

I metodi utilizzati per la preparazione dei campioni sono stati due.

Il primo metodo consiste nei seguenti passi (Figura 21):

1. 198 mg di nitrato di potassio e nitrato di sodio e 2 mg di nanoparticelle sono stati misurati con una bilancia di precisione;
2. Tutti i prodotti chimici sono stati poi sciolti in 20 ml di acqua distillata;
3. Questa soluzione di acqua contenente l'1% di nanoparticelle nella miscela di sali, è stata sonicata nel sonicatore ad ultrasuoni per 100 minuti;
4. La soluzione acquosa è stata poi rapidamente evaporata su una piastra calda mantenuta a 200 °C fino a completa evaporazione dell'acqua per circa 2 ore;
5. Il campione secco è stato trasferito in un contenitore per le successive misurazioni al DSC.

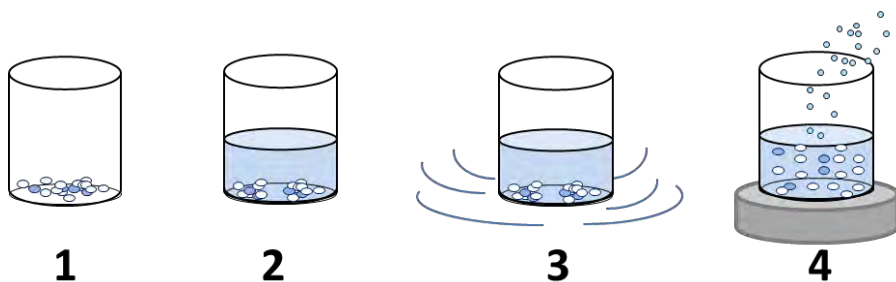


Figura 21- Fasi del primo metodo di preparazione: 1) sale e nanoparticelle in un beacker 2) aggiunta dell’acqua 3) sonicazione 4) evaporazione dell’acqua

Nel secondo metodo, i campioni sono stati preparati aggiungendo le nanoparticelle alla miscela di sali con un estrusore bivate co-rotante modello Xplore 15 Compounder prodotto dalla DSM, il quale viene utilizzato generalmente per la miscelazione e l’estrusione dei polimeri (Figura 22). Tale macchinario consiste in un vano di miscelazione che contiene la doppia vite e lungo il quale si può variare il profilo di temperatura. La temperatura è impostata a 300 °C per il nanoPCM1. Sono stati inseriti 19.9 g di PCM e 0.2 g di nanoparticelle. La miscelazione è stata condotta per 15 minuti e per 30 minuti con la velocità delle viti una volta a 100 giri al minuto, la seconda volta a 200 giri al minuto.



Figura 22- estrusore bivate co-rotante

Intervallo temperatura caratteristico	PCM Base (wt%)	Parametri di miscelazione		
		T mix	Tempo di mixing (min)	Velocità (rpm)
200-300 °C Media	NaNO ₃ -KNO ₃ (60:40)	300	15 e 30	100
		300	15 e 30	200

Tabella 10 – parametri di miscelazione

2.3.3.3 Misura della capacità termica

Per misurare la capacità termica è stato utilizzato un calorimetro a scansione differenziale (DSC). Tale strumento infatti rappresenta la principale tecnica di analisi termica utilizzabile per caratterizzare le proprietà dei materiali. Il DSC infatti si basa sulla misura della differenza di flusso termico tra il campione in

esame e uno di riferimento mentre i due sono vincolati ad una temperatura variabile definita da un programma prestabilito. Il campione per il DSC è stato ricavato dalle miscele di nanofluidi preparate come descritto nel paragrafo precedente pesando una quantità di circa 12 mg di materiale (nanocaricato e non) con una bilancia di precisione utilizzando un portacampioni in alluminio.

I campioni sono stati sottoposti poi al seguente ciclo termico:

1° step: 150°C per 5 min

2° step: 150°C - 300°C a 20°C/min

3° step: 300°C per 5 min

4° step: 300°C - 150° a 20°C/min

Tale ciclo è stato effettuato sei volte per la ripetibilità del test e per annullare la storia termica del campione. Tale test sottopone il campione ad una prova molto veloce e precisa per il calcolo del Cp in quanto alla temperatura di 220°C avviene il cambiamento di fase da solido a liquido.

Risultati 1° metodo

In Figura 23 e Tabella 11 sono riportati i risultati della caratterizzazione calorimetrica della miscela dei sali fusi e dei nanofluidi preparati con il primo metodo (miscelazione in soluzione acquosa).

Nelle Figura 23 è riportato l'andamento del calore specifico in funzione della temperatura in fase solida e in fase liquida. Si può notare che per tutti i materiali a cambiamento di fase, il calore specifico in fase liquida risulta stabile e costante.

In Tabella 11 sono inoltre riportati i valori medi del calore specifico dell'ultimo ciclo termico analizzato con il DSC. Analizzando tali valori si può notare che la miscela dei sali fusi ha un valore del Cp pari a 1,6 J/g°C in fase solida e circa 1.65 J/g°C in fase liquida.

