



Ricerca di Sistema elettrico

Analisi della durabilità di miscele nitrati fusi-nanoparticelle. Simulazione del comportamento di nitrati fusi e loro interazione con le nanoparticelle

E. Veca, R. Grena, A. Miliozzi

ANALISI DELLA DURABILITÀ DI MISCELE NITRATI FUSI-NANOPARTICELLE.
SIMULAZIONE DEL COMPORTAMENTO DI NITRATI FUSI E LORO INTERAZIONE CON LE NANOPARTICELLE

E. Veca, R. Grena, A. Miliozzi

Settembre 2015

Report Ricerca di Sistema Elettrico
Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA
Piano Annuale di Realizzazione 2014
Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente
Progetto: Energia elettrica da fonte solare
Obiettivo: Studio di configurazioni impiantistiche alternative
Responsabile del Progetto: Domenico Mazzei ENEA

Indice

1	INTRODUZIONE	4
2	DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	5
2.1	ANALISI DELLA DURABILITÀ DI MISCELE NITRATI-NANOPARTICELLE.	5
2.1.1	<i>Prove accelerate di durabilità di sistemi LHTES con NFPCM</i>	6
2.1.1.1	Pianificazione delle prove sperimentali accelerate	6
2.1.1.2	Acquisizione e posizionamento termocoppie.....	7
2.1.1.3	Olio diatermico	7
2.1.1.4	Condizioni fluidodinamiche	8
2.1.1.5	Temperatura del termo-criostato ed dell'ambiente.....	9
2.1.1.6	Temperature del sistema di accumulo	10
2.1.1.7	Temperature nel mezzo di accumulo	11
2.1.1.8	Confronto di un ciclo iniziale ed uno finale.....	11
2.1.1.9	Bilanci energetici	14
2.1.2	<i>Caratterizzazione NFPCM prima e dopo ciclaggio termico</i>	17
2.1.2.1	Viscosità.....	17
2.1.2.2	Calore specifico.....	21
2.1.3	<i>Risultati e discussione</i>	23
2.2	SIMULAZIONE DEL COMPORTAMENTO DI NITRATI FUSI E LORO INTERAZIONE CON LE NANOPARTICELLE	24
2.2.1	<i>Introduzione</i>	24
2.2.2	<i>Metodi di calcolo</i>	25
2.2.3	<i>Risultati e discussione</i>	26
3	CONCLUSIONI.....	30
4	RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	32
5	ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	33

1 Introduzione

Nell'ambito del Progetto B.1.3 (ENERGIA ELETTRICA DA FONTE SOLARE) del PAR 2014 si è proseguita l'attività di ricerca sullo sviluppo e caratterizzazione termica di sistemi elementari di accumulo termico a calore latente (LHTES).

Un passo fondamentale per tale attività è quello della selezione, sintesi e caratterizzazione termica di nuovi materiali a cambiamento di fase (PCM) sia a livello sperimentale che tramite simulazioni numeriche.

Tale attività, già sviluppata in parte durante i PAR2012 e PAR2013 è proseguita nel PAR2014 sviluppando le due linee qui di seguito descritte:

- **Analisi della durabilità di miscele nitrati fusi-nanoparticelle**
In questa attività è stata valutata la capacità delle miscele PCM e nanoparticelle (Nano Fluid PCM - **NFPCM**) di mantenere nel tempo le sue caratteristiche termiche principali (capacità, diffusività, ...) quando soggette a numerosi cicli di cambiamento di fase solido-liquido. Una delle proprietà principali e più difficile da misurare è la diffusività termica. A tal fine, è stata effettuata un'analisi modellistica-computazionale per determinare la diffusività termica del PCM e la sua dipendenza dalla temperatura a partire da dati sperimentalmente ottenuti tramite il metodo Hot-Wire.
- **Simulazione del comportamento di nitrati fusi e loro interazione con le nanoparticelle**
Il comportamento di nitrati fusi (PCM) e la loro interazione con le nanoparticelle è stata valutata e prevista anche attraverso simulazioni numeriche "ab-initio". I metodi ab-initio permettono di simulare a livello atomico il comportamento di materiali per ricavare le diverse proprietà fisiche e chimiche senza introdurre parametri empirici nelle simulazioni. Essi richiedono però ingenti risorse di calcolo. Le risorse computazionali sono disponibili in ENEA, che dispone del sistema di calcolo CRESCO HPC, il quale verrà utilizzato per eseguire le simulazioni. Nell'ambito dello studio dei nitrati come fluido termovettore e della possibile aggiunta di nanoparticelle, si propone lo studio ab-initio delle proprietà fisiche e chimiche di nitrati fusi, microscopiche (pair distribution function, mobilità degli ioni, presenza di strutture locali) e macroscopiche (densità, stabilità chimica, calore specifico); scopo dell'attività è ottenere un modello atomico affidabile dei sali per la simulazione di miscele o altri tipi di nitrati. In seguito è stata considerata l'interazione con nanoparticelle di ossidi metallici inserite nei sali, con particolare attenzione alla stabilità della nanoparticella e ai cambiamenti strutturali indotti dalla presenza dei sali.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 *Analisi della durabilità di miscele nitrati-nanoparticelle.*

Le attività finalizzate alla analisi della durabilità di miscele nitrati-nanoparticelle (NFPCM), ovvero della capacità della miscela di mantenere nel tempo le sue principali caratteristiche termiche (capacità, diffusività, ...) quando soggetta a numerosi cicli di cambiamento di fase solido-liquido, sono state:

- a. La conduzione di prove accelerate di ciclaggio termico di sistemi elementari LHTES contenenti il NFPCM in esame;
- b. L'esame delle principali caratteristiche termiche del NFPCM mettendole a confronto con quelle dello stesso mezzo di accumulo prima delle prove di ciclaggio;

Per una valutazione più approfondita, essendo le temperature misurate influenzate anche dalla massa complessiva di tutti i materiali presenti nel LHTES elementare, è stata eseguita una caratterizzazione del NFPCM al termine della prova, confrontando le sue proprietà con quelle che aveva ad inizio prova. Le analisi che sono state effettuate sui campioni sono di misura del calore specifico, viscosità. L'obiettivo di queste misure è quello di essere di supporto all'impianto sperimentale ATES circa i risultati sperimentalmente ottenuti durante i cicli di carica e di scarica del calore tra il mezzo di accumulo ed il fluido di scambio termico. Dall'analisi delle prove sperimentali della fase di carica, relative alla prova con tubo liscio con NFPCM, risulta evidente che il tempo di carica risulta essere superiore (6 ore, circa il 30% in più) al tempo di carica del PCM (mezzo di accumulo non nanocaricato). Questo ritardo è attribuibile alle differenze delle proprietà fisiche, densità e viscosità, dei due diversi mezzi di accumulo del calore. La viscosità quando è alta è responsabile di diminuire gli effetti convettivi del fenomeno di riscaldamento, che comunque sono più lenti ad insorgere. Le misure di calorimetria sono state effettuate nell'intervallo 100-300°C con l'uso di un calorimetro a scansione differenziale (DSC, Mettler Toledo, DSC1). I campioni sono stati ciclati 5 volte, il valore medio e lo scarto sono stati calcolati come stima dell'errore sui dati misurati. Le misure di viscosità dei due mezzi di accumulo sono state effettuate con l'uso di un viscosimetro rotazionale (TA, ARex 2000) nell'intervallo di temperatura 250-500°C e sono state messe a confronto, inoltre sono stati effettuati due set di dati a differenti punti di campionamento, al fine diminuire le oscillazioni della viscosità misurata in funzione della temperatura, le oscillazioni sono molto evidenti per il campione nanocaricato. E' stato inoltre valutato lo scostamento del valore medio delle misure sperimentali effettuate, e quindi l'errore associato alle misure stesse.

2.1.1 Prove accelerate di durabilità di sistemi LHTES con NFPCM

Le attività sperimentali qui riportate, condotte utilizzando l'impianto sperimentale ATES realizzato presso l'Enea Casaccia (Figura 1), hanno per obiettivo la caratterizzazione nel tempo (durabilità) dello scambio termico all'interno di un sistema di accumulo termico di tipo "tube and shell" a tubi verticali lisci in cui il mezzo di accumulo a cambiamento di fase sia costituito da "sale solare" con aggiunta di nanoparticelle (NFPCM).



Figura 1- Scorcio dell'impianto ATES in Enea Casaccia (Roma)

2.1.1.1 Pianificazione delle prove sperimentali accelerate

La prova sperimentale accelerata di durabilità è stata eseguita come descritto qui di seguito.

In una fase preliminare, il sistema LHTES, costituito da tre accumulatori elementari connessi in serie, viene portato ad una temperatura iniziale di circa 200°C. Tale temperatura è raggiunta riscaldando il sistema per circa 6 ore, raggiungendo uno stato termico stazionario.

