



Ricerca di Sistema elettrico

Studio, produzione e caratterizzazione di un nanoPCM, sia in forma massiva che micro incapsulata, con temperatura di fusione prossima a 220°C

Manila Chieruzzi, José Maria Kenny



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

Report RdS/PAR2013/227

STUDIO, PRODUZIONE E CARATTERIZZAZIONE DI UN NANOPCM, SIA IN FORMA MASSIVA CHE MICRO INCAPSULATA, CON TEMPERATURA DI FUSIONE PROSSIMA A 220°C

Manila Chieruzzi, José Maria Kenny (Università degli Studi di Perugia)

Settembre 2014

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2013

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 : José Maria Kenny

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI	6
2.1 MATERIALI UTILIZZATI PER IL NANOPCM.....	6
2.2 MESSA A PUNTO DEL METODO DI PRODUZIONE DEL NANOPCM	6
2.2.1 <i>Introduzione ai metodi di miscelamento</i>	6
2.2.2 <i>1° metodo: miscelazione ad alta temperatura</i>	7
2.2.2.1 Miscelazione con estrusore	7
2.2.2.2 Miscelazione con Dispermat.....	8
2.2.2.3 Miscelazione con Agitatore a palette	10
2.2.2.4 Miscelazione con Magnetic Stirrer	11
2.2.3 <i>2° metodo: miscelazione in soluzione acquosa</i>	12
2.3 SVILUPPO E CARATTERIZZAZIONE DEI NANOPCM	13
2.3.1 <i>Introduzione</i>	13
2.3.2 <i>Misura della capacità termica</i>	13
2.3.2.1 Caratterizzazione del PCM base.....	14
2.3.2.2 Risultati 1° metodo: miscelazione ad alta temperatura	14
2.3.2.3 Risultati 2° metodo: miscelazione in soluzione acquosa	18
2.3.3 <i>Misura della temperatura di fusione e calore di fusione</i>	20
2.3.4 <i>Misura della conducibilità termica</i>	22
2.3.5 <i>Analisi morfologica</i>	22
2.3.6 <i>Variazione di volume al cambio di fase</i>	24
2.3.7 <i>Durabilità</i>	24
2.3.8 <i>Analisi dei risultati</i>	24
2.3.9 <i>Produzione del nanoPCM</i>	25
2.4 STUDIO E SVILUPPO DEL METODO DI MICRO-INCAPSULAMENTO DEL NANOPCM	25
3 CONCLUSIONI.....	27
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	28
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	30

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. Durante il Piano Annuale di Ricerca del 2012 sono stati sviluppati e caratterizzati dall'Università di Perugia due potenziali nanoPCM da utilizzare per temperature medio e medio-alte ed è stato evidenziato un incremento significativo delle caratteristiche termiche quali capacità e diffusività termica.

Le attività del PAR 2013 sono finalizzate alla selezione di un nanoPCM con temperatura di fusione prossima ai 200-250°C. Nel presente lavoro, sono riportate le attività svolte dall'Università di Perugia relative allo studio, alla produzione e alla caratterizzazione di un nanoPCM con temperatura di fusione prossima a 220 °C. In particolare, è stato sviluppato e caratterizzato in modo completo un nanoPCM con temperatura di fusione richiesta ed è stato messo a punto un metodo per la produzione del nanoPCM e prodotto nelle quantità necessarie al loro utilizzo nei sistemi di accumulo elementari che verranno provati presso l'ENEA.

1 Introduzione

La crescente domanda mondiale di energia [1] 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 solare [2-5].

Gli impianti solari termodinamici (Concentrating Solar Power, CSP) possono 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.

Le tecnologie che consentono l'accumulo dell'energia possono incrementare il valore di tutte le fonti energetiche rinnovabili e, di conseguenza, ridurne il costo.

Le tecnologie basate sull'energia solare concentrata (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 calore [6-8]. Ciò è dovuto, principalmente, alla loro elevata densità di energia di accumulo e alla loro capacità di fornire calore a temperatura costante.

L'uso dei PCM può ridurre le dimensioni dell'accumulo termico e contenere i costi grazie alla loro elevata densità di energia. 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.

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 compatti utilizzando PCM come mezzo di accumulo a calore latente. 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 efficienti [9].

Durante il Piano Annuale di Ricerca del 2012 (PAR 2012) sono stati sviluppati e caratterizzati nuovi mezzi di accumulo, da impiegare come sistemi alternativi di accumulo termico, costituiti da una miscela di PCM e nanoparticelle. In particolare, sono stati realizzati e caratterizzati 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. Inoltre, sono stati studiati e sviluppati dei metodi di miscelamento PCM-nanoparticelle in grado di assicurare una buona miscelazione e distribuzione dei singoli componenti.

Le attività dell'Università di Perugia relative alla selezione e caratterizzazione di una miscela di materiali a cambiamento di fase e nanoparticelle per lo sviluppo di un sistema di accumulo termico nell'intervallo di temperature 200-250°C sono state riportate in bibliografia [10-11]. In esso, si è identificato come adeguato un mezzo costituito da una miscela binaria di sali (NaNO_3 - KNO_3) cui si è aggiunta una piccola quantità (1%wt) di nanoparticelle di SiO_2 e Al_2O_3 .

In questo documento si riportano le attività svolte dall'Università di Perugia relative allo studio, alla produzione e alla caratterizzazione di un nanoPCM con temperatura di fusione prossima a 220 °C a partire dai risultati della precedente attività.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Materiali utilizzati per il nanoPCM

Sulla base di quanto ottenuto nella sperimentazione riportata nel Report RdS/2013/081 [10] si è deciso di lavorare sul nanoPCM migliore ottenuto utilizzando come PCM una miscela di sali costituita da nitrato di sodio (NaNO_3 60%wt) e nitrato di potassio (KNO_3 40%wt) e come nanoparticelle l'1% di una miscela di ossidi di silice (SiO_2) e allumina (Al_2O_3) delle dimensioni comprese tra 2 e 200 nm (Tabella 1 e Figura 1).

Questo nanoPCM infatti è quello che aveva dato i risultati migliori durante il lavoro svolto nel PAR2012.

In questo caso i sali sono stati forniti separatamente pertanto sono stati miscelati e testati.

Tabella 1 – Caratteristiche dei materiali utilizzati per il nanoPCM.

materiali		Composizione	Nome commerciale	Produttore
PCM	NaNO ₃ : KNO ₃	60:40 wt%	-----	
Nanoparticelle	SiO ₂ -Al ₂ O ₃	82-86% silica e 14-18% allumina	Aerosil Cok84	Evonik

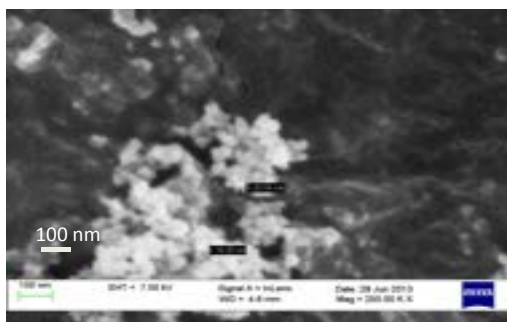


Figura 1 immagine SEM delle nanoparticelle di $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$

2.2 Messa a punto del metodo di produzione del nanoPCM

2.2.1 Introduzione ai metodi di miscelamento

Nell'attività precedente il nanoPCM migliore è stato quello prodotto con un metodo basato sulla miscelazione ad alta temperatura. I campioni erano 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. Il migliore nanoPCM era risultato quello con l'1% di SiO_2 - Al_2O_3 miscelato a 300 °C per 30 minuti con la velocità delle viti di 200 rpm.

A seguito degli ottimi risultati ottenuti con il microestrusore bivate, si è pensato di utilizzare lo stesso metodo per la produzione di maggiori quantità (essendo il microestrusore limitato ad una portata di 20g) partendo da questi parametri. A partire da questo sono state sviluppate diverse metodologie di miscelazione ad alta temperatura. Infine, è stato utilizzato anche un metodo di miscelazione in soluzione acquosa.

2.2.2 1° metodo: miscelazione ad alta temperatura

2.2.2.1 Miscelazione con estrusore

L'idea iniziale è stata di riprodurre su vasta scala lo stesso procedimento che aveva dato buoni risultati su quantità minime. A questo scopo è stato scelto un estrusore bivate modello MD30 della Bausano (Figura 2). L'estrusione è un processo di produzione continuo di un materiale, come un elemento filiforme, a film o a simmetria cilindrica che, attraverso il passaggio dallo stato solido a quello fuso o per lo meno malleabile, prevede il passaggio del materiale stesso attraverso una o più viti senza fine riscaldate e a geometria variabile, obbligate a ruotare dentro un cilindro che le contiene. Nel nostro caso l'idea era quella di sfruttare la rotazione delle viti per miscelare ad alta temperatura, il PCM e le nanoparticelle. La prerogativa principale di un estrusore è quella di fornire alla testa un fuso omogeneo in quantità sufficiente e a determinate temperature e pressioni.



Figura 2- Estrusore bivate modello MD30 della Bausano

Il processo stesso può essere suddiviso in diverse fasi: nella prima il materiale freddo in polvere o granuli è alimentato alla tramoggia (feed hopper) per gravità, il materiale avanza nel canale formato tra vite e fusto e comincia a fondere, il liquido viene pressurizzato mentre procede verso lo sbocco.

All'interno del cilindro infatti avviene uno spostamento per trascinamento del materiale fuso; il materiale ruota ad una velocità inferiore a quella delle viti e viene trascinato quindi fino alla testa dalle creste dei filetti. All'interno del foro di estrusione, infine, il materiale deve muoversi per effetto della pressione generata dalla rotazione delle viti.

I materiali che aderiscono alla parete inizialmente cominciano a fondere sulla parete calda del cilindro stesso; non appena il materiale ha raggiunto il sufficiente spessore, il film risultante viene raschiato dal bordo principale dell'aletta e si raccoglie nel canale delle viti. Il materiale fuso che si raccoglie davanti al bordo attivo, insieme al fuso introdotto dal canale frontale della vite in seguito al flusso di perdita, circola intorno ai pellets non ancora fusi. Una parte del materiale fuso è forzata fra i pellets a causa della pressione esistente nella zona di transizione.