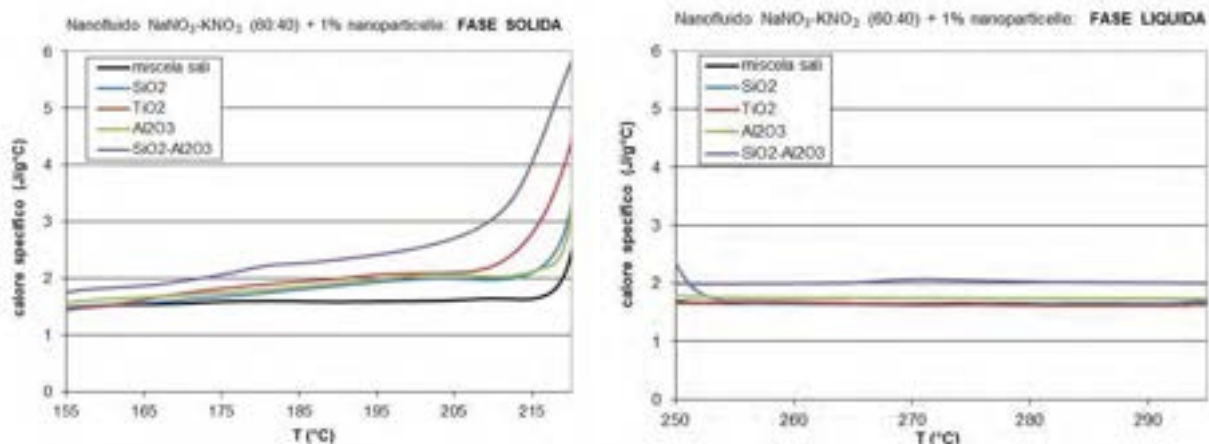


Figura 23- Calore specifico in funzione della temperatura (in fase solida e in fase liquida) per tutti i nanofluidi a base $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ e nanoparticelle.

	Cp Medio Fase Solida (J/g°C)	Incremento Percentuale (%)	Cp Medio Fase Liquida (J/g°C)	Incremento Percentuale (%)
PCM base ($\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$)	1.604	----	1.648	----
PCM base + 1% SiO_2	1.843	14.9	1.661	0.8
PCM base + 1% Al_2O_3	1.923	19.9	1.745	5.9
PCM base + 1% $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$	2.529	57.7	2.018	22.5

Tabella 11 – Calori specifici dei nanoPCM confrontati con il PCM base.

Risultati 2° metodo

Nella Tabella 12 sono riportati i risultati della caratterizzazione calorimetrica della miscela dei sali fusi e dei nanofluidi preparati con il secondo metodo (miscelazione ad alta temperatura). In particolare sono riportati i valori medi del calore specifico dell'ultimo ciclo termico analizzato con il DSC.

	Cp Medio Fase Solida (J/g°C)	Incremento Percentuale (%)	Cp Medio Fase Liquida (J/g°C)	Incremento Percentuale (%)
PCM base (NaNO ₃ -KNO ₃) disidratato	1,760	-----	1,632	-----
PCM base + 1% SiO ₂ (@ 100 rpm)	1,384	-21,4	1,235	-24,3
PCM base + 1% SiO ₂ (@ 200 rpm)	2,021	14,8	1,543	-5,5
PCM base + 1% Al ₂ O ₃ (@ 100 rpm)	1,707	-3,0	1,457	-10,7
PCM base + 1% Al ₂ O ₃ (@ 200 rpm)	1,913	8,7	1,590	-2,6
PCM base + 1% SiO ₂ – Al ₂ O ₃ (@ 100 rpm)	2,040	15,9	1,640	0,5
PCM base + 1% SiO ₂ – Al ₂ O ₃ (@ 200 rpm)	2,128	20,9	1,932	18,4

Tabella 12 – Calori specifici dei nanoPCM confrontati con il PCM base

2.3.3.4 Misura della temperatura di fusione e calore di fusione

Oltre al calore specifico, le proprietà termiche valutate tramite DSC sono state: la temperatura di inizio fusione (Tonset), la temperatura di fusione (Tfusione) e il calore di fusione (DH).

Risultati 1° metodo

La Tabella 13 riporta i valori delle proprietà termiche ottenute per i nanofluidi preparati con il sale base tramite miscelazione in soluzione acquosa.

	ΔH fusione (J/g)	T onset (°C)	T fusione (°C)
PCM base (NaNO ₃ -KNO ₃)	110,01	219,88	227,63
PCM base + 1% SiO ₂	126,39	218,84	225,09
PCM base + 1% Al ₂ O ₃	127,11	219,25	225,39
PCM base + 1% SiO ₂ – Al ₂ O ₃	127,24	209,32	224,06

Tabella 13 – calore di fusione, T onset e T di fusione dei nanoPCM analizzati

Risultati 2° metodo

La Tabella 14 riporta i valori delle proprietà termiche ottenute per i nanofluidi preparati con sale base tramite miscelazione ad alta temperatura.