Successivamente, sono stati eseguiti una serie di cicli termici di carico e scarico del sistema di accumulo. In ogni ciclo la temperatura del mezzo di accumulo si porta dai 200°C di partenza sino a circa 280°C. In questo intervallo di temperature il mezzo passerà dalla fase solida a quella liquida (fusione tra 220 e 235 °C). L'intero ciclo durerà circa 8 ore, 4 per il carico e 4 per lo scarico, seguendo lo schema riportato in Figura 2. Tali tempi possono essere rappresentati di un LHTES impiegato in impianti solari a concentrazione.

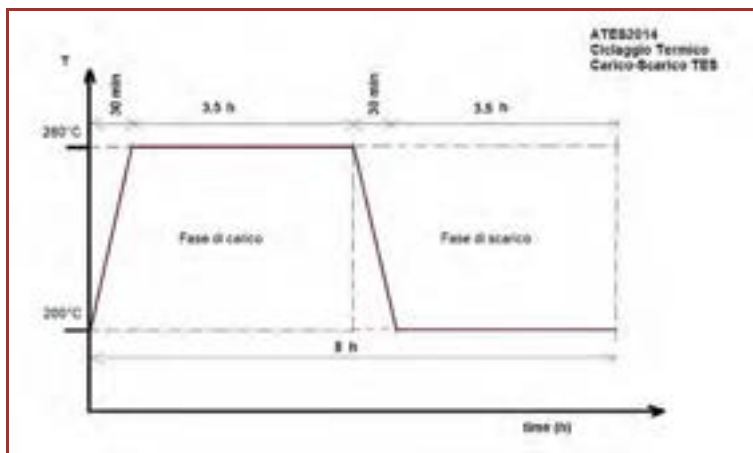


Figura 2- Programmazione della temperatura del termocriostato (Julabo) relativa ad un ciclo di carico-scarico

Il numero complessivo di cicli eseguito durante la prova è stato di 34, equivalente a circa 1.5 mesi di funzionamento di un impianto CSP. Tale numero, sebbene non elevato, è comunque sufficiente a comprendere se sia in atto un deterioramento del mezzo di accumulo o se, al contrario, questo rimanda

stabile nel tempo. Per facilitare l'interpretazione della prova, mantenendo delle caratteristiche di scambio termico adeguate, si è regolata la portata del fluido termovettore a valori dell'ordine dei 7-9 l/min (valvola a spillo) e non si è invertito il flusso passando dalla fase di carico a quella di scarico.

2.1.1.2 Acquisizione e posizionamento termocoppie

L'acquisizione delle temperature per l'impianto ATES avviene tramite il programma LabView con lo schema rappresentato in Figura 3. Vengono misurate la temperatura ambiente, la temperatura all'esterno del TES, le temperature di ingresso ed uscita dagli accumulatori e dal Julabo. Sulla linea di mandata è anche presente un misuratore di portata volumetrica.

Sono anche presenti 9 termocoppie interne al primo TES elementare della linea A, disposte su tre piani (uno superiore a 5 cm dal tappo, uno mediano e l'altro inferiori a 5 cm dal fondo) e in tre posizioni radiali (una interna prossima al tubo, una mediana ed una esterna prossima al vessel), come mostrato in Figura 4.

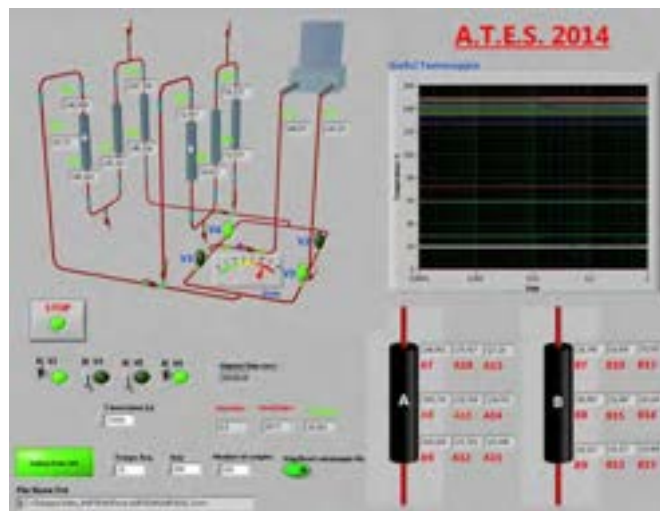


Figura 3 - schermata di LabView con disposizione dei punti di misura

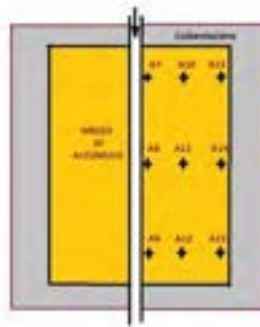


Figura 4 - schema disposizione termocoppie all'interno del TES elementare strumentato

2.1.1.3 Olio diatermico

L'olio diatermico impiegato è il Therminol66 le cui caratteristiche, in funzione della temperatura sono le seguenti:

Densità : $\rho_{HTF} = 1020.62 - 0.614254 * T - 0.000321 * T^2$ (kg/m³)

Calore specifico: $c_{p,HTF} = 1496.0 + 3.313 * T + 0.0008970785 * T^2$ (J/kg.K)

Conducibilità : $k_{HTF} = 0.118294 - 0.000033 * T - 0.00000015 * T^2$ (W/m.K)

Viscosità din. : $\nu_{HTF} = \exp\left(\frac{560.}{T + 60} - 2.38\right)$ (mPa.s)

2.1.1.4 Condizioni fluidodinamiche

Attraverso un flussimetro montato sulla linea di mandata dell’impianto ATES viene misurata la portata volumetrica (dV/dt) del fluido termovettore. Tale portata varia da un minimo di 3 l/min (fondo scala) ad un massimo che si aggira intorno ai 10-11 l/min. Da tale portata, conoscendo la densità del fluido e l’area di passaggio del tubo è possibile calcolare la portata massica e la velocità del fluido stesso:

$$dm/dt = dV/dt * \rho_{HTF} \text{ (kg/sec)} \qquad v_{HTF} = (dV/dt) / A_{tubo} \text{ (m/sec)}$$

Nella prova eseguita è possibile vedere come la portata massica rimanga sostanzialmente costante durante tutti i cicli effettuati e vari tra 0.107 kg/sec a 200°C e 0.117 a 280°C. In perfetta analogia la velocità del fluido varierà tra 0.8 m/sec a 200°C e 0.9 m/sec a 280°C.

In **Figura 5** è mostrato l’andamento della portata massica e della velocità del fluido durante l’intera prova di ciclaggio termico.

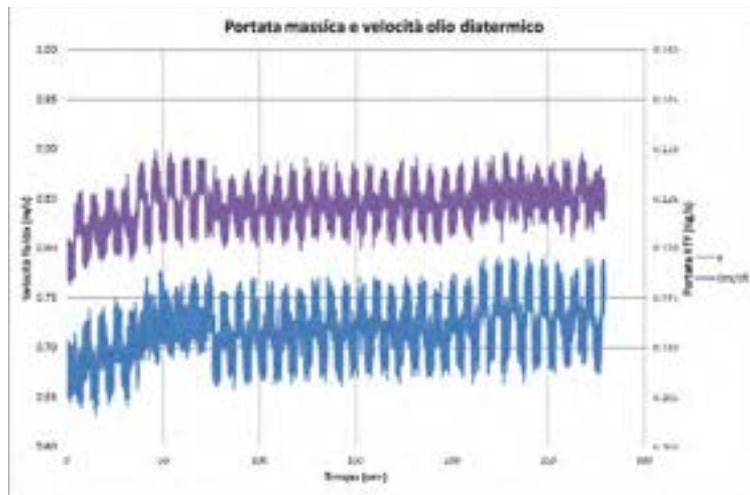


Figura 5 - Portata e velocità HTF

Partendo dai dati precedenti e dalle caratteristiche del circuito di prova è possibile determinare sia il numero di Reynolds che il coefficiente di scambio termico fluido-parete tubo. Per quest’ultimo è stata considerato un fattore di sporco di $1.72E-4 \text{ m}^2 \cdot \text{°C}/\text{W}$. Il numero di Reynolds risulta essere compreso tra 12000 e 20000 (**Figura 6**). Tale valore ci assicura la presenza di un flusso interno di tipo turbolento e quindi di un ottimo scambio termico tra fluido e parete del tubo. Infatti, tale coefficiente mostra dei valori piuttosto elevati e compresi tra $660 \text{ W}/\text{m}^2 \cdot \text{°C}$ (a 200°C) e $780 \text{ W}/\text{m}^2 \cdot \text{°C}$ (a 280°C). In tali condizioni le temperature di parete e del fluido possono essere considerate sufficientemente prossime e quindi confuse.