È importante un efficace sistema meccanico che assicuri il flusso continuo del materiale.

Le viti di questo estrusore hanno un diametro di 30mm e interasse di 25mm. Le zone di riscaldamento del cilindro (55mm di larghezza) sono sette e permettono di regolare il profilo delle temperature.

Il massimo n° di giri delle viti è di 95.4 rpm.

Dato l'utilizzo principale dell'estrusore per materiali polimerici e termoplastici, prima di iniziare la vera procedura di test si è dovuto provvedere ad un'accurata pulizia del macchinario per evitare contaminazioni del PCM nanocaricato. L'estrusore è stato quindi portato ad una temperatura di 200°C per circa due ore, poi è stato aperto e pulito utilizzando spazzole, raschietti e getti di aria compressa. È stato poi rimontato e mantenuto in temperatura fino all'inserimento del sale.

Come primo passaggio si è pensato di introdurre una quantità di circa 3 kg del PCM base (1,8 kg di NaNO_3 e 1,2 kg di KNO_3) successivamente polverizzati e mescolati. L'estrusore è stato poi alimentato tramite la tramoggia con 12 campioni di circa 250 g di PCM l'uno.

Infine, sono state impostate le temperature di funzionamento a 300°C in modo da permettere la fusione del materiale soltanto a metà percorso, in modo da avere una prima miscelazione allo stato solido ed una seconda oltre la temperatura di fusione, ricercando la migliore dispersione possibile delle nanoparticelle all'interno della miscela di sali.

Dopo un primo momento dove la miscela di sali allo stato liquido ha effettivamente completato il ciclo all'interno del condotto nonostante la portata in uscita fosse fin dall'inizio molto minore della portata in entrata, il processo si è fermato. La miscela liquida ha cominciato a fuoriuscire dall'apertura di sfiato, rendendo così impossibile proseguire con l'utilizzo dell'estrusore.

Le cause del fallimento di questo metodo sono da ricercare nella scarsa viscosità del fluido, prossima a 4,5cP, che non solo non ha permesso l'avanzamento del sale liquido fino alla fine, ma ne ha causato un riflusso verso il vano d'entrata, a pressione minore rispetto alle bocche di uscita, nonché la successiva e indesiderata fuga dello stesso dall'apertura di sfiato. L'assenza di attrito, quindi di sforzi di taglio, ha reso la rotazione delle viti inutile sia dal punto di vista del trasporto del materiale sia da quello della miscelazione.

Inoltre, il repentino passaggio dallo stato solido allo stato liquido ha bloccato il passaggio della miscela.

Problemi di questo tipo non erano stati riscontrati nel microestrusore utilizzato precedentemente a causa della diversa progettazione dello stesso. Le viti infatti nel microestrusore si trovano infatti in posizione verticale, inoltre la miscelazione avveniva anche in un vano di ricircolo che riportava il materiale in alto miscelando di fatto sali e nanoparticelle.

Dato che il processo produttivo richiedeva un metodo ripetibile che permettesse di preparare centinaia di grammi di materiale per volta e che fosse ripetibile su larga scala, sono stati studiati altri metodi di miscelazione ad alta temperatura illustrati nei prossimi paragrafi.

2.2.2.2 Miscelazione con Dispermat

Il miscelatore da laboratorio Dispermat (Figura 3) è un apparecchio utilizzato per la miscelazione di elementi chimici in soluzioni acquose tramite rotazione di un disco sfrangiato perpendicolarmente alla propria superficie con delle alette, presenti in vario numero e dimensione. Può essere utilizzato anche ad alte temperature.

La dispersione ottenuta con il Dispermat è dovuta alla particolare forma del disco rotante. Quando il disco si muove ad alta velocità all'interno del fluido, davanti e dietro le alette si generano delle zone ad alta e bassa pressione; lo sforzo alternato a cui sono sottoposti gli agglomerati che finiscono in questa zona ne favorisce la dispersione. Inoltre, lo stesso impatto a cui gli agglomerati più grandi vanno incontro quando si avvicinano alla superficie ed ai bordi delle alette facilita la distruzione degli stessi. Tuttavia, una parte considerevole del lavoro totale di dispersione avviene sulle superfici del disco. Dovuto al movimento rapido della lama, un gradiente di taglio si genera sia sulla superficie superiore che in quella inferiore e questo permette al processo dispersione di cominciare. In particolare lo sforzo di taglio che si genera tra la superficie inferiore del disco e il fondo del recipiente dipende in grande misura dalla distanza tra i due. Questo è un parametro che va regolato a seconda del materiale evitando fenomeni di turbolenza.



Figura 3- a) miscelatore Dispermat b) testina utilizzata.

Vista la consistente quantità di materiale richiesta per l'utilizzo presso l'ENEA si è stabilita una produzione di 500 g di nanoPCM alla volta (495 g di PCM e 5 g di nanoparticelle). Per far questo è stato preparato innanzitutto il PCM base a partire dai due sali separati: sono stati pesati il nitrato di sodio e il nitrato di potassio con una bilancia di precisione, sono stati polverizzati accuratamente e infine mescolati manualmente fino ad ottenerne 5 kg.

Sono stati poi pesati 495 g di sali mescolati e si è provveduto all'aggiunta delle nanoparticelle di $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ cercando di mescolarle il più possibile al PCM base allo stato solido, in modo da migliorare la dispersione delle nanoparticelle una volta liquefatta la miscela. Il materiale preparato è stato posto in un contenitore d'acciaio di circa 9 cm di diametro e 11 cm di altezza e posto in una muffola a 350°C per portare la miscela a completa fusione. Il contenitore è stato poi appoggiato sopra una piastra riscaldata a 370°C e avvolto con un materassino di materiale ceramico altamente isolante dello spessore di 2 cm in modo da mantenere la miscela allo stato liquido durante tutta la miscelazione (Figura 4- **piastra riscaldante con agitatore magnetico**).



Figura 4- piastra riscaldante con agitatore magnetico.

A questo punto la testina rotante del Dispermat è stata inserita nella miscela e il contenitore è stato coperto con lo stesso materiale ceramico avvolto nell'alluminio, sia per evitare che parte del materiale ceramico si disperdesse accidentalmente nella miscela durante la rotazione, sia per non disperdere calore. Le prime due miscele sono state ottenute a partire da una miscela fusa lasciata in muffola per 2 ore. Le altre sono state lasciate invece per un tempo maggiore (8-12 ore) per ottenere una miscela più uniforme. La Tabella 2 illustra i parametri utilizzati per ottenere le diverse miscele. Inizialmente, si è scelto di produrre il nanoPCM utilizzando parametri il più possibile simili a quelli usati nel microestusore. I tempi scelti pertanto sono stati 15 minuti e 30 minuti, mentre la velocità di miscelazione di 100 e 200 rpm (utilizzata nel microestusore) è risultata subito troppo bassa e quindi si è passati ad una velocità ritenuta buona di 500 rpm. L'influenza della velocità è stata valutata considerando anche una miscelazione a 700 rpm. Per quanto

riguarda le quantità, dopo sette campioni del peso di 500 g è stata effettuata una prova su un campione di soli 20 g.

Tabella 2 – Parametri di miscelazione con Dispermat.

nanoPCM	Quantità (g)	Parametri di miscelazione		
		<i>T mix</i> (°C)	<i>Velocità</i> (rpm)	<i>Tempo di mixing</i> (min)
1D	500	370	500	30
2D	500	370	500	30
3D	500	370	700	30
4D	500	370	500	15
5D	500	370	500	30
6D	500	370	500	30
7D	500	370	500	30
8D	20	370	200	30

2.2.2.3 Miscelazione con Agitatore a palette



Con questo tipo di miscelazione è stato utilizzato un agitatore ad asta Heidolph RZR 2041 (

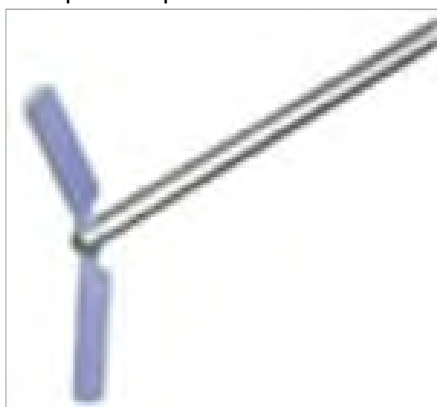


Figura 5). L'asta utilizzata termina con delle palette in grado di creare una maggiore agitazione, e quindi una migliore dispersione delle nanoparticelle eliminando l'inconveniente della solidificazione di parte del materiale sulla testina del Dispermat.

La rotazione delle pale nell'agitatore meccanico causa una movimento del fluido tale da consentire una miscelazione dei componenti. Le velocità utilizzate sono state tali da produrre un adeguato vortice al limite

della turbolenza. La preparazione dei campioni da miscelare con l'agitatore a palette è stata fatta esattamente come per la miscelazione con Dispermat ottenendo campioni di 500 g di nanoPCM (495 g di PCM e 5 g di nanoparticelle) e sono stati utilizzati poi gli stessi contenitori per l'inserimento in muffola a 350°C.

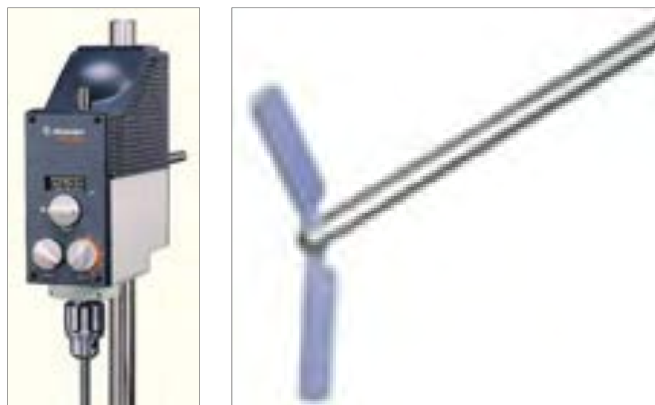


Figura 5-Agitatore meccanico e asta a palette.