	ΔH fusione (J/g)	T onset (°C)	T fusione (°C)
PCM base (NaNO ₃ -KNO ₃)	115,74	219,33	225,69
PCM base + 1% SiO ₂ (@ 100 rpm)	112,39	218,89	225,72
PCM base + 1% SiO ₂ (@ 200 rpm)	118,26	212,21	226,75
PCM base + 1% Al ₂ O ₃ (@ 100 rpm)	118,27	216,14	225,88
PCM base + 1% Al ₂ O ₃ (@ 200 rpm)	111,09	214,52	225,83
PCM base + 1% SiO ₂ – Al ₂ O ₃ (@ 100 rpm)	117,98	218,24	229,79
PCM base + 1% SiO ₂ – Al ₂ O ₃ (@ 200 rpm)	118,09	216,55	228,03

Tabella 14 – Calore di fusione, T onset e T di fusione dei nanoPCM analizzati

2.3.3.5 Analisi morfologica

I materiali dopo essere stati sottoposti ai cicli termici al DSC sono stati analizzati al microscopio a scansione (SEM) per valutare la dispersione delle nanoparticelle nel sale.

Risultati 1° metodo

Le immagini al SEM dimostrano anche che la dispersione di tale nanoparticella nel PCM base è risultata migliore (Figura 24d)

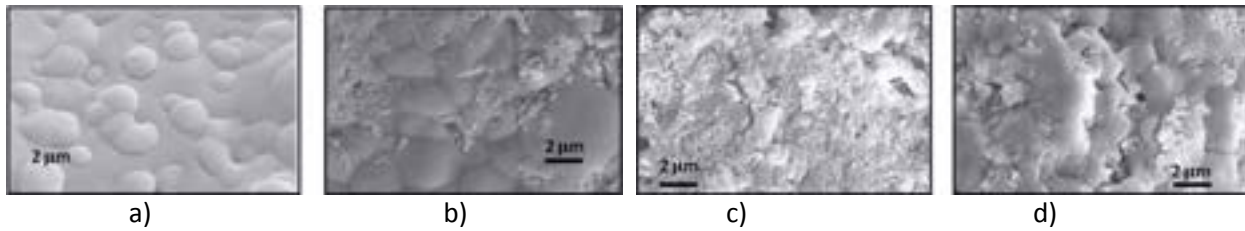


Figura 24- immagini SEM della dispersione ottenuta con il primo metodo

a) PCM base b) PCM base + 1% SiO₂ c) PCM base + 1% Al₂O₃ d) PCM base + 1% SiO₂ – Al₂O₃

Risultati 2° metodo

La Figura 25 mostra le immagini al SEM del PCM base e i nanofluidi ottenuti con il secondo metodo.

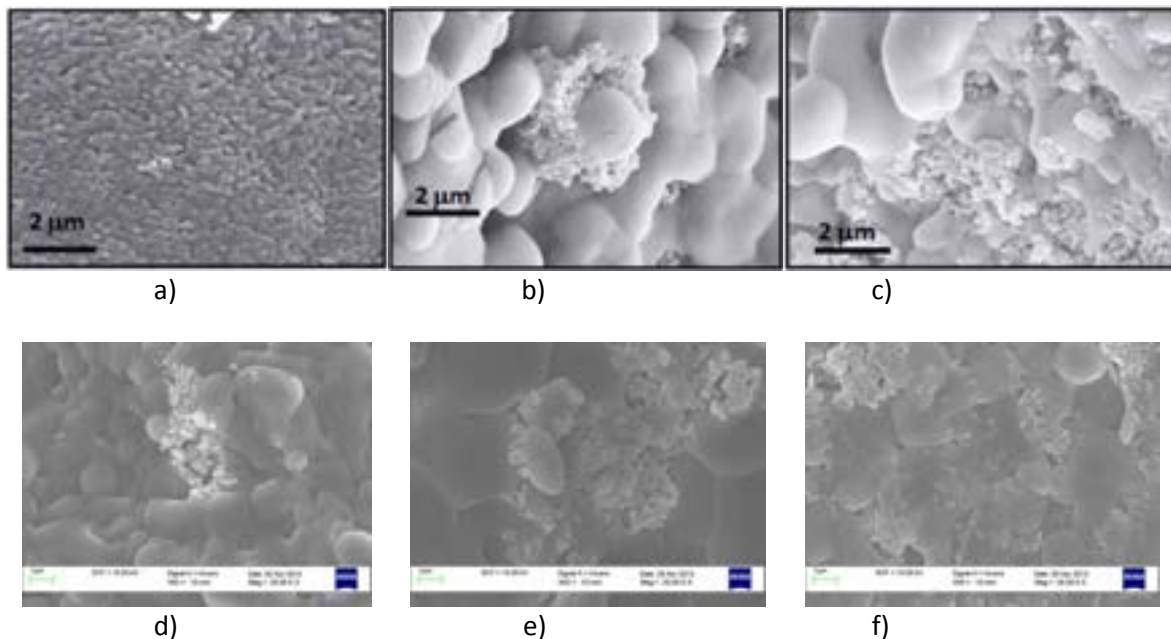


Figura 25- immagini SEM della dispersione ottenuta con il secondo metodo a) PCM base b) PCM base + 1% SiO₂ – Al₂O₃ @ 100 rpm c) PCM base + 1% SiO₂ – Al₂O₃ @ 200 rpm d) PCM base + 1% Al₂O₃ @ 100 rpm e) PCM base + 1% SiO₂ @ 100 rpm f) PCM base + 1% SiO₂ @ 200 rpm