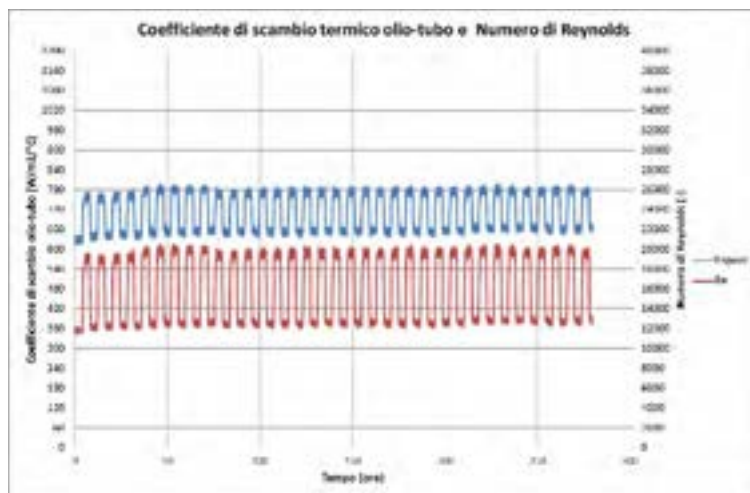


Figura 6 - Numero di Reynolds e coefficiente di scambio

2.1.1.5 Temperatura del termo-criostato ed dell'ambiente

La temperatura di mandata (C2) del termo-criostato (Figura 7) segue con sufficiente precisione quanto programmato per la prova evidenziando una perdita di circa 8°C ma rimanendo comunque al di sopra dei 270°C. Quella di ritorno risulta essere inferiore a quella di mandata di circa 5°C con un valore minimo di circa 195°C.

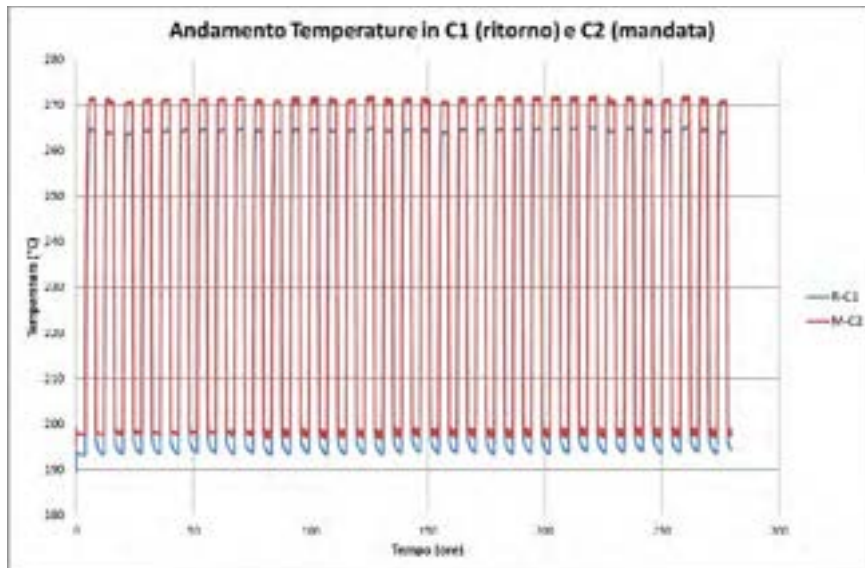


Figura 7 - Andamento temperature mandata e ritorno del termo-criostato

La temperatura ambiente registrata durante tutti i cicli effettuati (Figura 8) varia tra i 30-32°C, durante il giorno, ed i 20-22°C, durante la notte. Invece, la temperatura esterna alla coibentazione (A0), risentendo sia delle condizioni ambientali che del programma di riscaldamento/raffreddamento degli accumulatori impostato, raggiunge un massimo di 45°C.

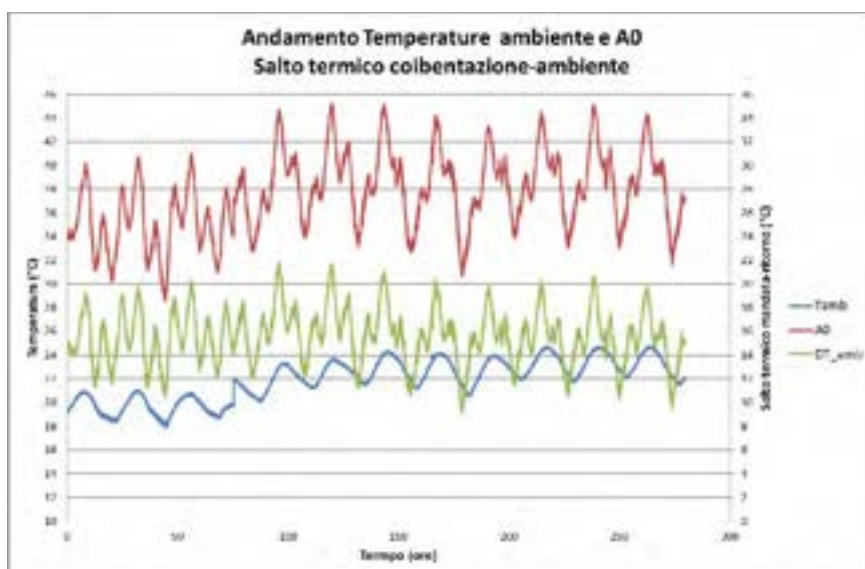


Figura 8 - Andamento temperature ambiente ed esterno coibentazione

2.1.1.6 Temperature del sistema di accumulo

Le termocoppie posizionate nella sezione di accumulo termico del circuito sono le: A1, A3, A5, A6.

In **Figura 9** sono rappresentate le temperature di ingresso (A1) e di uscita (A6) del TES ed il salto termico durante la prova.

Si può notare come la riduzione di temperatura durante lo stazionario della fase di carico sia di circa 2.5°C, dovuti sostanzialmente alle perdite termiche del sistema, con dei picchi di circa 3.5°C.

Durante la fase di scarico il salto termico presenta inizialmente un picco negativo di 2.2°C (estrazione energia da accumulo) ma risale rapidamente ritornando a valori positivi di circa 1°C, imputabili ancora alle perdite del sistema.

Tale comportamento rimane sostanzialmente inalterato durante tutta la prova di ciclaggio non manifestando evidenti variazioni nel comportamento termico del sistema di accumulo.

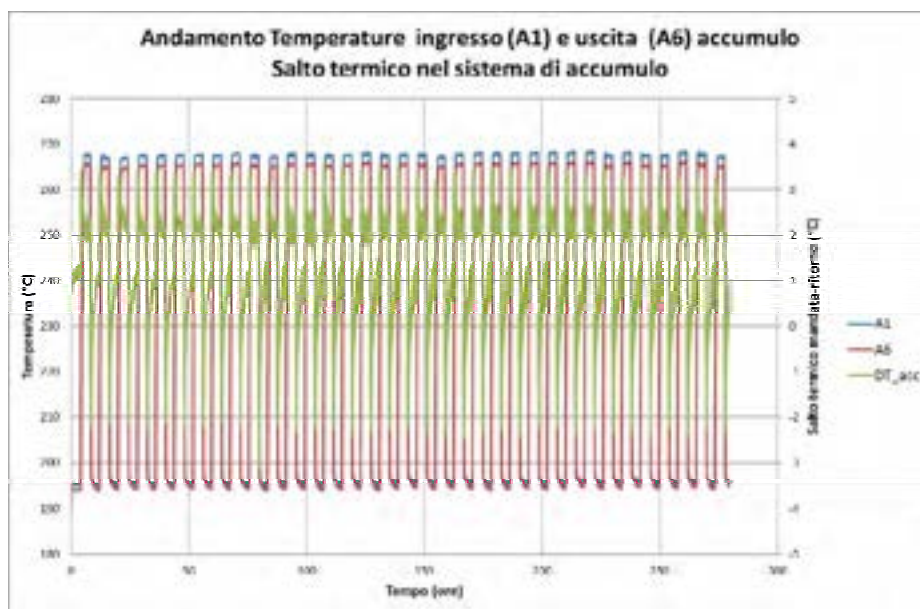


Figura 9 - Andamento temperature ingresso-uscita dal TES e relativo salto termico

2.1.1.7 Temperature nel mezzo di accumulamento

Nel primo accumulatore di ciascuna linea sono state inserite, come già descritto, nove termocoppie. Nella **Figura 10** sono riportati gli andamenti nel tempo delle temperature della sezione mediana (A8, A11 e A14) all'interno del mezzo di accumulamento.

Durante la fase di carico del sistema tutte le temperature superano i 240°C, evidenziando la completa fusione del NFPCM. Analogamente, durante la fase di scarico le temperature scendono al di sotto dei 200°C, temperatura alla quale il NFPCM è solido.