Anche in questo caso l'agitazione è avvenuta mantenendo il contenitore su una piastra ad una temperatura di 370°C, avvolto e ricoperto dal materassino di materiale ceramico al fine di minimizzare le dispersioni di calore. Le miscele realizzate sono riportate in Tabella 3. I risultati della caratterizzazione di questi nanoPCM sono riportati nel paragrafo 2.3.

Tabella 3 –Parametri di miscelazione con l'agitatore meccanico.

nanoPCM	Quantità (g)	Parametri di miscelazione		
		<i>T mix</i> (°C)	<i>Velocità</i> (rpm)	<i>Tempo di mixing</i> (min)
1A	500	370	500	30
2A	500	370	200	30

2.2.2.4 Miscelazione con Magnetic Stirrer

I risultati non soddisfacenti dei primi due metodi (riportati in seguito) hanno condotto ad un ulteriore tentativo di miscelazione che prescindesse quasi del tutto dal movimento rotante ma che fosse in grado di creare forte turbolenza. È stato scelto di utilizzare un agitatore magnetico (Magnetic Stirrer). L'agitatore magnetico scelto è dotato di riscaldamento per mezzo di una resistenza elettrica posta sotto il piano d'appoggio (Figura 4- **piastra riscaldante con agitatore magnetico.**) e può arrivare a 370°C.

Questo viene utilizzato solitamente per mescolare efficacemente e senza aste ed agitatori esterni, un solvente e uno o più soluti mediante la rotazione di un'ancoretta magnetica sul fondo di un contenitore sul quale agisce un campo magnetico. La dimensione e la forma dell'ancoretta magnetica determinano l'efficacia dell'agitazione stessa a parità di velocità di agitazione. La velocità di agitazione può essere regolata. È stata utilizzata un'ancoretta magnetica piccola per piccole quantità e più grande per quantità maggiori.

La preparazione dei campioni è stata la stessa dei primi due metodi, la quantità di materiale utilizzato però è stata molto minore. In più, al posto dei contenitori di acciaio sono stati utilizzati Becher da 60ml. La temperatura scelta per il processo di fusione si è mantenuta a 350°C

Una volta fuso il campione è stato appoggiato sopra una piastra ad una temperatura di 370°C e con una velocità di agitazione di 1200 rpm. Lo stesso è stato poi avvolto con il materassino di materiale ceramico ed infine vi sono state immerse due ancorette magnetiche. Infine il Becher è stato ricoperto allo stesso modo dei contenitori usati in precedenza.

Sono state prodotte tre miscele di peso diverso con l'obiettivo di individuare la massima quantità utilizzabile per mantenere la miscelazione ottimale. La **Tabella 4 –Parametri di miscelazione con il Magnetic Stirrer** indica in dettaglio. Al termine della miscelazione il nano-PCM è stato versato ancora liquido in un secondo contenitore, dove è stato poi lasciato freddare in attesa dei test.

Tabella 4 –Parametri di miscelazione con il Magnetic Stirrer.

nanoPCM	Quantità (g)	Parametri di miscelazione		
		<i>T mix</i> (°C)	<i>Velocità</i> (rpm)	<i>Tempo di mixing</i> (min)
1M	20	370	1200	30
2M	40	370	1200	30
3M	100	370	1200	30

2.2.3 2° metodo: miscelazione in soluzione acquosa

Dopo aver riscontrato dei valori delle caratteristiche termiche dei nanoPCM sviluppati ad alta temperatura, inferiori rispetto alle aspettative (riportati nei paragrafi successivi), si è pensato di miscelare sali e nanoparticelle in soluzione acquosa con un metodo simile a quello sviluppato nel precedente PAR 2012 [1]. In quel caso i risultati erano stati molto buoni ma quel tipo di miscelazione richiedeva quantitativi elevati di acqua. Ciò lo hanno reso impraticabile per la produzione di elevate quantità di nanoPCM. Pertanto è stato sviluppato un metodo simile aumentando la concentrazione di sali e nanoparticelle disciolte in acqua.

In particolare, dato che la solubilità del NaNO_3 è di 912 g/L e quella del KNO_3 è di 320 g/L si è pensato di aumentare la concentrazione dei sali fino a 100 g/L, 300 g/L e 500 g/L. Ciò ha consentito di produrre una quantità più elevata di nanoPCM con un quantitativo di acqua non troppo elevato.

Il metodo utilizzato consiste nei seguenti passi:

1. il nitrato di potassio e il nitrato di sodio e le nanoparticelle sono stati misurati con una bilancia di precisione;
2. tutti i prodotti chimici sono stati poi sciolti in 1L di acqua distillata;
3. questa soluzione di acqua contenente l'1% di nanoparticelle nella miscela di sali, è stata miscelata utilizzando diversi dispositivi (ultrasuoni, stirrer, dispermat e agitatore);
4. la soluzione acquosa è stata poi fatta evaporare in forno a 300 °C fino a completa evaporazione dell'acqua;
5. il nanoPCM così prodotto è stato lasciato raffreddare fino a completa solidificazione e raffreddamento;
6. un campione secco di pochi milligrammi è stato prelevato dalla polvere ottenuta macinando varie parti della nanoPCM solido ed è stato testato al DSC.

La **Tabella 5 –Parametri di miscelazione in soluzione acquosa**, riporta la descrizione dei nanoPCM ottenuti in base a diversi parametri di miscelazione e tipo di miscelatore utilizzato. Ad ogni nanoPCM è stata assegnata una sigla (S=soluzione acquosa, M=magnetic stirrer, A=agitatore, D=dispermat).

In Figura 6 si vede una delle miscele in soluzione acquosa prodotte.

Tabella 5 –Parametri di miscelazione in soluzione acquosa.

nanoPCM	Quantità (g/L)	Parametri di miscelazione		
		Miscelatore	Velocità (rpm)	Tempo di mixing (min)
1SM	100	Ultrasuoni	-----	180
		Magnetic stirrer	-----	100
2SM	100	Magnetic stirrer	-----	100
3SM	500	Magnetic stirrer	-----	100
4SA	100	Agitatore	500	100
5SA	300	Agitatore	500	100
6SA	500	Agitatore	500	100
7SD	100	Dispermat	800	100



Figura 6- PCM base e nanoparticelle in soluzione acquosa.

2.3 Sviluppo e caratterizzazione dei nanoPCM

2.3.1 Introduzione

Nei due precedenti paragrafi si sono individuati diverse metodi di produzione dei nanoPCM. In questa parte sono riportati i risultati della caratterizzazione termica e fisica dei materiali sviluppati per verificarne l'incremento delle proprietà rispetto al PCM base.

2.3.2 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 nanoPCM 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 portacampione 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°C 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.

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.

2.3.2.1 Caratterizzazione del PCM base

Il PCM base è stato ottenuto a partire dai sali separati miscelando il 60%wt costituita da nitrato di sodio (NaNO_3) e il 40%wt di nitrato di potassio (KNO_3).

I risultati ottenuti sono riassunti in Tabella 6 e utilizzati in seguito come confronto con i nanoPCM realizzati. In particolare, il PCM base è stato posto in forno e poi analizzato e questo valore del Cp è stato preso come riferimento per i nanoPCM prodotti ad alta temperatura (ossia con PCM allo stato liquido). L'altro tenuto in aria è stato invece utilizzato come riferimento per i nanoPCM sviluppati in soluzione acquosa.

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

materiale	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 in forno	1,585	1,623	113,0	219,9	229,7
PCM base in aria	1,411	1,472	103,5	219,6	226,1

2.3.2.2 Risultati 1° metodo: miscelazione ad alta temperatura

Nelle tabelle e figure successive sono riportati i risultati della caratterizzazione calorimetrica della miscela dei sali fusi e dei nanoPCM preparati con il 1° metodo (miscelazione ad alta temperatura). In particolare sono riportati i valori medi del calore specifico dell'ultimo ciclo termico analizzato con il DSC.

Miscelazione con Dispermat

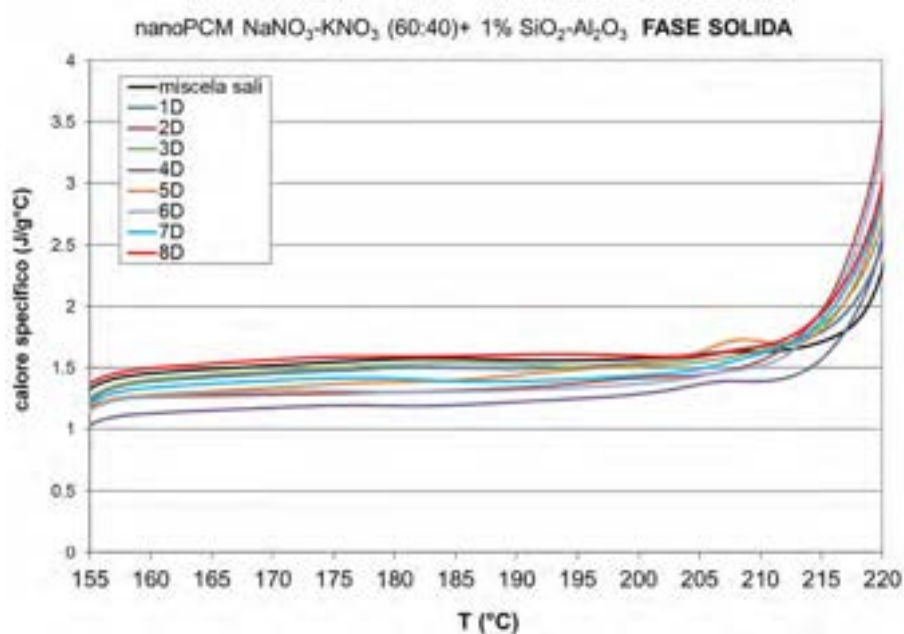
Nella Tabella 7 e Figura 7 **Calore specifico in funzione della temperatura (in fase solida e in fase liquida) per tutti i nanoPCM prodotti con Dispermat.** sono riportati i valori medi del calore specifico per i nanoPCM ottenuti con la miscelazione con Dispermat.