2.3.3.6 Analisi dei risultati

Con l'aggiunta delle nanoparticelle, i valori del Cp dei nanoPCM sono aumentati rispetto alla miscela dei sali costituiti dal solo nitrato di sodio e nitrato di potassio. I risultati migliori riguardo il calore specifico sono stati ottenuti con l'aggiunta dell'1% di SiO₂-Al₂O₃. Con la miscelazione in soluzione acquosa con l'aggiunta dell'1% della Aerosil Cok84, la nanoparticella formata dal 18% di Allumina e 82% di Silica, il Cp è

incrementato del 57% per la fase solida e del 22% per la fase liquida. Questo valore è notevolmente superiore alle aspettative. Negli altri casi l'aumento è stato al di sotto del 6%.

Inoltre c'è un aumento del calore di fusione aggiungendo nanoparticelle (più evidente con Aerosil Cok84) e una diminuzione della temperatura di onset che si traduce in una fusione che inizia a temperature più basse.

Con la miscelazione ad alta temperatura i risultati migliori in termini di aumento della capacità termica sono stati ottenuti con l'1% di SiO₂-Al₂O₃ a 200rpm. In questo caso il miglioramento è stato del 18-21%.

Buoni risultati in termini di aumento del calore di fusione sono stati ottenuti anche con l'1% di SiO₂ a 200rpm e 1% di Al₂O₃ a 100 rpm.

Le immagini al SEM dimostrano che è stata ottenuta una migliore dispersione della nanoparticelle di Aerosil COK84 nel PCM base.

2.3.4 KNO₃ e nanoparticelle

2.3.4.1 Composizione

Le composizioni PCM-nanoparticelle testate sono riportate nella seguente tabella.

Intervallo temperatura caratteristico	PCM Base (wt%)	Nanoparticella		
		Tipo	Dimensione (nm)	Contenuto (wt%)
300-400 °C Medio-alta	KNO ₃	SiO ₂	7	1
		Al ₂ O ₃	13	1
		SiO ₂ - Al ₂ O ₃	2-200	1

Tabella 15 – Composizioni PCM-nanoparticelle analizzate (con sale base).

2.3.4.2 Metodo e protocollo di miscelamento

Il metodo di preparazione è lo stesso adottato per i nanofluidi con sale base 1 ed identificato come primo metodo.

2.3.4.3 Misura della capacità termica

Per misurare la capacità termica è stato utilizzato un calorimetro a scansione differenziale (DSC). Tale strumento infatti rappresenta la principale tecnica di analisi termica utilizzabile per caratterizzare le proprietà dei materiali. Il DSC infatti si basa sulla misura della differenza di flusso termico tra il campione in esame e uno di riferimento mentre i due sono vincolati ad una temperatura variabile definita da un programma prestabilito. Il campione per il DSC è stato ricavato dalle miscele di nanofluidi preparate con il metodo 1 e pesando una quantità di circa 12 mg di materiale (nanocaricato e non) con una bilancia di precisione utilizzando un porta-campioni in alluminio.

I campioni sono stati sottoposti poi al seguente ciclo termico:

1° step: 250°C per 5 min

2° step: 2150°C - 400°C a 20°C/min

3° step: 400°C per 5 min

4° step: 400°C - 250° a 20°C/min

Tale ciclo è stato effettuato sei volte per la ripetibilità del test e per annullare la storia termica del campione.

Risultati

Nella Figura 26 e nella Tabella 16 sono riportati i risultati della caratterizzazione calorimetrica della miscela dei sali fusi e dei nanofluidi preparati con il secondo metodo (miscelazione ad alta temperatura).

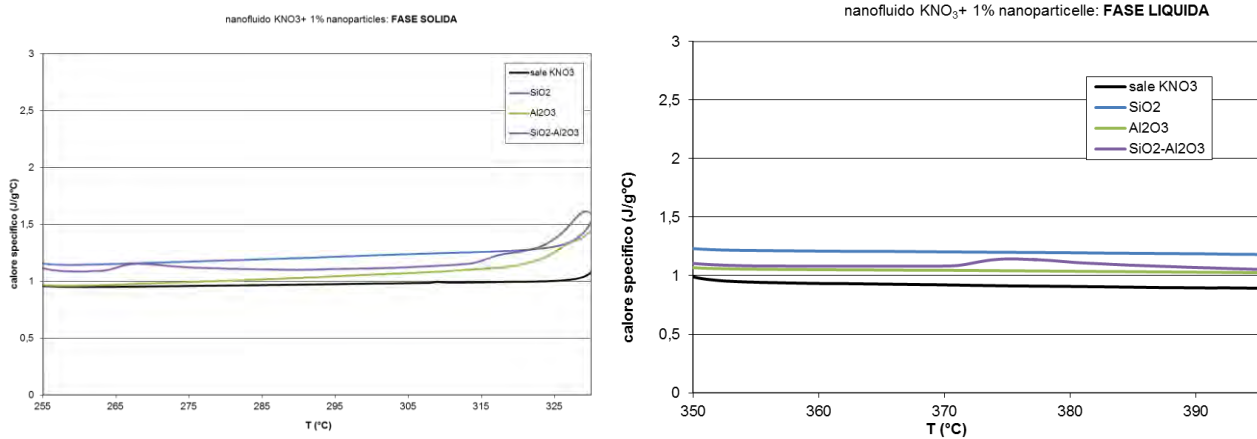


Figura 26- Calore specifico in funzione della temperatura per tutti i nanofluidi a base KNO_3 e nanoparticelle.