Anche in questo caso, il comportamento termico rimane sostanzialmente inalterato durante tutta la prova di ciclaggio. Le nanoparticelle presenti nel mezzo sembrano rimanere disperse uniformemente nel mezzo nonostante i ripetuti cambi di fase.

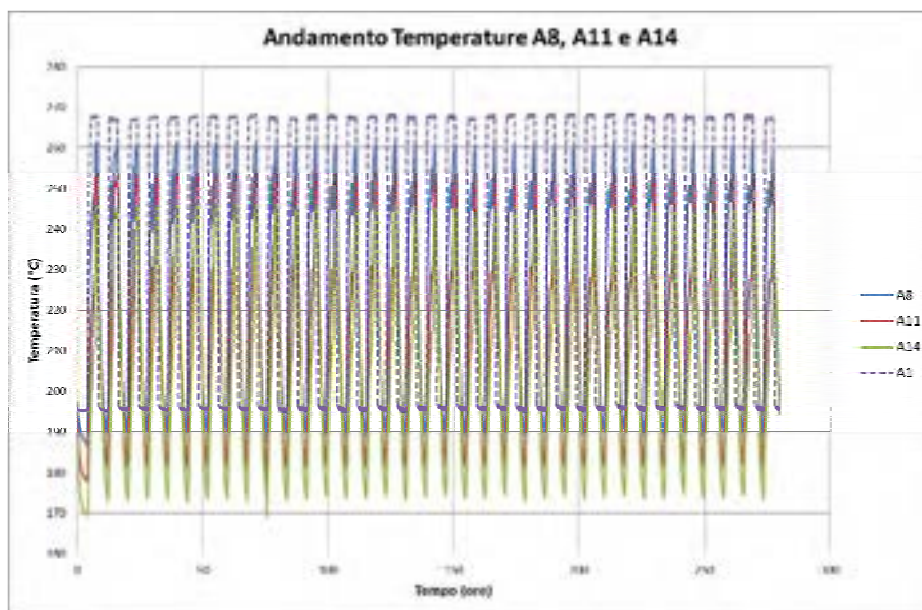


Figura 10 – Evoluzione delle temperature nella sezione mediana del mezzo di accumulamento

2.1.1.8 Confronto di un ciclo iniziale ed uno finale

Per meglio analizzare il comportamento termico nel tempo analizziamo due cicli: uno ad inizio prova (il 10°) ed uno alla fine (il 30°).

In **Figura 11** e **Figura 12** sono mostrate le principali grandezze sia misurate che calcolate relative ai due cicli citati. Risulta abbastanza evidente che gli andamenti mostrati, a parte quelli relativi alle temperature ambiente e di parete, sono sostanzialmente identici ed evidenziano un comportamento termico analogo sia in termini qualitativi che quantitativi.

Ciò è evidenziato in modo evidente in **Figura 13** dove le temperature misurate per i due cicli sono state messe a confronto direttamente. Da questa risulta evidente come le temperature di ingresso ed uscita dal sistema di accumulamento siano molto simili ed il salto termico ingresso-uscita sia addirittura sovrapponibile.

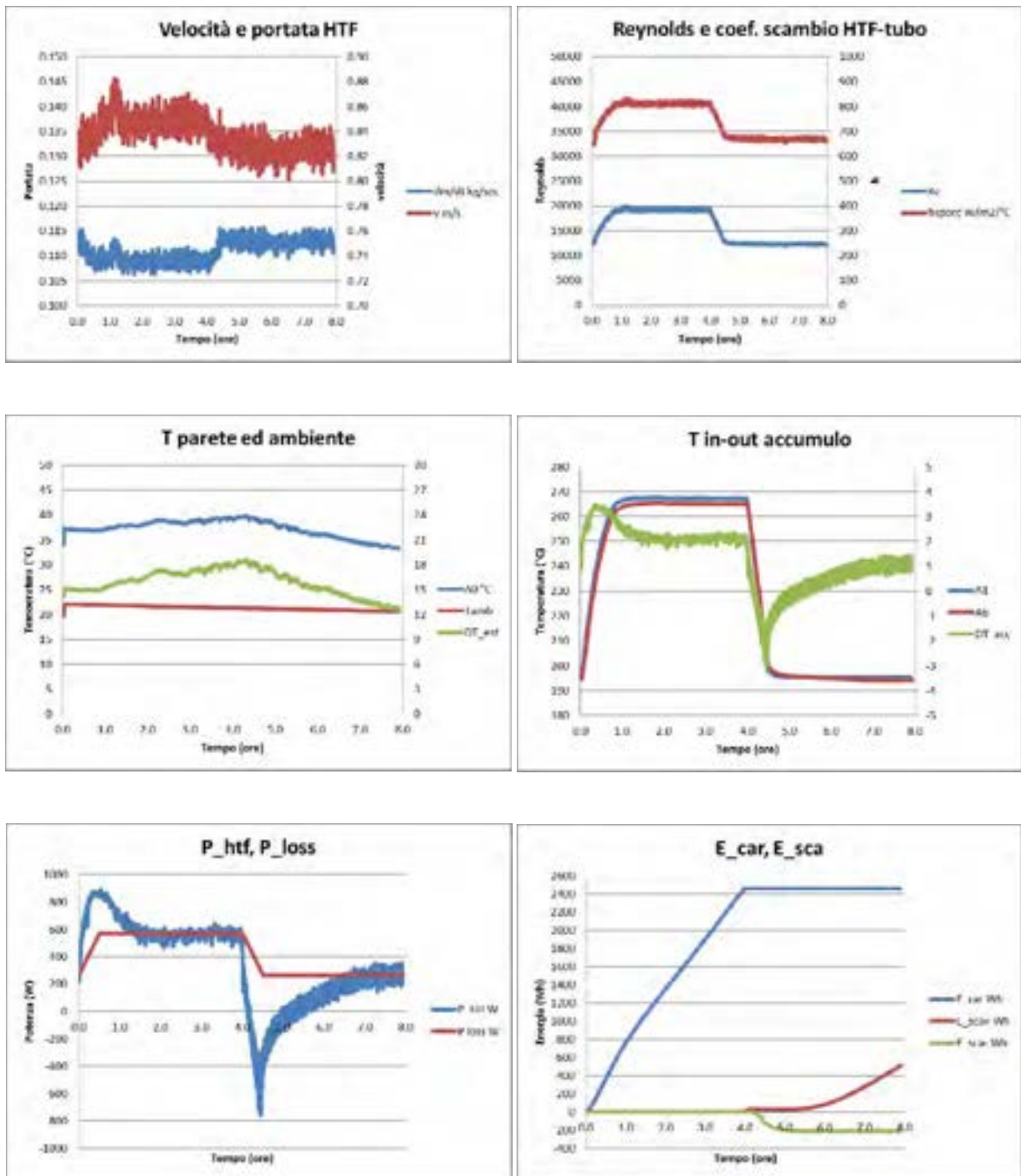


Figura 11 – Principali risultati relativi al 10° ciclo della prova di durabilità del NFPCM