In Figura 7 **Calore specifico in funzione della temperatura (in fase solida e in fase liquida) per tutti i nanoPCM prodotti con Dispermat.** 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.

Analizzando i valori riportati nella Tabella si può notare che i valori medi del calore specifico (sia in fase solida che in fase liquida) mostrano un peggioramento delle capacità termiche dei nanoPCM rispetto al solo PCM. L'unico nanoPCM per il quale è stato riscontrato un miglioramento di capacità termica rispetto al sale base è quella costituita da 20 g e miscelata a 200 rpm per 30 minuti (nanoPCM 8D) con un incremento del 5% in fase solida e del 4% in fase liquida. La miscelazione effettuata per 15 minuti è risultata la peggiore (4D).

Tabella 7 – Calori specifici dei nanoPCM prodotti con Dispermat confrontati con il PCM base

nanoPCM	Cp Medio Fase Solida (J/g°C)	Incremento Percentuale (%)	Cp Medio Fase Liquida (J/g°C)	Incremento Percentuale (%)
PCM base in forno	1,585	-----	1,623	-----
1D	1,559	-1,6	1,560	-4,0
2D	1,496	-5,6	1,520	-6,3
3D	1,571	-0,9	1,575	-3,1
4D	1,305	-17,7	1,260	-22,5
5D	1,515	-4,4	1,466	-9,8
6D	1,451	-8,4	1,445	-11,1
7D	1,508	-4,9	1,519	-6,5
8D	1,662	4,9	1,691	4,1



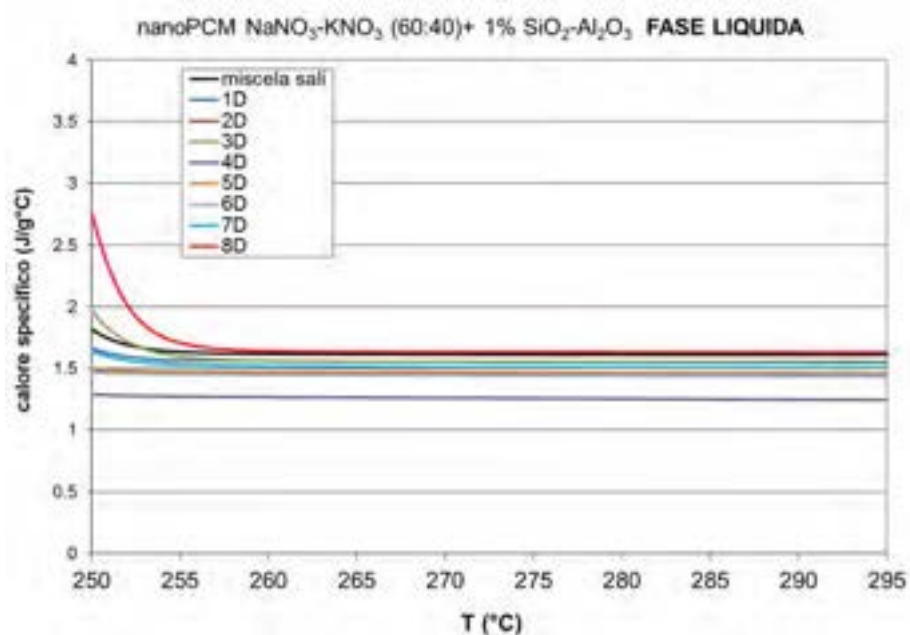


Figura 7 Calore specifico in funzione della temperatura (in fase solida e in fase liquida) per tutti i nanoPCM prodotti con Dispermat.

Miscelazione con Agitatore a palette

Nella Tabella 8 e Figura 8 sono riportati i valori medi del calore specifico per i nanoPCM ottenuti con la miscelazione con Agitatore meccanico. Anche in questo caso si può notare che per tutti i nanoPCM, il calore specifico in fase liquida risulta stabile e costante e quello in fase solida è crescente. I valori del calore specifico non sono comunque risultati più alti del PCM base.

Tabella 8 – Calori specifici dei nanoPCM prodotti con Agitatore confrontati con il PCM base

nanoPCM	Cp Medio Fase Solida (J/g°C)	Incremento Percentuale (%)	Cp Medio Fase Liquida (J/g°C)	Incremento Percentuale (%)
PCM base in forno	1,585	-----	1,623	-----
1A	1,643	3,7	1,557	-4,1
2A	1,566	-1,2	1,560	-3,9

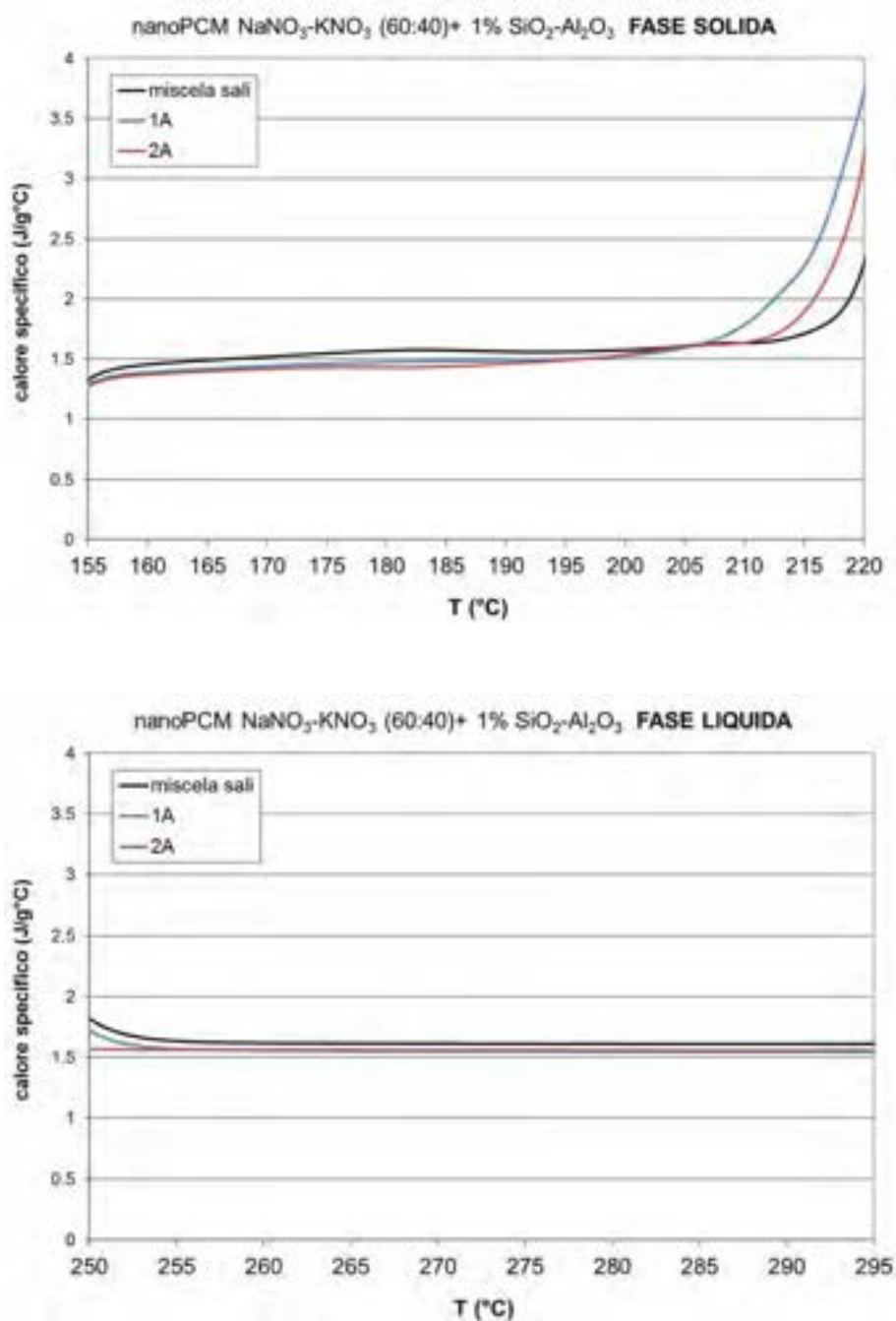


Figura 8 Calore specifico in funzione della temperatura (in fase solida e in fase liquida) per tutti i nanoPCM prodotti con Agitatore.

Miscelazione con Magnetic Stirrer

Nella Tabella 9 sono riportati i valori dei calori specifici dei nanoPCM sviluppati con il Magnetic Stirrer. In Figura 9 sono invece illustrati i grafici del calore specifico in fase solida e in fase liquida di tutti i nanoPCM.