	Cp Medio Fase Solida (J/g°C)	Incremento Percentuale (%)	Cp Medio Fase Liquida (J/g°C)	Incremento Percentuale (%)
PCM base (KNO_3)	1.010	---	0.966	---
PCM base + 1% SiO_2	1.224	25.3	1.201	30.6
PCM base + 1% Al_2O_3	1.068	9.3	1.043	13.4
PCM base + 1% $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$	1.171	19.9	1.091	18.6

Tabella 16 – Calori specifici dei nanoPCM confrontati con il PCM base 2.

Nelle Figura 26 è riportato l'andamento del calore specifico in funzione della temperatura in fase solida e in fase liquida. Si può notare che per tutti i materiali a cambiamento di fase, il calore specifico in fase liquida risulta stabile e costante.

2.3.4.4 Misura della temperatura di fusione e calore di fusione

Oltre al calore specifico, le proprietà termiche valutate tramite DSC sono state: la temperatura di inizio fusione (Tonset), la temperatura di fusione (T_{fusione}) e il calore di fusione (ΔH).

Risultati

Le proprietà termiche sono elencate nella tabella seguente.

	ΔH fusione (J/g)	T onset (°C)	T fusione (°C)
PCM base (KNO_3)	91.61	335.69	338.33
PCM base + 1% SiO_2	102.46	333.70	332.43
PCM base + 1% Al_2O_3	92.10	333.29	332.87
PCM base + 1% $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$	82.90	333.94	334.77

Tabella 17 – calore di fusione, T onset e T di fusione dei nanoPCM analizzati

2.3.4.5 Analisi morfologica

I materiali dopo essere stati sottoposti ai cicli termici al DSC sono stati analizzati al microscopio a scansione (SEM) per valutare la dispersione delle nanoparticelle nel sale. La Figura 27 mostra le immagini dei nanofluidi a base di KNO₃ e silice, allumina e silice-allumina. Una migliore dispersione sembra essere ottenuta aggiungendo l'1% in peso di silice-allumina.

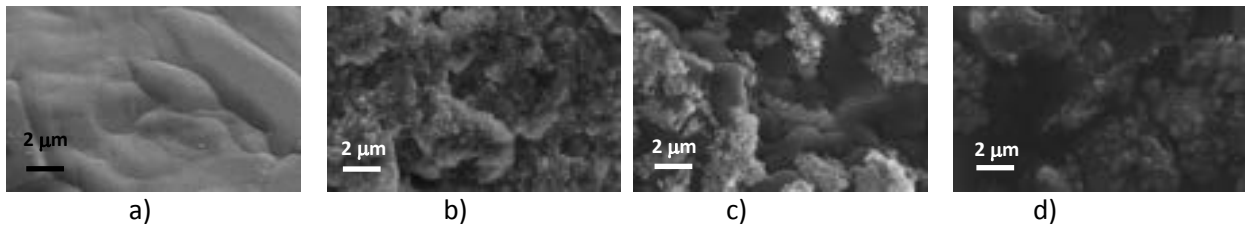


Figura 27- immagini SEM della dispersione ottenuta con il primo metodo
a) PCM base b) PCM base + 1% SiO₂ c) PCM base + 1% Al₂O₃ d) PCM base + 1% SiO₂ – Al₂O₃

2.3.4.6 Analisi dei risultati

Con l'aggiunta delle nanoparticelle, i valori del Cp dei nanoPCM sono aumentati rispetto al PCM base costituito dal solo nitrato di potassio. I risultati migliori riguardo il calore specifico sono stati ottenuti con l'aggiunta dell'1% di SiO₂. Il Cp è incrementato del 25% per la fase solida e del 30% per la fase liquida. Questo valore è notevolmente superiore alle aspettative. Inoltre c'è un aumento del calore di fusione aggiungendo nanoparticelle di silice e una diminuzione della temperatura di onset. Le immagini al SEM dimostrano che è stata ottenuta una migliore dispersione delle nanoparticelle di silice in KNO₃.

3 Discussione e conclusioni

Scopo del presente lavoro era quello di sviluppare e la caratterizzazione dei nuovi mezzi di accumulo termico a cambiamento di fase (PCM) per temperature medie (180-250°C) e medio-alte (350-400°C) cui sia stata addizionata una opportuna quantità di nano particelle. Tali mezzi (nano-PCM) potranno costituire l'elemento cardine per lo sviluppo di sistemi alternativi di accumulo termico che siano più compatti e potenzialmente di basso costo di quelli di uso attuale.