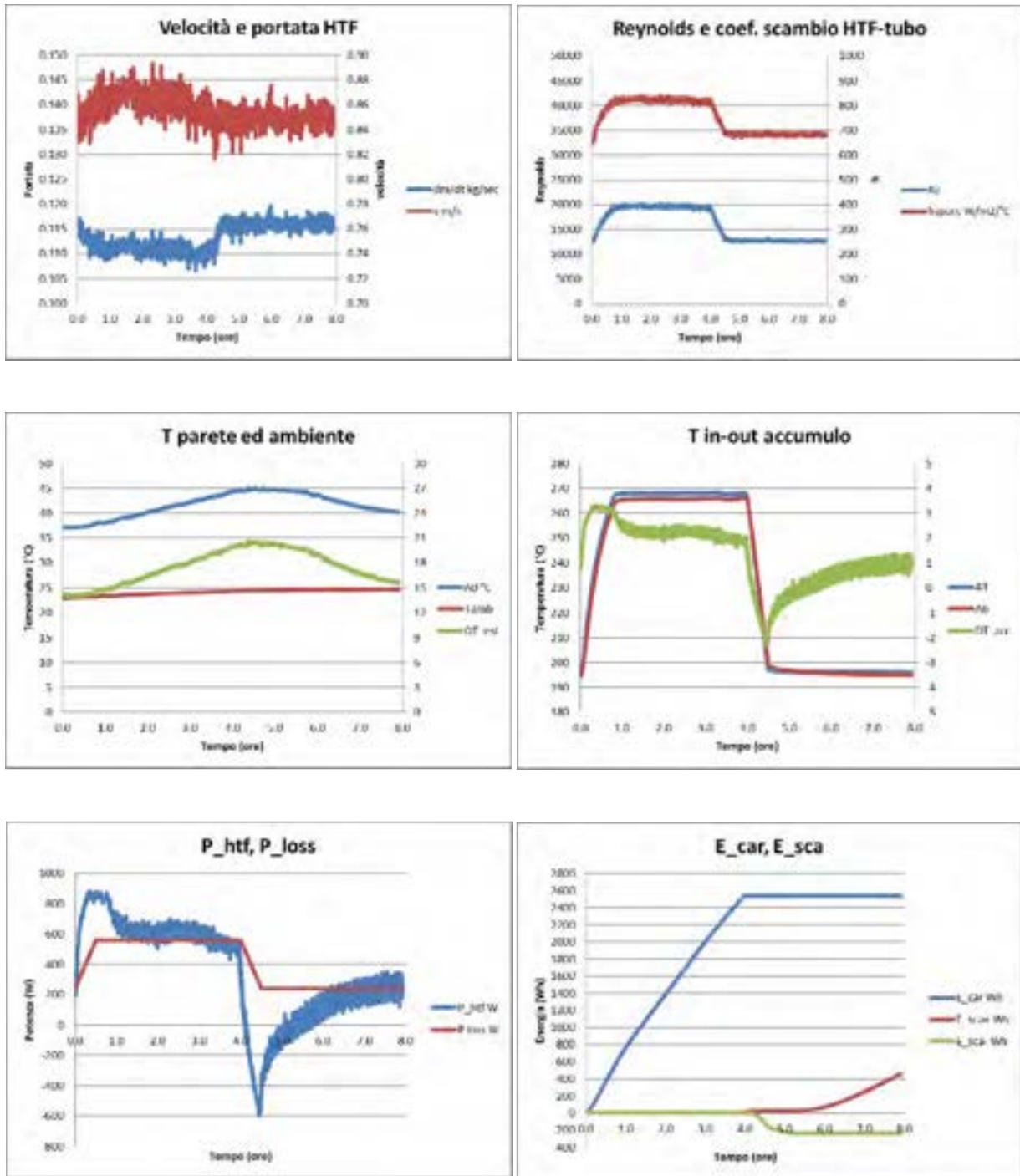


Figura 12 – Principali risultati relativi al 30° ciclo della prova di durabilità del NFPCM

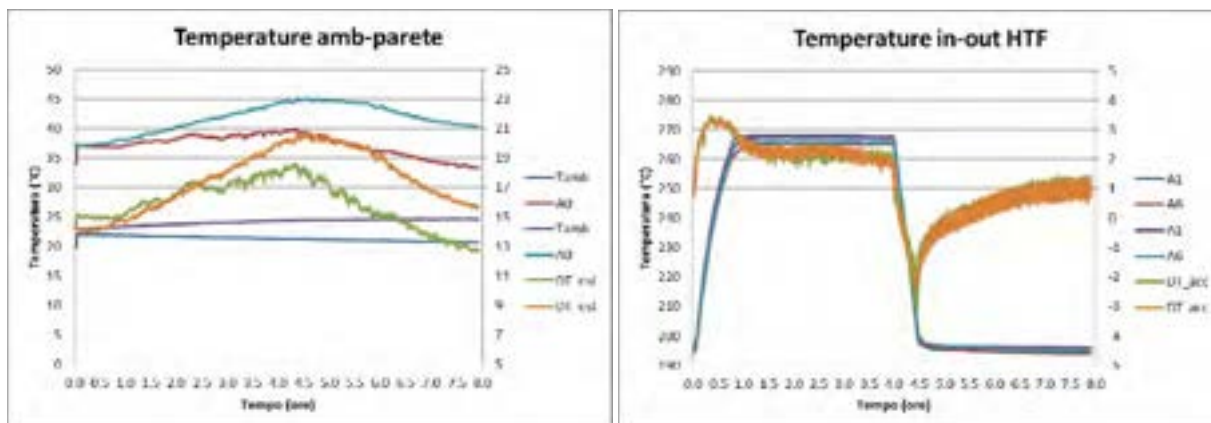


Figura 13 – Confronto temperature per il 10° e 30° ciclo della prova di durabilità del NFPCM

2.1.1.9 Bilanci energetici

Per concludere, confrontiamo anche le potenze e le energie relative ai cicli effettuati.

Dalle temperature misurate in A1 ed A6 e dalla misura di portata (dm/dt) è possibile valutare la potenza termica assorbita o ceduta dal sistema di accumulo:

$$P = dm / dt * c_{p,HTF} * (T_{A1} - T_{A6}) \quad (W)$$

Durante la fase terminale degli stazionari di carico e scarico è anche possibile ricavare i valori massimi relativi alle perdite verso l'ambiente (P_{loss_c} , P_{loss_s}), che saranno pari proprio alla potenza fornita. Quindi, integrando questa potenza in un intervallo temporale t_1-t_2 si ottiene l'energia termica che è stata scambiata in quel periodo.

$$E = \int_{t_1}^{t_2} P(t)dt \quad (Wh)$$

Su tale base è allora possibile determinare la potenza ceduta dal fluido termovettore al TES durante la fase di carico (P_{car}) e di scarico (P_{sca}) e l'energia termica ceduta dal HTF durante il carico (E_{car}), quelle estratta durante lo scarico (E_{sca-}) ed anche quella nuovamente ceduta sempre durante la fase di scarico in conseguenze delle perdite del sistema (E_{sca+}).

Da questi dati si potrà allora allora ricavare sia la potenza media fornita dal TES durante il tempo di scarico t_{sca} e l'efficienza η del sistema TES:

$$P_{med} = \frac{E_{sca-}}{t_{sca}} \quad (W) \quad \eta = \frac{E_{sca-}}{E_{car}}$$

Le potenze, le energie e l'efficienza così calcolate sono riportate in **Tabella 1** e mostrate in **Figura 14**.

Anche in questo caso le prestazioni energetiche del sistema risultano essere fondamentalmente costanti durante tutta la prova non evidenziando particolari deterioramenti del TES.

Tabella 1 – Riassunto bilanci energetici per tutti i cicli

Ciclo	P_loss_c Wh	P_loss_s Wh	E_car Wh	E_sca+ Wh	E_sca- Wh	E_c_loss Wh	E_s_loss Wh	t_sca h	P_med W	Effic. %
1	560	258	2441	535	-197	2161	1113	1.03	192	8.11
2	561	276	2507	568	-183	2171	1178	1.01	181	7.31
3	569	256	2562	556	-175	2195	1100	0.94	186	6.84
4	547	254	2477	490	-204	2110	1073	1.08	189	8.27
5	565	255	2534	502	-189	2179	1082	1.06	178	7.47
6	578	254	2591	507	-187	2229	1083	1.03	181	7.23
7	564	260	2524	497	-190	2177	1100	1.08	176	7.53
8	579	265	2580	528	-191	2235	1123	1.04	183	7.41
9	577	251	2587	502	-203	2222	1070	1.07	190	7.85
10	566	264	2457	513	-211	2186	1117	1.14	185	8.62
11	578	256	2481	534	-195	2227	1091	1.02	192	7.88
12	575	243	2506	473	-216	2213	1042	1.14	189	8.62
13	562	261	2474	513	-222	2170	1105	1.18	189	9.00
14	583	260	2559	520	-211	2247	1105	1.08	194	8.25
15	581	250	2529	477	-220	2238	1069	1.18	186	8.71
16	575	265	2506	510	-226	2219	1120	1.17	194	9.03
17	593	256	2566	514	-205	2283	1092	1.09	188	8.02
18	592	247	2542	472	-216	2280	1059	1.16	186	8.50
19	596	268	2549	507	-227	2298	1138	1.16	196	8.93
20	606	260	2559	546	-189	2334	1111	0.97	194	7.42
21	583	246	2556	471	-231	2245	1052	1.20	193	9.07
22	583	265	2568	513	-224	2251	1125	1.15	195	8.74
23	608	265	2638	542	-200	2344	1131	1.02	197	7.60
24	578	246	2584	470	-229	2224	1054	1.17	195	8.87
25	598	272	2593	521	-206	2307	1155	1.10	188	7.98
26	604	257	2657	498	-208	2325	1101	1.12	185	7.85
27	571	250	2560	467	-233	2201	1064	1.20	194	9.11
28	595	262	2589	501	-220	2294	1115	1.16	190	8.51
29	592	256	2640	519	-210	2279	1093	1.05	200	7.98
30	557	241	2540	459	-234	2146	1027	1.25	187	9.25
31	576	266	2547	514	-219	2224	1127	1.13	193	8.62
32	586	253	2584	496	-208	2256	1082	1.09	190	8.07
33	554	234	2526	445	-242	2132	1002	1.27	191	9.61
34	556	254	2514	487	-232	2147	1075	1.19	194	9.24
medie	578	257	2548	505	-210	2228	1093	1.11	189	8.28