Tabella 9 – Calori specifici dei nanoPCM prodotti con Magnetic stirrer confrontati con il PCM base

nanoPCM	Cp Medio Fase Solida (J/g°C)	Incremento Percentuale (%)	Cp Medio Fase Liquida (J/g°C)	Incremento Percentuale (%)
PCM base in forno	1,585	-----	1,623	-----

1M	1,671	5,4	2,164	33,2
2M	1,545	-2,5	1,591	-2,1
3M	1,458	-8,0	1,471	-9,5

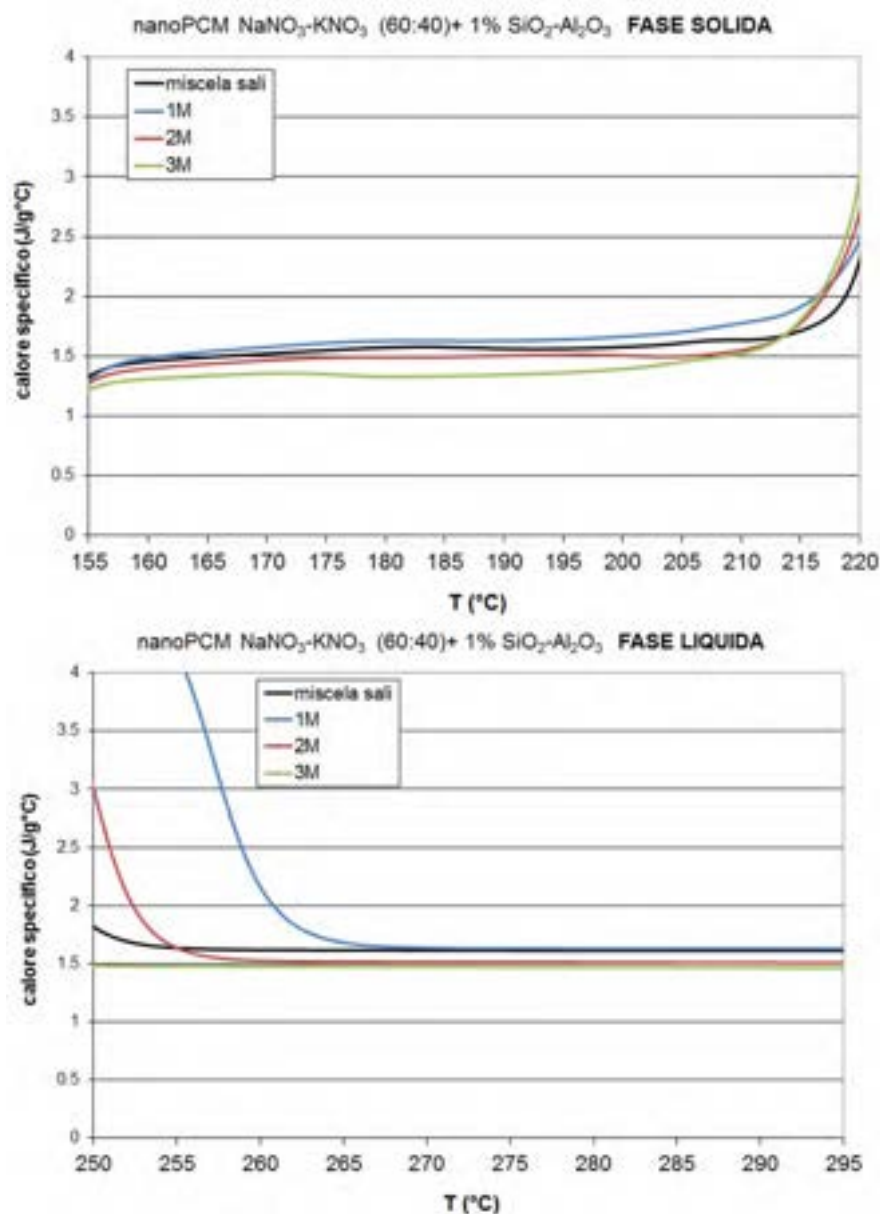


Figura 9 Calore specifico in funzione della temperatura (in fase solida e in fase liquida) per tutti i nanoPCM prodotti con Magnetic Stirrer.

Il migliore risultato in termini di incremento di calore specifico è stato ottenuto con la miscela 1M che è quella costituita dalla quantità minore di nanoPCM (20 g invece di 40 g e 100 g delle altre due).

2.3.2.3 Risultati 2° metodo: miscelazione in soluzione acquosa

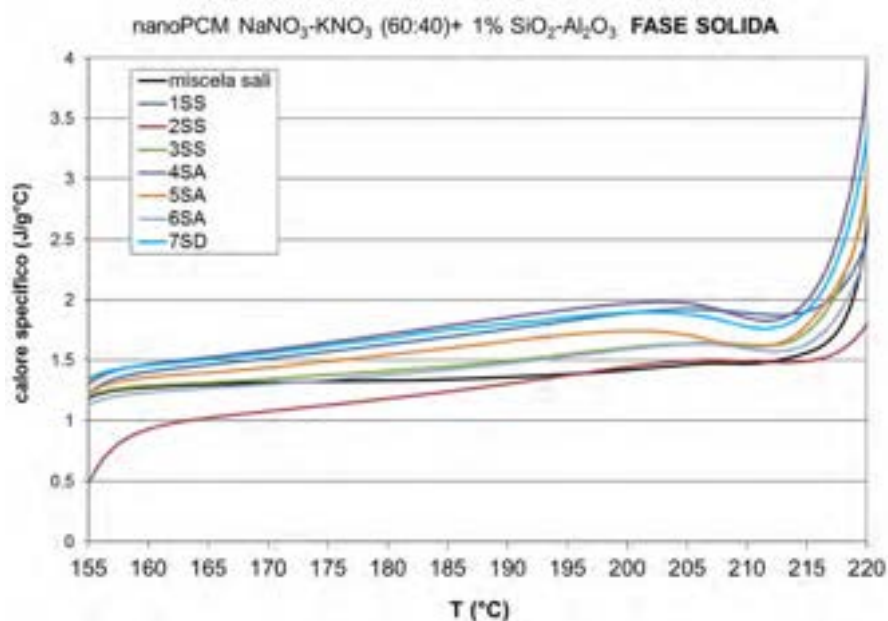
In Figura 10 e Tabella 10 sono riportati i risultati della caratterizzazione calorimetrica della miscela dei sali fusi e dei nanoPCM preparati con il secondo metodo (miscelazione in soluzione acquosa). In particolare sono i valori medi relativi all'ultimo ciclo termico analizzato al DSC.

In questo caso la miscela di sali utilizzata non è stata preventivamente posta in forno ma utilizzata tal quale. Pertanto i valori del calore specifico da confrontare con i nanoPCM prodotti sono quelli riportati in tabella.

Nelle Figura 10 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.

Tabella 10 – Calori specifici dei nanoPCM (metodo in soluzione acquosa) confrontati con il PCM base.

nanoPCM	Cp Medio Fase Solida (J/g°C)	Incremento Percentuale (%)	Cp Medio Fase Liquida (J/g°C)	Incremento Percentuale (%)
PCM base in aria	1,411	----	1,472	----
1SM	1,717	21,7	1,668	13,3
2SM	1,262	10,6	1,505	2,2
3SM	1,529	8,4	1,435	-2,5
4SA	1,818	28,8	1,675	13,8
5SA	1,620	14,8	1,564	6,3
6SA	1,476	4,6	1,403	-4,7
7SD	1,768	25,3	1,728	17,4



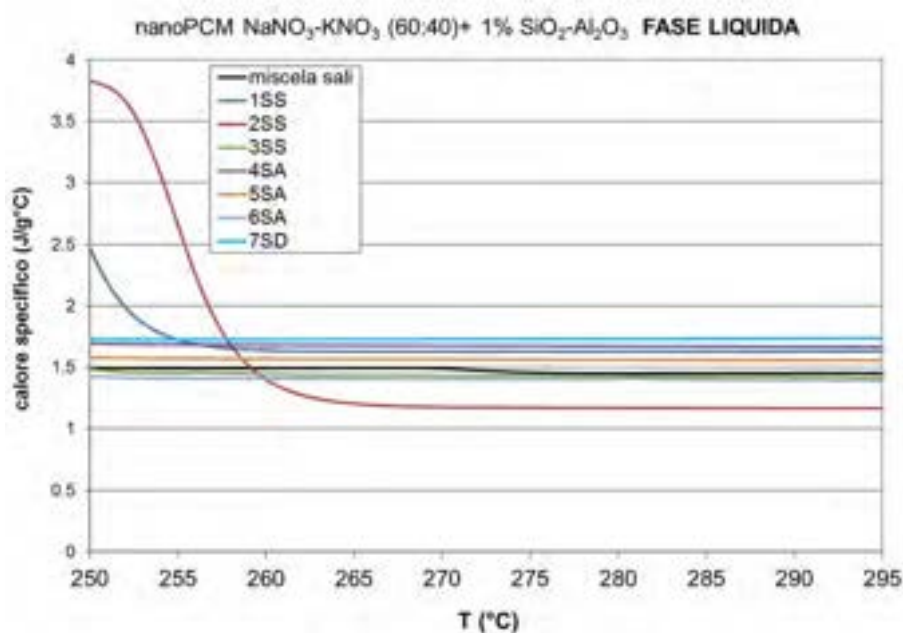


Figura 10- Calore specifico in funzione della temperatura (in fase solida e in fase liquida) per tutti i nanoPCM a base $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ e nanoparticelle.

2.3.3 Misura della temperatura di fusione e calore di fusione

Anche in questo caso sono state valutate la temperatura di inizio e fine fusione (T_{onset} , T_{endset}), la temperatura di fusione (T_{fusione}) e il calore di fusione (ΔH). queste proprietà sono state calcolate sia per la miscelazione ad alta temperatura (1° metodo) sia per la miscelazione in soluzione acquosa (2° metodo). In entrambi i casi sono riportati i valori ottenuti utilizzando Dispermat, Agitatore e Magnetic Stirrer.

Risultati 1° metodo

Miscelazione con Dispermat

In Tabella 11 sono riportate i valori delle proprietà termiche ottenute per i nanoPCM preparati con il PCM base tramite miscelazione ad alta temperatura.

Tabella 11 – Calore di fusione, T_{onset} e $T_{\text{di fusione}}$ dei nanoPCM prodotti con Dispermat

nanoPCM	ΔH fusione (J/g)	T_{onset} (°C)	T_{fusione} (°C)	T_{endset} (°C)
PCM base	113,0	219,9	229,7	248,1
1D	110,9	219,2	231,1	246,75
2D	107,8	218,4	226,4	239,50
3D	116,1	218,8	229,1	249,84
4D	97,0	218,8	227,8	243,67
5D	112,7	218,9	227,4	244,78
6D	109,7	218,1	226,8	243,75
7D	111,9	218,5	228,0	247,55
8D	115,4	218,9	229,1	251,88

Miscelazione con Agitatore

La Tabella 12 riporta i valori delle temperature di fusione e di picco ottenute per i nanoPCM preparati con sale base tramite miscelazione ad alta temperatura con agitatore meccanico.