In una prima fase sono stati selezionati e caratterizzati i sali base ai quali aggiungere le nanoparticelle. In particolare si è identificato il sale $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ ($T_m=220^\circ\text{C}$) per la media temperatura e il KNO_3 ($T_m=337^\circ\text{C}$) per quella medio-alta. Successivamente si sono selezionate e caratterizzate (dimensioni medie) le nanoparticelle che dessero maggiori garanzie di interagire con i sali selezionati. Tali particelle sono state: SiO_2 (7 nm), Al_2O_3 (13 nm) e $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (2-200 nm). Quindi, le nanoparticelle, in ragione di un 1%wt, sono state miscelate con i sali base e il nanoPCM risultante è stato caratterizzato. La miscelazione è avvenuta per entrambi i sali attraverso la sonicazione in soluzione acquosa (primo metodo) mentre, per il solo nitrato di sodio e potassio si è miscelato utilizzando un estrusore per polimeri ad alta temperatura (secondo metodo). La caratterizzazione dei nanoPCM prodotti ha evidenziato come l'aggiunta di nanoparticelle al PCM di base ne abbia incrementato le proprietà termofisiche, ed in particolare la capacità termica specifica (C_p). Infatti, con l'aggiunta delle nanoparticelle, i valori del C_p dei nanoPCM sono aumentati rispetto alla miscela dei sali costituiti dal solo sale di base. Tale incremento si manifesta in modo più o meno marcato in funzione della tipologia delle nanoparticelle presenti. Il nitrato di sodio e nitrato di potassio con l'aggiunta di $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ e miscelato secondo il primo metodo mostra un valore di C_p incrementato del 57% per la fase solida e del 22% per la fase liquida. Invece, usando la miscelazione ad alta temperatura (secondo metodo) a 200rpm, l'aumento della capacità termica è stato del 18-21%. Invece, per il nitrato di potassio addizionato a nanoparticelle di SiO_2 (primo metodo), il C_p è incrementato del 25% per la fase solida e del 30% per la fase liquida. Come riportato anche in molti studi presenti in letteratura, questo tipo di incremento è assolutamente "anomalo" e non spiegabile attraverso le leggi che regolano le miscele. Esso è connesso direttamente alle dimensioni nanometriche delle particelle aggiunte. Altro fattore decisivo per ottenere degli incrementi apprezzabili è la scelta di un opportuno protocollo di miscelazione che consenta un'ottima dispersione delle nanoparticelle. Ad esempio, il primo metodo (sonicazione) consente una migliore dispersione delle nanoparticelle rispetto al secondo (estrusione) ma, di contro, le quantità di miscela prodotta per unità di tempo è largamente inferiore. Il problema della individuazione dei metodi di produzione "industriale" di un eventuale nanoPCM è uno dei temi rimasti aperti e che meritano di essere approfonditi. Un altro parametro fondamentale per lo sviluppo di un nuovo sistema di accumulo è la diffusività termica del nanoPCM. In questo lavoro non è stato possibile misurare questo parametro poiché non era disponibile una strumentazione adeguata e quelle in nostro possesso richiedevano una quantità di materiale eccessiva per i metodi di produzione attualmente utilizzati. 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. Un altro aspetto, anch'esso fondamentale, da approfondire è la valutazione della stabilità (mantenimento delle caratteristiche) nel tempo del nanoPCM a seguito dei ripetuti cicli termici e cambiamenti di fase cui è soggetto. Questa attività, da condurre in laboratorio, richiede però dei tempi molto più lunghi di quelli a disposizione.

Concludendo, il lavoro svolto ha consentito di formulare un nuovo mezzo di accumulo basato su un sale fuso miscelato ad una opportuna nanoparticella. Il nanoPCM mostra caratteristiche termofisiche "anomale" largamente superiori a quelle attese e che possono condurre ad un aumento della densità di energia accumulata (riduzione dei volumi) e della efficienza di scambio termico (riduzione della superficie di scambio necessaria). Nel prossimo futuro occorrerà indicare alcuni temi essenziali per l'utilizzo di questa nuova tecnologia che sono: sviluppo di protocolli e metodi industriali di produzione dei nano PCM, misura della diffusività termica del mezzo di accumulo e valutazione della sua stabilità nel tempo (durabilità).

4 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. Do Couto Aktay KS, Tamme R, Müller-Steinhagen H. Thermal conductivity of high-temperature multicomponent materials with phase change. *Int J Thermophys* 2008;29:678–92.
10. Indranil Manna, Synthesis, Characterization and Application of Nanofluid. An Overview, *Journal of the Indian Institute of Science* VOL 89:1 Jan–Mar 2009
11. 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
12. S. K. Das, N. Putra, P. Thiesen, W. Roetzel, Temperature Dependence of Thermal Conductivity Enhancement for Nanofluids, *Journal of Heat Transfer*, ASME, Aug 2003
13. J. A. Eastman, S. U. S. Choi, S. Li, W. Yu, and L. J. Thompson, Anomalously increased effective thermal conductivities of ethylene glycol-based nanofluids containing copper nanoparticles, *Applied physics letters*, Vol. 78, N. 6, Feb 2001
14. X. Wang, X. Xu, S. Choi, Thermal conductivity of nanoparticle-fluid mixture, *Int. J. of thermophysics and heat transfer*, vol 13, no. 4, 1999
15. Y. Xuan, Q. Li, Heat transfer enhancement of nanofluids, *Int. Journal of Heat and Fluid Flow* 21 (2000) 58-64
16. 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
17. 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
18. 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
19. 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