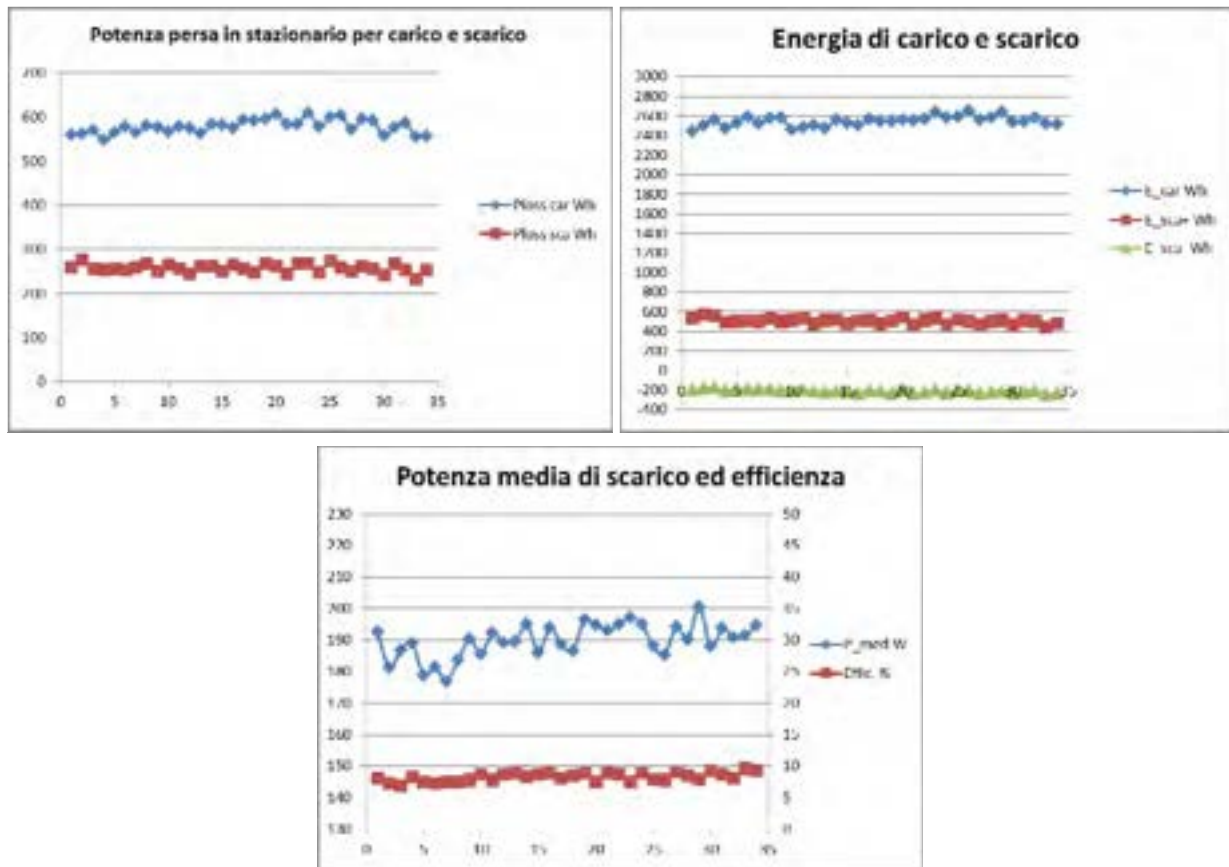


Figura 14 – Potenza, energia ed efficienza in funzione del numero del ciclo

2.1.2 Caratterizzazione NFPCM prima e dopo ciclaggio termico

2.1.2.1 Viscosità

Prima di effettuare le misure di viscosità sui campioni di materiale sottoposti a sperimentazione, è stata verificata l'accuratezza della apparecchiatura, utilizzando una miscela di idrocarburi standard di viscosità dinamica nota in funzione della temperatura. La **Figura 15** seguente mostra uno scostamento inferiore del 6% della viscosità misurata rispetto a quella nominale dello standard.

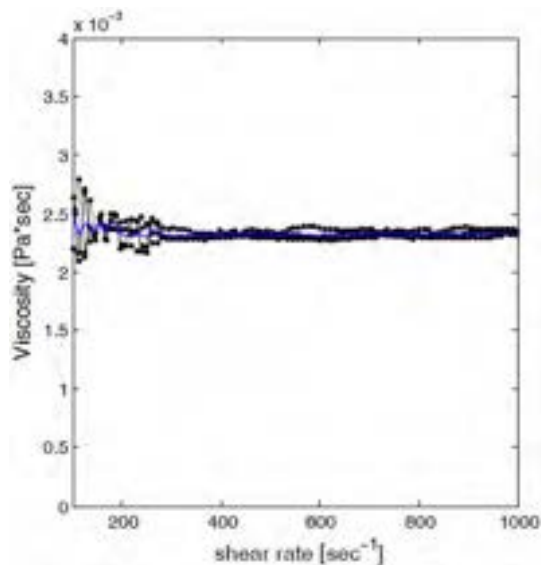


Figura 15- Misura di viscosità dello standard ad una temperatura di 80°C.

La **Figura 16** mostra l'andamento della viscosità della miscela binaria di sali (60/40 %wt NaNO₃-KNO₃) senza inclusione di nanoparticelle, in funzione dello shear rate. L'andamento lineare della viscosità conferma un comportamento newtoniano della miscela.

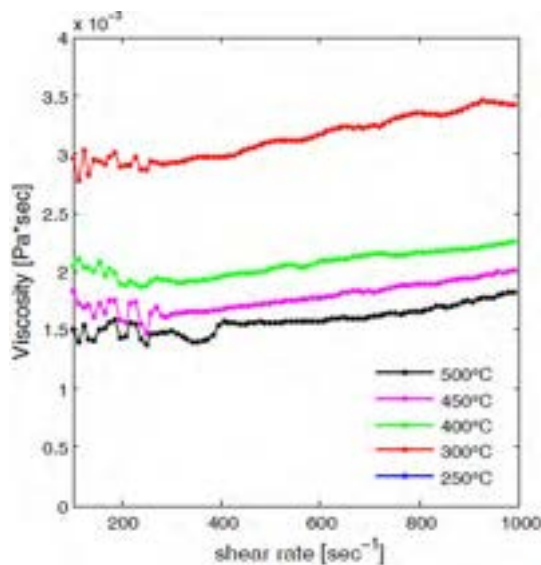


Figura 16- Misura di viscosità della miscela binaria in funzione dello shear rate.

La stessa informazione può essere ottenuta dalla **Figura 17** che riporta l'andamento dello shear stress rispetto allo shear rate alle diverse temperature, la viscosità è in questo caso equivalente alla pendenza delle rette ottenute.

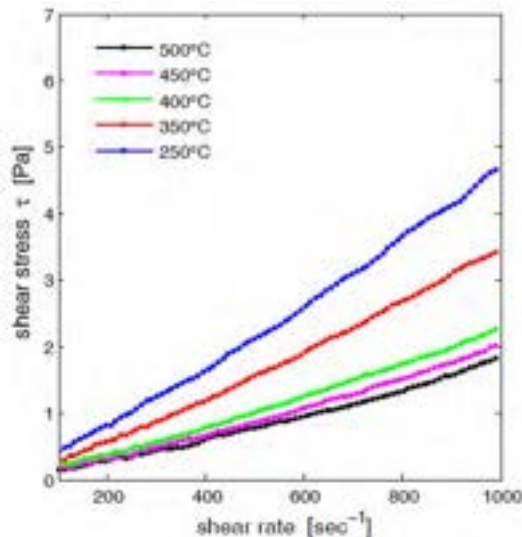


Figura 17 - Misura dello shear stress in funzione dello shear rate della miscela binaria.

La seguente tabella mostra i valori medi ottenuti alle diverse temperature.

BINARIO	VISCOSITA MEDIA (Pa·sec)	σ /viscosità media (%)
500	0,0016	5,21
450	0,0018	3,65
400	0,0021	6,17
300	0,0031	2,66
250	0,0043	1,51

Nell'errore sperimentale i valori di viscosità corrispondono a quanto riportato nella letteratura scientifica per il binario, [Siegel N., Glatzmaier G. (2010) Molten Salt Heat Transfer Fluids and Thermal Storage Technology - CIMTEC 2010. 5th Forum on New Materials – Montecatini Terme. Italy June 13th-18th].

Per quanto riguarda la miscela binaria addizionata con le nanoparticelle (1%SiO₂-Al₂O₃) le **Figura 18** e **Figura 19** mostrano l'andamento della viscosità rispetto allo shear rate a diverse temperature, e l'andamento dello shear stress in funzione dello shear rate. Due approcci sperimentali diversi sono stati impiegati, in un primo caso è stato utilizzato un lungo tempo di campionamento (30 min) con solo due cicli termici, nell'altro caso il numero di cicli termici è stato portato a cinque, ma con un minore tempo di campionamento (10min) per ciascuna isoterma.