Tabella 12 – Calore di fusione, T onset e T di fusione dei nanoPCM prodotti con Agitatore.

nanoPCM	ΔH fusione (J/g)	T onset (°C)	T fusione (°C)	T endset (°C)
PCM base in aria	113,0	219,9	229,7	248,1
1A	116,2	216,4	227,3	248,4
2A	111,5	219,1	226,6	242,0

Miscelazione con Magnetic Stirrer

La Tabella 13 – Calore di fusione, T onset e T di fusione dei nanoPCM prodotti con Magnetic Stirrer. riporta i valori delle temperature di fusione e di picco ottenute per i nanoPCM preparati con sale base tramite miscelazione ad alta temperatura con Magnetic Stirrer.

Tabella 13 – Calore di fusione, T onset e T di fusione dei nanoPCM prodotti con Magnetic Stirrer.

nanoPCM	ΔH fusione (J/g)	T onset (°C)	T fusione (°C)	T endset (°C)
PCM base in aria	113,0	219,9	229,7	248,1
1M	118,4	218,7	231,0	274,8
2M	111,2	218,7	227,3	252,7
3M	105,8	218,9	226,6	242,6

Risultati 2° metodo

La Tabella 14 riporta i valori delle proprietà termiche ottenute per i nanoPCM preparati con il sale base tramite miscelazione in soluzione acquosa.

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

nanoPCM	ΔH fusione (J/g)	T onset (°C)	T fusione (°C)	T endset (°C)
PCM base in aria	113,0	219,9	229,7	248,1
1SM	122,9	218,5	229,5	249,2
2SM	131,6	218,5	226,6	252,5
3SM	109,0	218,7	226,6	245,1
4SA	129,6	218,6	225,6	241,8
5SA	119,0	219,0	227,1	239,8
6SA	107,6	219,5	227,4	243,7
7SD	114,1	219,4	225,5	239,4

2.3.4 Misura della conducibilità termica

Lo strumento utilizzato (ISOMET 2104) è uno strumento multifunzionale per la misurazione della conducibilità termica, della diffusività termica e della capacità termica volumetrica. È dotato di vari tipi di sonde opzionali: per i materiali porosi o morbidi si usano le sonde ad ago, mentre le sonde di superficie sono adatte per materiali duri. Il secondo tipo è quello utilizzato per i nanoPCM. La misura si basa sull'analisi della risposta del materiale a flussi di calore. Il flusso di calore è indotto mediante riscaldamento elettrico utilizzando un resistore avente un contatto termico diretto con la superficie del campione. Sono stati testati campioni di nanoPCM con una massa maggiore in quanto il conduttimetro utilizzato necessita di campioni cilindrici delle dimensioni minime di 10 cm di diametro e almeno 1 cm di spessore (Figura 11).



Figura 11 - provino per test di conducibilità termica

Dai test è stata misurata la conducibilità termica (λ), la capacità termica volumetrica (C/V) e la diffusività (α).

Prima di essere testati, i campioni sono stati lasciati raffreddare e poi sottoposti al test utilizzando una sonda con un range di misurazioni di $0,30 \div 2,00$ W/mK.

Come si vede dalla Tabella 15 il valore della conducibilità termica aumenta per i nanoPCM ottenuti con la miscelazione in soluzione acquosa (gli ultimi tre) miscelati con magnetic stirrer (3SM) e con agitatore (5SA e 6SA). L'incremento di conducibilità è rispettivamente di 7%, 19.6% e 25%.

L'incremento della diffusività invece (secondo i dati raccolti) è rispettivamente di circa 10%, 49% e 47%.

Tabella 15 – conducibilità termica del PCM base e di alcuni nanoPCM

nanoPCM	λ (W/mK)	C/V (10^6 Ws/m ³ K)	α (10^{-6} m ² /s)
PCM base	0,738	1,790	0,412
5°-5D	0,480	----	----
6°-6D	0,539	----	----
3SM	0,792	1,650	0,391
5SA	0,883	1,605	0,454
6SA	0,921	1,518	0,608

2.3.5 Analisi morfologica

I materiali dopo essere stati sottoposti ai cicli termici al DSC sono stati caratterizzati dal punto di vista morfologico tramite microscopia a scansione differenziale per valutare la dispersione delle nanoparticelle nel sale. 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, $2 \cdot 10^{-6}$ Torr) utilizzando un evaporatore termico (Sistec thin film equipment model GP 20 by Kenosistec Angelantoni Group, Massa Martana).

Risultati

Le immagini SEM sono state fatte alle prime miscele sei miscele ottenute con il 1° metodo e con il Dispermat al fine di verificare l'effettiva dispersione delle nanoparticelle all'interno del sale. La Figura 12 riporta le immagini relative ai nanoPCM da 1D a 6D. Per alcuni campioni è stato possibile analizzarne sia la superficie che la sezione. Le immagini mostrano degli agglomerati di nanoparticelle che non consentono un aumento del calore specifico (come visto in Tabella 7).

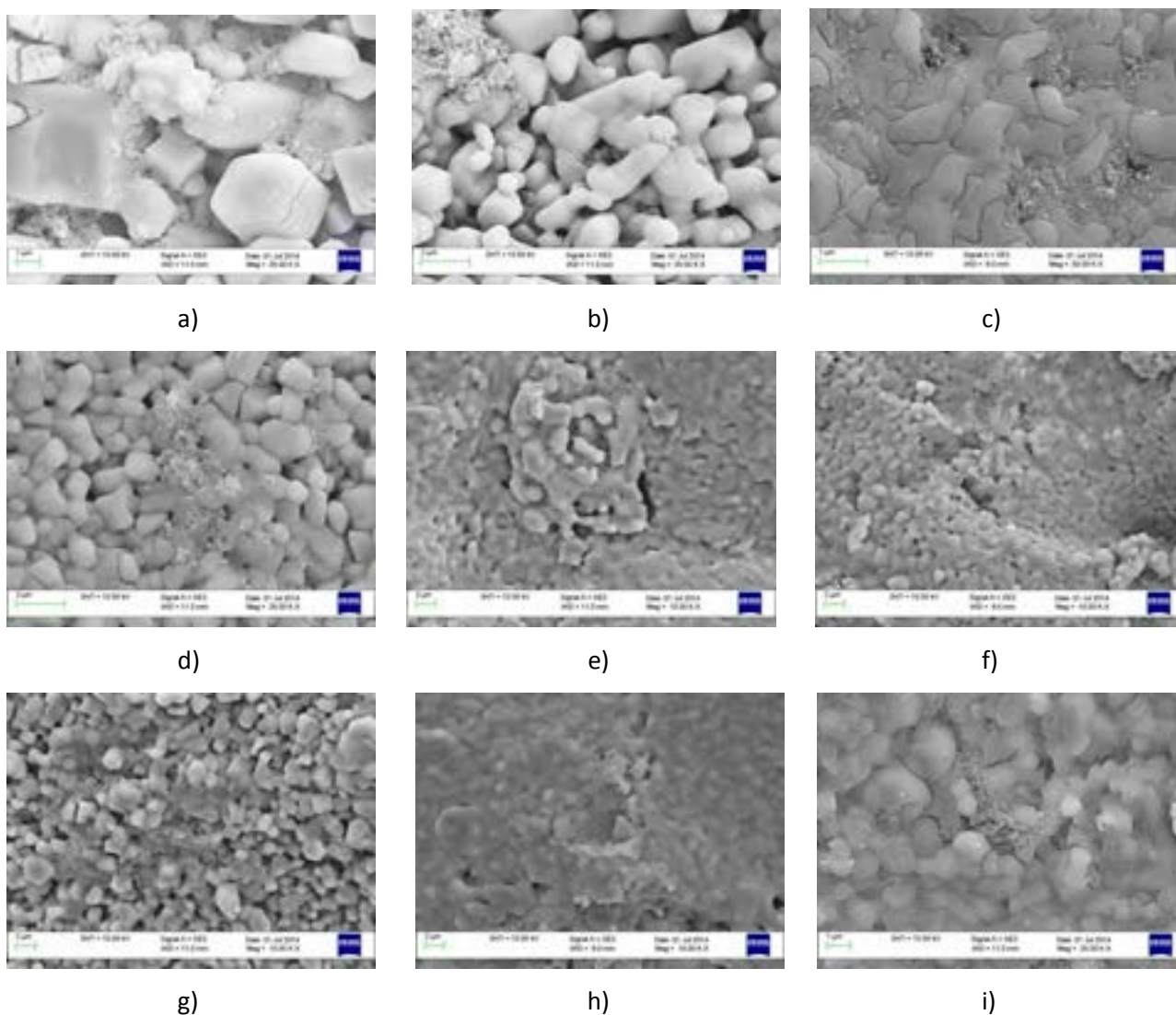


Figura 12- immagini SEM della dispersione ottenuta con il 1° metodo tramite Dispermat a) superficie nanoPCM 1D; b) superficie nanoPCM 2D; c) sezione nanoPCM 2D; d) superficie nanoPCM 3D; e) sezione nanoPCM 3D; f) superficie nanoPCM 4D; g) sezione nanoPCM 5D; h) superficie nanoPCM 5D; i) sezione nanoPCM 6D; j) superficie nanoPCM 6D

2.3.6 Variazione di volume al cambio di fase

Per valutare la variazione di volume che avviene durante il passaggio di fase (dallo stato liquido allo stato solido) i campioni sono stati messi in muffola a 350°C fino a completa fusione e poi fatti raffreddare sia a temperatura ambiente che direttamente in forno spento.

La variazione di volume riscontrata è stata pari a circa il 6% per la miscela di sali base e di circa il 10% tra stato liquido e stato solido per i nanoPCM. da notare che in entrambi i casi si è verificato un ritiro del materiale verso il centro del contenitore. Nel caso del nanoPCM inoltre il ritiro si è verificato anche al centro con un foro che attraversa il volume quasi in fondo.