- 20.D. Shin, D. Banerjee, Enhanced Specific Heat of Silica Nanofluid, Journal of Heat Transfer, ASME, Feb 2011, Vol. 133
- 21.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
- 22.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
- 23.<http://en.wikipedia.org/wiki/Nanoparticle>

5 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)

Lista Figure

Figura 1- Selezione di materiali a cambiamento di fase _____	7
Figura 2- Provino di alluminio prima del test di corrosione (a), dopo il test in $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ (b). _____	10
Figura 3- Provino di acciaio al carbonio prima del test di corrosione (a), dopo il test in $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ (b). _____	10
Figura 4- Provino di acciaio AISI prima del test di corrosione (a), dopo il test in $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ (b). _____	10
Figura 5- immagini al microscopio ottico dell'alluminio prima del test di corrosione (a), dopo il test in $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ (b). _____	10
Figura 6- immagini al microscopio ottico dell'acciaio al carbonio prima del test di corrosione (a), dopo il test in $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ (b). _____	10
Figura 7- immagini SEM del sale base 1 prima e dopo la disidratazione. _____	11
Figura 8- Provino di alluminio prima del test di corrosione (a), dopo il test in KNO_3 (b). _____	12
Figura 9- Provino di acciaio al carbonio prima del test di corrosione (a), dopo il test in KNO_3 (b). _____	12
Figura 10- Provino di acciaio AISI 316 prima del test di corrosione (a), dopo il test in KNO_3 (b). _____	12
Figura 11- immagini al microscopio ottico dell'acciaio al carbonio prima del test di corrosione (a), dopo il test in KNO_3 (b). _____	12
Figura 12- immagine SEM del PCM base KNO_3 _____	13
Figura 13- Nanopolvere di silicio (wikipedia) _____	14
Figura 14- Esempi di nano strutture di tipo cilindrico (nano tubi – NT) e sferico cavo (nanosfere – NB) _____	15
Figura 15- Campioni di nanofluidi con Al_2O_3 (senza alcuno stabilizzatore: la stabilità cambia nel tempo) ¹¹ _____	16
Figura 16- Conducibilità termica effettiva del glicole etilenico con lo 0.3% vol di nanoparticelle di Cu^{13} _____	16
Figura 17- Dimensioni metriche ed esempi correlati _____	17
Figura 18- immagini SEM delle nanoparticelle SiO_2 _____	21
Figura 19- immagini SEM delle nanoparticelle di Al_2O_3 _____	22
Figura 20- immagine SEM delle nanoparticelle di SiO_2 – Al_2O_3 _____	22
Figura 21- Fasi del primo metodo di preparazione: 1) sale e nanoparticelle in un beacker 2) aggiunta dell'acqua 3) sonicazione 4) evaporazione dell'acqua _____	24
Figura 22- estrusore bivate co-rotante _____	24
Figura 23- Calore specifico in funzione della temperatura (in fase solida e in fase liquida) per tutti i nanofluidi a base $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ e nanoparticelle. _____	25
Figura 24- immagini SEM della dispersione ottenuta con il primo metodo a) PCM base b) PCM base + 1% SiO_2 c) PCM base + 1% Al_2O_3 d) PCM base + 1% SiO_2 – Al_2O_3 _____	27
Figura 25- immagini SEM della dispersione ottenuta con il secondo metodo a) PCM base b) PCM base + 1% SiO_2 – Al_2O_3 @ 100 rpm c) PCM base + 1% SiO_2 – Al_2O_3 @ 200 rpm d) PCM base + 1% Al_2O_3 @ 100 rpm e) PCM base + 1% SiO_2 @ 100 rpm f) PCM base + 1% SiO_2 @ 200 rpm _____	27
Figura 26- Calore specifico in funzione della temperatura pe tutti i nanofluidi a base KNO_3 e nanoparticelle. _____	29
Figura 27- immagini SEM della dispersione ottenuta con il primo metodo a) PCM base b) PCM base + 1% SiO_2 c) PCM base + 1% Al_2O_3 d) PCM base + 1% SiO_2 – Al_2O_3 _____	30

Lista Tabelle

<i>Tabella 1 – Intervalli di temperatura ed applicazioni per PCM</i>	7
<i>Tabella 2 – Elenco di alcuni PCM con temperatura di fusione compresa tra 200 e 300°C</i>	8
<i>Tabella 3 – Elenco di alcuni PCM con temperatura di fusione compresa tra 300 e 400°C</i>	8
<i>Tabella 4 –Lista dei sali di base selezionati per la fase di caratterizzazione</i>	9
<i>Tabella 5 –Calore specifico, calore di fusione e temperature di fusione per il sale base.</i>	11
<i>Tabella 6 –Calore specifico, calore di fusione e temperature di fusione per il sale base.</i>	13
<i>Tabella 7 – Elenco di alcune tipologie di nanoparticelle.</i>	18
<i>Tabella 8 – Nanoparticelle selezionate.</i>	21
<i>Tabella 9 – Composizioni PCM-nanoparticelle analizzate (con sale base).</i>	23
<i>Tabella 10 – parametri di miscelazione</i>	24
<i>Tabella 11 – Calori specifici dei nanoPCM confrontati con il PCM base.</i>	25
<i>Tabella 12 – Calori specifici dei nanoPCM confrontati con il PCM base</i>	26
<i>Tabella 13 – calore di fusione, T onset e T di fusione dei nanoPCM analizzati</i>	26
<i>Tabella 14 – Calore di fusione, T onset e T di fusione dei nanoPCM analizzati</i>	26
<i>Tabella 15 – Composizioni PCM-nanoparticelle analizzate (con sale base).</i>	28
<i>Tabella 16 – Calori specifici dei nanoPCM confrontati con il PCM base 2.</i>	29
<i>Tabella 17 – calore di fusione, T onset e T di fusione dei nanoPCM analizzati</i>	29