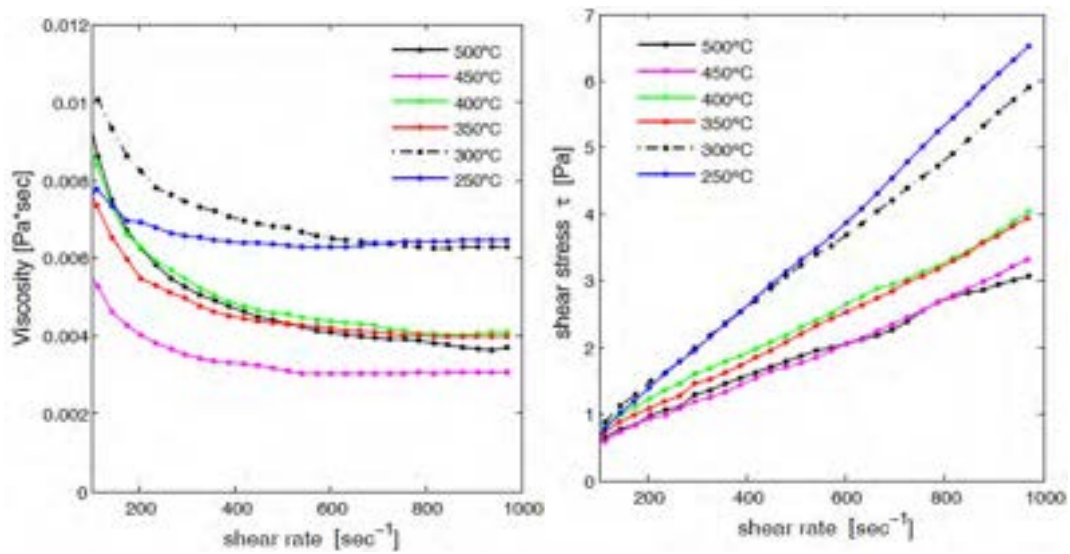


Figura 18 - Campione binario+np, con 10 min di campionamento: a sinistra viscosità vs. shear rate, a destra τ vs. shear rate.

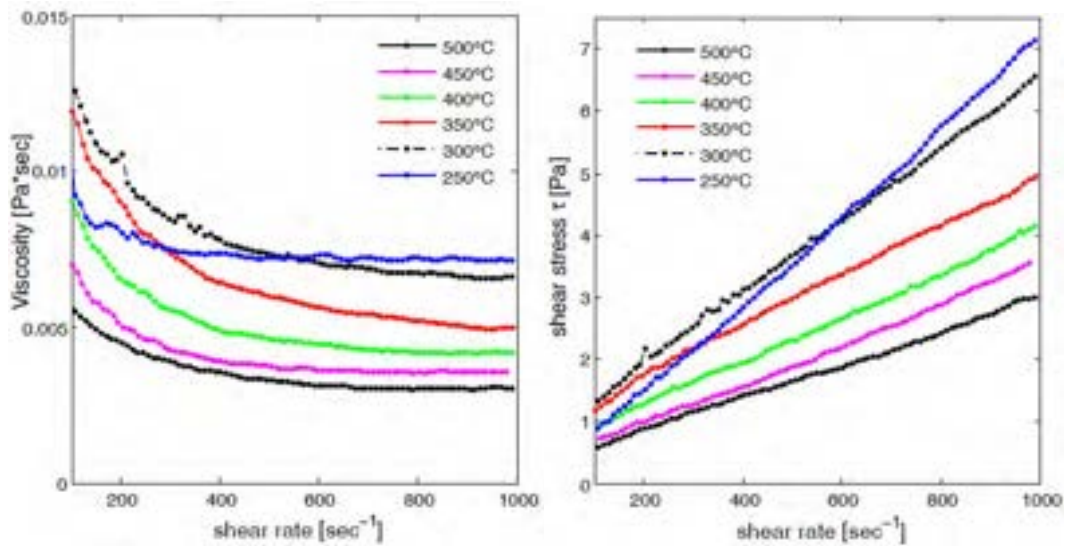


Figura 19- Campione binario+np, con 30 min di campionamento: a sinistra viscosità vs. shear rate, a destra τ vs. shear rate.

Le seguenti tabelle mostrano i valori medi ottenuti alle diverse temperature per entrambi i metodi di campionamento.

BINARIO +np 30 punti	VISCOSITA MEDIA (Pa-sec)	σ /viscosità media (%)
500	0,0048	21,9
450	0,0035	21,4
400	0,005	22,1
350	0,0047	45,2
300	0,0071	28,5
250	0,0066	8

BINARIO +np 90 punti	VISCOSITA MEDIA (Pa·sec)	σ /viscosità media (%)
500	0,0037	18,3
450	0,0043	18,9
400	0,0053	19,5
350	0,0068	32,6
300	0,0081	34,3
250	0,0076	4,9

La prima cosa che è evidente rispetto alla sola miscela binaria è il più alto valore dello scarto ottenuto dalle misure sperimentali di viscosità. Questa differenza è probabilmente dovuta ad una disomogeneità dei campioni binario+np analizzati.

Inoltre l'anomalo andamento della viscosità media rispetto alla temperatura può essere attribuito a due fattori: l'alto errore risultante dalle misure, e la presenza di un possibile fenomeno di isteresi dei campioni durante i cicli termici; sarebbe interessante verificare l'eventuale presenza di agglomerati di nanoparticelle che potrebbero formarsi o disperdersi durante i cicli termici.

Per ulteriori analisi di viscosità sarebbe opportuno confrontare i dati ottenuti con misure di analisi di materiali (SEM/EDS, fluorescenza raggi X). In ogni caso è del tutto evidente una maggiore viscosità media ad ogni temperatura del binario+np rispetto al binario tal quale.

La miscela binario+np è stata impiegata come PCM nel set up sperimentale ATEs presente presso il laboratorio della divisione DTE-STT-SCIS. La prova sperimentale accelerata di durabilità è stata condotta eseguendo 34 cicli di carico e scarico del sistema, equivalente a circa 1.5 mesi di funzionamento di un impianto CSP. Al termine di questa campagna di prove il campione è stato prelevato per misurare la viscosità ed il calore specifico.

La seguente **Figura 20** mostra l'andamento della viscosità e dello shear stress in funzione dello shear rate a diverse temperature.

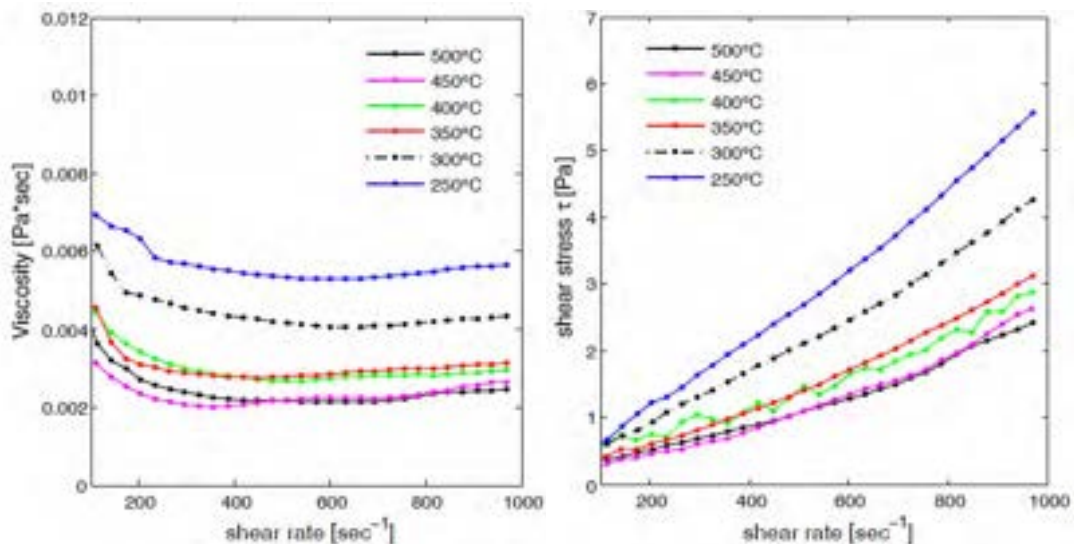


Figura 20- Campione binario+np ciclato in ATEs, con 10 min di campionamento: a sinistra viscosità vs. shear rate, a destra τ vs. shear rate.

La seguente tabella mostra i valori medi ottenuti alle diverse temperature.

BINARIO +np ciclato ates	VISCOSITA MEDIA (Pa·sec)	σ /viscosità media (%)
500	0,0025	16,3
450	0,0023	14,8
400	0,003	17,9
350	0,0031	16,2
300	0,0045	22,1
250	0,0057	23,6

I valori di viscosità relativi al campione utilizzato in ATES risultano più bassi rispetto al binario + np non ciclato, e con una minore dispersione dei dati. Questa differenza potrebbe essere attribuita ad una omogeneizzazione nella composizione del campione durante i cicli termici di fusione/solidificazione.