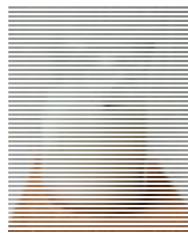


Figura 13- Campione di nanoPCM utilizzato per le prove di variazione di volume

2.3.7 Durabilità

La durabilità è stata testata sottoponendo il nanoPCM a 5 cicli di riscaldamento fino a completa fusione e di raffreddamento fino a completa solidificazione. Al termine degli 5 cicli il materiale è stato testato al DSC per valutarne il cambiamento delle caratteristiche termiche. I risultati sono riportati nelle Tabelle 16 e 17 relativamente ai nanoPCM considerati migliori dal punto di vista dell'incremento di calore specifico. Si tratta del nanoPCM 4SA miscelato in acqua con agitatore (100 g/L) e del nanoPCM 5SA miscelato allo stesso modo ma con una concentrazione di 300 g/L. In entrambi i casi si ha un incremento del Cp dopo il ciclaggio ma il nanoPCM 4SA risulta più stabile.

Tabella 16 – Calori specifici dei nanoPCM dopo 5 cicli confrontati con il PCM base.

nanoPCM	Cp Medio Fase Solida (J/g°C)	Cp Medio Fase Liquida (J/g°C)
4SA	1,800	1,712
5SA	1,766	1,757

Tabella 17 – Calore di fusione, T onset e T di fusione dei nanoPCM dopo 5 cicli.

nanoPCM	ΔH fusione (J/g)	T onset (°C)	T fusione (°C)	T endset (°C)
4SA	117,3	217,2	229,0	244,1
5SA	111,9	218,3	230,1	241,7

2.3.8 Analisi dei risultati

I valori medi del calore specifico eseguiti con il Dispermat mostrano un peggioramento delle capacità termiche dei nanoPCM rispetto al solo PCM. L'unico nanoPCM per il quale è stato riscontrato un

miglioramento di capacità termica è stata quella costituita da 20 g e miscelata a 200 rpm per 30 minuti (nanoPCM 8D) con un incremento del 5% in fase solida e del 4% in fase liquida. Tra i nanoPCM miscelati con Dispermat il migliore è risultato il nanoPCM da 20g (8D) con un incremento del 5% e del 4% del calore specifico in fase solida e liquida.

Anche tra i nanoPCM miscelati con Magnetic Stirrer il migliore è risultato il nanoPCM da 20g (1M) con un miglioramento del 5% e del 33% (anche se questo 33% si riduce a quando viene considerata solo la parte più costante del calore specifico che avviene a più alte temperature). Tra i nanoPCM miscelati con Agitatore il migliore è risultato il nanoPCM da 500g (1A) con un miglioramento del 3% allo stato solido. In soluzione acquosa i risultati sono stati migliori con maggiori quantità prodotte fino a 300g. Il migliore in assoluto (nanoPCM 4SA) è risultato quello costituito da 100g e miscelato con agitatore (29% e 14% di aumento del calore specifico). Pertanto la produzione verrà fatta in soluzione acquosa.

2.3.9 Produzione del nanoPCM

Il nanoPCM è stato prodotto nella quantità necessaria di circa 20 kg utilizzando il metodo della miscelazione acquosa che è risultato quello con le migliori performance in termini di proprietà termiche. I materiali ottenuti sono stati prodotti come descritto precedentemente, solidificati e pronti per essere immessi nel circuito di accumulo e fusi.

2.4 Studio e sviluppo del metodo di micro-incapsulamento del nanoPCM

Per accumulo termico a medie temperature, si può ipotizzare l'uso cementi particolari in cui inserire delle micro-capsule contenenti il nanoPCM sviluppato. In questo modo le microcapsule miscelate con il cemento, possono creare un nuovo mezzo di accumulo. Le micro-capsule possono essere costituite da un guscio al cui interno risiede il nanoPCM. Il materiale esterno potrebbe essere un polimero che fonde e poi vaporizza a temperature inferiori rispetto al nanoPCM. In questo modo il nanoPCM si libererebbe all'interno del cemento. Un'altra ipotesi è di produrre micro capsule con un ulteriore strato esterno costituito da un materiale resistente alle alte temperature che confina il nanoPCM ma sufficientemente poroso da espellere il polimero vaporizzato.

I metodi per produrre micro-capsule possono essere diversi. Finora la microincapsulazione di PCM organici in shell di materiale inorganico è stata realizzata con diversi metodi tra cui il metodo sol-gel attraverso un emulsione olio-in-acqua, la tecnica di essiccazione spray e la policondensazione interfacciale in situ [13-23]. Il PCM può essere preparato utilizzando una membrana che incapsuli il PCM e garantisca una certa stabilità. Ma e Biao hanno ad esempio incapsulato il tetradecano come PCM usando etilcellulosa come membrana [12]. Il PCM è stato prima assorbito dalla silice e poi mescolato con un agente disperdente mentre l'etilcellulosa è stato sciolto in etanolo anidro per preparare una soluzione gelatinosa che ricopre il PCM. Miscela di PCM e disperdente sono stati miscelati e essiccati. Quando l'etanolo è stato evaporato, la membrana di etilcellulosa ricopriva il PCM.

Un esempio riportato in bibliografia parla di PCM microincapsulato con core di paraffina usato per accumulo termico e guscio di silice per migliorare la stabilità termica del PCM finale. Il metodo usato è stato idrolisi e policondensazione [24]. In questo caso la paraffina e alcol sono dispersi con gli ultrasuoni e con stirrer, aggiunto il TEOS (tetraethyl orthosilicate) e di nuovo agitato. Infine, inizia la precipitazione con ammoniaca acquosa e di nuovo agitazione con stirrer. Il materiale ottenuto opportunamente lavato e filtrato è paraffina con shell di silice.

Microcapsule di acido stearico/policarbonato (SA/PC) sono state con il metodo del solution casting [25]. Polietilene glicole octyl phenylether (TX-100) e di polivinilalcol (PVA) sono stati usati come tensioattivi e disperdenti. Una fase acquosa contenente SA, TX-100 e PVA è stata dispersa con ultrasuoni quindi, la è stata aggiunta una soluzione di PC in cloroformio a 1000 rpm per 30 min con un agitatore magnetico. Il

rivestimento polimerico attorno alle particelle SA si verifica come risultato dell'interazione di solvente immiscibile, accompagnato da evaporazione del solvente ottenendo così particelle solide SA/PC.

Le micro capsule da inserire nel cemento dovrebbero avere comunque delle dimensioni di circa 2-10 mm (diametro delle capsule). Si tratterebbe quindi di capsule di dimensioni tali da poter essere prodotte con metodi più diretti di quelli descritti precedentemente.

Ad esempio, è possibile produrre delle piccole sfere di qualche millimetro di diametro a partire dalla solidificazione di gocce di nanoPCM. Per quanto riguarda il materiale che circonda il nanoPCM (il guscio) è possibile prevedere tre tipi di soluzioni: nella prima il guscio può essere di un materiale (un polimero ad esempio) che fonde a basse temperature ma comunque al di sopra di circa 50°C (che è la temperatura ipotizzabile che può raggiungere il cemento durante la miscelazione con tali sfere di nanoPCM). In questo modo il cemento può essere miscelato con le capsule di nanoPCM e il prodotto finale così ottenuto può essere utilizzato alle elevate temperature come mezzo di accumulo di calore. Una volta raggiunta la temperatura di fusione il nanoPCM verrebbe liberato nel cemento.



Figura 14 Microcapsule di nanoPCM con un solo guscio.

Nella seconda soluzione invece il guscio in cui è inserito il nanoPCM deve resistere alle alte temperature (più di 250°C) in modo che quando il nanoPCM arriva alla temperatura di fusione, rimanga confinato all'interno del guscio e non circoli liberamente nel cemento (Figura 14).

Nella terza soluzione il guscio potrebbe essere costituito da due materiali diversi: uno più interno (che può essere ad esempio paraffina che ha una temperatura di fusione molto bassa) e uno più esterno di materiale ceramico resistente alle alte temperature (Figura 15).

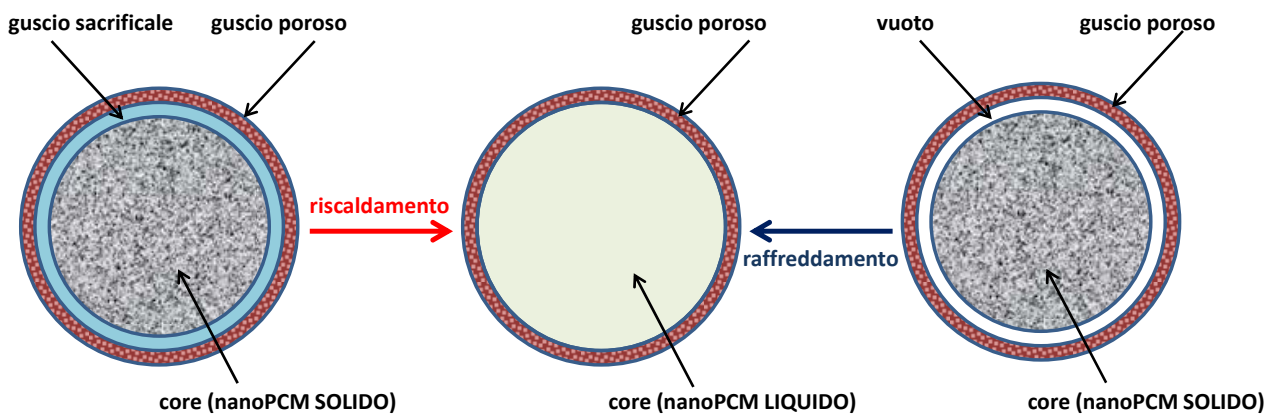


Figura 15 Microcapsule di nanoPCM con doppio guscio.

3 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 di fusione intorno ai 220°C cui sia stata addizionata una opportuna quantità di nanoparticelle. 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.