Curriculum scientifico del gruppo di lavoro di Scienza e Tecnologia dei Materiali presso l'Università di Perugia



Prof. José Maria Kenny

Il Prof. J. M. Kenny, nato nel 1953 a Buenos Aires (Argentina), è Professore ordinario del raggruppamento ING-IND/22 Scienza e Tecnologia dei materiali dal 2001 e titolare della cattedra di "Scienza e Tecnologia dei Materiali" dal 1992. Il Prof. Kenny ha svolto attività di ricerca e docenza presso diverse università italiane e straniere: Università di Napoli

Federico II (1984-1991), Università del Connecticut (1989), Università di Washington (1990), Washington University of Saint Louis (1991). Egli è autore di più di 200 lavori nelle aree di processi di lavorazione, produzione e caratterizzazione di materiali polimerici, compositi e nanocompositi, per applicazioni nei settori aerospaziale, automobilistico, del packaging, biomedico, optoelettronico e della modellazione matematica di processi reattivi, interfaccia e trattamenti di superficie.

Attività e Incarichi Principali - Presidente del Centro Europeo per I Polimeri Nanostrutturati (ECNP) sviluppato nell'ambito della Rete Europea d'Eccellenza NANOFUN-POLY; Responsabile del Laboratorio di Scienza e Tecnologia dei Materiali del Dipartimento di Ingegneria Civile e Ambientale della Sede di Terni dell'Università degli Studi di Perugia; Coordinatore del Dottorato di Ricerca Internazionale in Nanotecnologie dei Materiali, Università di Perugia; Direttore del Master Europeo in Nanotecnologie dei Materiali Polimerici presso la Sede di Terni dell'Università degli Studi di Perugia; Coordinatore del Centro di Riferimento NIPLAB-INSTM sui Materiali Polimerici Nanostrutturati (Terni-Alessandria- Genova-Trento-Brescia-Modena); Vice-Presidente del SAMPE-ITALIA; Membro del Consiglio di Amministrazione dell'Istituto di Ricerca e Formazione sui Materiali Speciali di Terni (ISRIM); Membro dell'Istituto Nazionale di Scienza e Tecnologia dei Materiali (INSTM); Coordinatore della Rete di Eccellenza Europea NANOFUN-POLY: "Nanostructured and Functional Polymer-Based Materials and Nanocomposites" organizzata in collaborazione con 25 università e centri di ricerca europei; Membro delle Commissioni di valutazione di progetti di ricerca per l'European Science Foundation, Argentina, Israele, Svezia.

Partecipazione a Progetti Italiani e Stranieri - Partecipazione a numerosi progetti italiani ed europei del V, VI e VII programma quadro, come coordinatore e partner quali: Ecofina, Pronacom, Nanofire, Nanobiocom, Innofoot, Multihybrids, Nanofun-Poly, POCO e COMPANOCOMP.



Dr. Manila Chieruzzi

La Dr.ssa Manila Chieruzzi è ricercatrice post-doc presso l'università degli studi di Perugia. E' stata ricercatrice post-doc presso l'ECNP (European Center of Nanostructured Polymers) lavorando per il progetto europeo POCO (Carbon Nanotube Confinement Strategies to Develop Novel Polymer Matrix Composites) del 7° programma quadro.

Laureata in ingegneria dei materiali all'Università di Perugia nel 2001, ha conseguito il Dottorato di Ricerca in Ingegneria Industriale presso l'Università di Perugia nel 2004, lavorando sulla progettazione, lo sviluppo e la caratterizzazione di pannelli sandwich riflettenti per concentratori solari. Ha lavorato con resine termoindurenti, materiali compositi e nanocompositi. Esperta in modellazione agli elementi finiti del comportamento termico e meccanico delle strutture. Il suo lavoro è stato prevalentemente svolto in collaborazione con ENEA nel "Progetto Solare Termodinamico". E' membro del gruppo di ricerca di Scienza e Tecnologia dei Materiali presso l'Università di Perugia dal 2001. La sua ricerca attuale si concentra su polimeri, caratterizzazione e sviluppo di compositi e nanocompositi e la simulazione ad elementi finiti. E' stata correlatrice di 7 tesi di laurea, tutor di 5 tesi di laurea e correlatrice di una tesi di dottorato. Ha partecipato a diversi progetti nazionali ed europei (ultimo il progetto COMPANOCOMP).