A partire da un PCM base costituito da sale $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ ($T_m=220^\circ\text{C}$) e da nanoparticelle di $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (2-200 nm) aggiunte all'1%wt sono stati prodotti diversi nanoPCM con diversi metodi e caratterizzati.

La miscelazione è avvenuta per entrambi i sali ad alta temperatura e in soluzione acquosa.

I valori medi del calore specifico eseguiti con il Dispermat mostrano un peggioramento delle capacità termiche dei nanoPCM rispetto al solo PCM. L'unico nanoPCM per il quale è stato riscontrato un miglioramento di capacità termica è stata quella costituita da 20 g e miscelata ad una velocità di 200 rpm per 30 minuti (nanoPCM 8D) con un incremento del 5% in fase solida e del 4% in fase liquida.

Tra i nanoPCM miscelati con Dispermat il migliore è risultato il nanoPCM da 20g (8D) con un incremento del 5% e del 4% del calore specifico in fase solida e liquida. Anche tra i nanoPCM miscelati con Magnetic Stirrer il migliore è risultato il nanoPCM da 20 g (1M) con un miglioramento del 5% e del 33% (anche se questo 33% si riduce a quando viene considerata solo la parte più costante del calore specifico che avviene a più alte temperature). Tra i nanoPCM miscelati con Agitatore il migliore è risultato il nanoPCM da 500 g (1A) con un miglioramento del 3% allo stato solido. In soluzione acquosa i risultati sono stati migliori con maggiori quantità prodotte fino a 300 g. Il miglior in assoluto (nanoPCM 4SA) è risultato quello costituito da 100 g e miscelato con agitatore (29% e 14% di aumento del calore specifico). Pertanto la produzione verrà fatta in soluzione acquosa. Infine, sono stati analizzati vari possibili metodi per produrre micro capsule di nanoPCM da utilizzare in cementi per accumulo termico a medie temperature. Tali micro capsule potrebbero apportare dei benefici nell'accumulo di calore in cementi ad alta temperatura.

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. Josè Maria Kenny, Manila Chieruzzi, Università di Perugia—Report RdS/2013/081 – “Studio e sviluppo di un mezzo di accumulo termico a calore latente a media temperatura costituito da una miscela di sali e nanoparticelle”
11. Manila Chieruzzi, Gian Filippo Cerritelli, Adio Miliozzi, José M. Kenny “Effect of nanoparticles on heat capacity of nanofluids based on molten salts as PCM for thermal energy storage”, *Nanoscale Research Letters*, 2013;8:448 DOI 10.1186/1556-276X-8-448
12. Ma, Biao, e al. "Preparation of composite shape-stabilized phase change materials for highway pavements" *Construction and Building Materials* 42 (2013): 114-121
13. Fang, G. Y.; Chen, Z.; Li, H. Synthesis and properties of microencapsulated paraffin composites with SiO₂ shell as thermal energy storage materials. *Chem. Eng. J.* 2010, 163, 154–159
14. Pan, L.; Tao, Q. H.; Zhang, S. D.; Wang, S. S.; Zhang, J.; Wang, S. H.; Wang, Z. Y.; Zhang, Z. P. Preparation, characterization and thermal properties of micro-encapsulated phase change materials. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2012, 98, 66–70.
15. Li, J. L.; Xue, P.; Ding, W. Y.; Han, J. M.; Sun, G. L. Microencapsulated paraffin/high-density polyethylene/wood flour composite as form-stable phase change material for thermal energy storage. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2009, 93, 1761–1767.
16. Farid, M. M.; Khudhair, A. M.; Razack, S.; Al-Hallaj, S. A review on phase change energy storage: materials and applications. *Energy Convers. Manage.* 2004, 45, 1597–1615
17. Teixeira, M. I.; Andrade, L. R.; Farina, M.; Rocha-Leao, M. M. Characterization of short chain fatty acid microcapsules produced by spray drying. *Mater. Sci. Eng., C* 2004, 24, 653–658.
18. Li, W.; Song, G. L.; Tang, G. Y.; Chu, X. D.; Ma, S. D.; Liu, C. F. Morphology, structure and thermal stability of microencapsulated phase change material with copolymer shell. *Energy* 2011, 36, 785–791.

19. Bao, Y.; Pan, W.; Wang, T.; Wang, Z.; Wei, F.; Xiao, F. Microencapsulation of fatty acid as phase change material for latent heat storage. *J. Energy Eng.* 2011, 137, 214–219.
20. Li, W.; Zhang, X. X.; Wang, X. C.; Niu, J. J. Preparation and characterization of microencapsulated phase change material with low remnant formaldehyde content. *Mater. Chem. Phys.* 2007, 106, 437–442.
21. Su, J.; Wang, L.; Ren, L. Fabrication and thermal properties of microPCMs: Used melamine-formaldehyde resin as shell material. *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, 101, 1522–1528.
22. Zhang, H.; Wang, X.; Wu, D. Silica encapsulation of n-octadecane via sol-gel process: A novel microencapsulated phase change material with enhanced thermal conductivity and performance. *J. Colloid Interface Sci.* 2010, 343, 246–255
23. Borreguero, A. M.; Valverde, J. L.; Rodríguez, J. F.; Barber, A.H.; Cubillo, J. J.; Carmona, M. Synthesis and characterization of microcapsules containing rubitherm®RT27 obtained by spray drying. *Chem. Eng. J.* 2011, 166, 384–390.
24. Benxia Li, Tongxuan Liu, Luyang Hu, Yanfen Wang, and Lina Gao, Fabrication and Properties of Microencapsulated Paraffin@SiO₂ Phase Change Composite for Thermal Energy Storage, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2013, 1, 374–380
25. Zhang, Ting, et al. "Fabrication and performances of new kind microencapsulated phase change material based on stearic acid core and polycarbonate shell." *Energy Conversion and Management* 64 (2012): 1-7.

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)
nanoPCM	Materiali a cambiamento di fase (Phase Change Materials) nanocaricati

Lista Figure

<i>Figura 1 immagine SEM delle nanoparticelle di $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$</i>	6
<i>Figura 2- Estrusore bivate modello MD30 della Bausano</i>	7
<i>Figura 3- a) miscelatore Dispermat b) testina utilizzata.</i>	9
<i>Figura 4- piastra riscaldante con agitatore magnetico.</i>	9
<i>Figura 5-Agitatore meccanico e asta a palette.</i>	11
<i>Figura 6- PCM base e nanoparticelle in soluzione acquosa.</i>	13
<i>Figura 7 Calore specifico in funzione della temperatura (in fase solida e in fase liquida) per tutti i nanoPCM prodotti con Dispermat.</i>	16
<i>Figura 8 Calore specifico in funzione della temperatura (in fase solida e in fase liquida) per tutti i nanoPCM prodotti con Agitatore.</i>	17
<i>Figura 9 Calore specifico in funzione della temperatura (in fase solida e in fase liquida) per tutti i nanoPCM prodotti con Magnetic Stirrer.</i>	18
<i>Figura 10- Calore specifico in funzione della temperatura (in fase solida e in fase liquida) per tutti i nanoPCM a base $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ e nanoparticelle.</i>	20
<i>Figura 11 - provino per test di conducibilità termica</i>	22
<i>Figura 12- immagini SEM della dispersione ottenuta con il 1° metodo tramite Dispermat a) superficie nanoPCM 1D; b) superficie nanoPCM 2D; c) sezione nanoPCM 2D; d) superficie nanoPCM 3D; e) sezione nanoPCM 3D; f) superficie nanoPCM 4D; g) sezione nanoPCM 5D; h) superficie nanoPCM 5D; i) sezione nanoPCM 6D; j) superficie nanoPCM 6D</i>	23
<i>Figura 13- campione utilizzato per le prove di variazione di volume</i>	24
<i>Figura 14 Microcapsule di nanoPCM con un solo guscio.</i>	26
<i>Figura 15 Microcapsule di nanoPCM con doppio guscio.</i>	26

Lista Tabelle

<i>Tabella 1 – Caratteristiche dei materiali utilizzati per il nanoPCM.</i>	6
<i>Tabella 2 – Parametri di miscelazione con Dispermat.</i>	10
<i>Tabella 3 –Parametri di miscelazione con l’agitatore meccanico.</i>	11
<i>Tabella 4 –Parametri di miscelazione con il Magnetic Stirrer.</i>	12
<i>Tabella 5 –Parametri di miscelazione in soluzione acquosa.</i>	13
<i>Tabella 6 –Calore specifico, calore di fusione e temperature di fusione per il sale base.</i>	14
<i>Tabella 7 – Calori specifici dei nanoPCM prodotti con Dispermat confrontati con il PCM base</i>	15
<i>Tabella 8 – Calori specifici dei nanoPCM prodotti con Agitatore confrontati con il PCM base</i>	16
<i>Tabella 9 – Calori specifici dei nanoPCM prodotti con Magnetic stirrer confrontati con il PCM base</i>	17
<i>Tabella 10 – Calori specifici dei nanoPCM (metodo in soluzione acquosa) confrontati con il PCM base.</i>	19
<i>Tabella 11 – Calore di fusione, T_{onset} e T di fusione dei nanoPCM prodotti con Dispermat</i>	20
<i>Tabella 12 – Calore di fusione, T_{onset} e T di fusione dei nanoPCM prodotti con Agitatore.</i>	21
<i>Tabella 13 – Calore di fusione, T_{onset} e T di fusione dei nanoPCM prodotti con Magnetic Stirrer.</i>	21
<i>Tabella 14 – Calore di fusione, T_{onset} e T di fusione dei nanoPCM analizzati</i>	21
<i>Tabella 15 – conducibilità termica del PCM base e di alcuni nanoPCM</i>	22
<i>Tabella 16 – Calori specifici dei nanoPCM dopo 5 cicli confrontati con il PCM base.</i>	24
<i>Tabella 17 – Calore di fusione, T_{onset} e T di fusione dei nanoPCM dopo 5 cicli.</i>	24

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



Prof. Josè 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 COMPANANOCOMP.



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 8 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 COMPANANOCOMP).