Chiaramente da questi risultati sperimentali nulla può essere detto riguardo al mantenimento della dimensione delle nanoparticelle addizionate, comunque qualche ipotesi può essere effettuata considerando le misure di calore specifico riportate nel seguente paragrafo.

2.1.2.2 Calore specifico

Le misure di calore specifico sono state effettuate sotto flusso di azoto (20 Nml/min) utilizzando dei crogioli di alluminio con un volume di 40 μ litri, lo zaffiro (alfa Al₂O₃, corindone) come riferimento con la seguente rampa di temperatura:

- ✓ 100-150 °C rampa 30°C/min
- ✓ 150 isoterma 5 min
- ✓ 150-300 °C rampa 20°C/min
- ✓ 300°C isoterma 5 min
- ✓ 300-150 C rampa 20°C/min
- ✓ 150 isoterma 3 min

La procedura sperimentale è la seguente, si effettua prima una misura di bianco utilizzando il crogiolo del campione vuoto, con tappo e con riferimento senza tappo, si effettua quindi la misura su un dischetto di zaffiro (peso 24 mg circa) ed infine si inseriscono 20 mg circa di campione e si sigilla il crogiolo. Il calore specifico viene calcolato mediante il software dello strumento (Star Software) che utilizza la seguente formula

$$c_{px} = (W_x/W_z) * (P_z/P_x) * c_{pz}$$

dove

c_{px} è il calore specifico del campione, W_x è il calore del campione misurato lungo la rampa di temperatura (J/sec), W_z è il calore dello zaffiro misurato lungo la rampa di temperatura (J/sec), P_x e P_z sono rispettivamente il peso del campione e dello zaffiro, il c_{pz} è il calore specifico dello zaffiro (J/ g °C).

Ogni campione è stato ciclato 5 volte.

La **Figura 21** riporta il confronto tra i calori specifici del binario+np e dello stesso dopo ciclaggio in ATES.

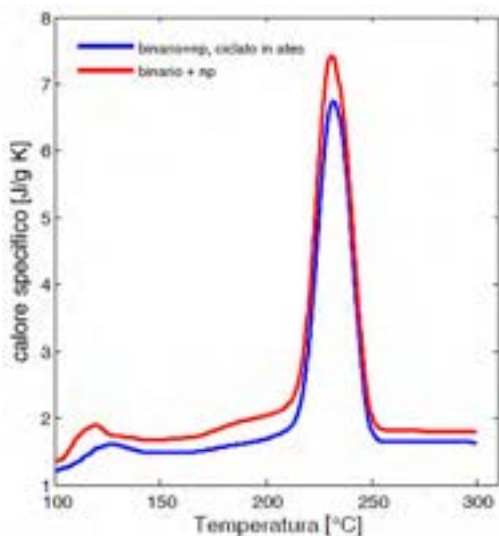


Figura 21- Campione binario+np e binario+np ciclato in ATES, confronto tra i calori specifici nell’intervallo di temperatura 100-300°C.

L’inizio della fusione avviene, come previsto, intorno ai 220°C. Considerando l’errore sperimentale non è possibile valutare nessuna variazione del calore specifico rispetto alla temperatura, di conseguenza i valori misurati vengono considerati costanti e dipendenti soltanto dalla fase solida o liquida. Il calore specifico della fase solida è stato quindi valutato come un valore medio nell’intervallo 100-180°C per entrambi i campioni, e risulta essere pari a 1.36 J/ g °C per il campione utilizzato in ATES e di 1.55 J/ g °C per la miscela binaria+np. Gli scarti risultano essere rispettivamente 11.14% per il primo e 29.26 % per il secondo campione. Il calore specifico della fase liquida è stato valutato nell’intervallo 250-300 °C e risulta pari a 1.65 J/ g °C per il campione ciclato in ATES e 1.81 J/ g °C per la miscela binaria+np, gli scarti sono rispettivamente 9% per il primo e 26.18% per il secondo. Nella Figura 22 è riportato il calore specifico in funzione della temperatura dei due campioni analizzati mostrando l’errore associato agli scarti calcolati.

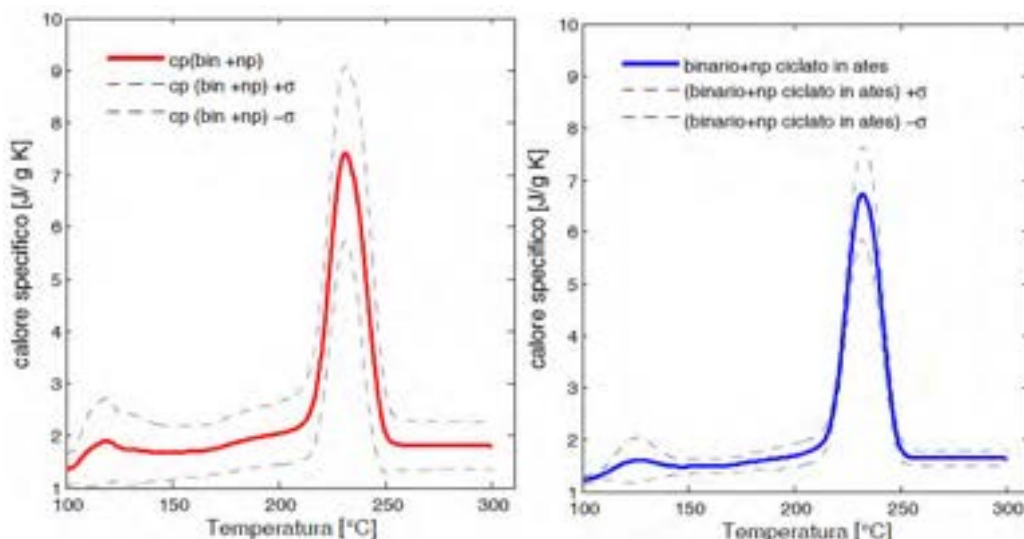


Figura 22- Campione binario+np e binario+np ciclato in ATES, confronto tra i calori specifici nell’intervallo di temperatura 100-300°C con i relativi errori medi calcolati con la deviazione standard.

Come nel caso della viscosità, anche per il calore specifico lo scarto dei valori sperimentali diminuisce in modo evidente dopo i cicli termici in ATES, questo aspetto rafforza l’ipotesi di una maggiore omogeneità dei campioni dopo cicli termici. E’ interessante notare che il calore specifico relativo al campione usato in ATES diminuisce e si porta, sia per la fase solida sia per la fase liquida, su dei valori previsti dalla letteratura

scientifica per la miscela binaria non addizionata con le nanoparticelle. [Siegel N., Glatzmaier G. (2010) Molten Salt Heat Transfer Fluids and Thermal Storage Technology - CIMTEC 2010. 5th Forum on New Materials – Montecatini Terme. Italy June 13th-18th] [Joseph G. Cordaro et al. Thermodynamic properties of molten nitrate salts, Proceedings of the SolarPACES Conference, Granada, Spain].

Uno degli effetti delle nanoparticelle è quello di incrementare il calore specifico, e questo si evidenzia dal dato sul campione binario+np, apparentemente tale incremento è annullato dopo la sequenza di cicli termici. Come detto in precedenza non è possibile fare valutazioni circa la dimensione degli aggregati di nanoparticelle senza avere il supporto di misurazioni microscopiche e spettroscopiche, comunque la diminuzione del valore del calore specifico suggerisce un riaggregazione della silice e dell'allumina.

Per completare la comprensione dei fenomeni qui discussi sarà necessario confrontare i dati di misure termo-fisiche con analisi SEM/EDS e DLS.

2.1.3 Risultati e discussione

La prova di durabilità qui documentata aveva lo scopo di verificare la capacità del mezzo di accumulo contenente nanoparticelle disperse (NFPCM) di mantenere nel tempo le sue caratteristiche termiche. In particolare, i continui cambi di fase solido-liquido e gli eventuali moti convettivi che si potevano instaurare all'interno del mezzo, avrebbero potuto rompere il legame tra nanoparticella e molecola di sale facendo perdere alla miscela tutti i benefici ottenuti dalla sintesi del NFPCM. I risultati ottenuti non evidenziano, da un punto di vista macroscopico, particolari variazioni nel comportamento del LHTES sia per quanto riguarda gli andamenti di temperatura che per i bilanci energetici. Sebbene il numero di cicli effettuati non sia stato particolarmente elevato (34), questo è sufficiente a mettere in luce le variazioni di comportamento ipotizzate, che si dovrebbero evidenziare già dopo pochi cicli. Per una valutazione più approfondita, essendo le temperature misurate influenzate anche dalla massa complessiva di tutti i materiali presenti nel LHTES elementare, è comunque opportuno eseguire una caratterizzazione ed analisi morfologica del NFPCM al termine della prova, confrontando le sue proprietà con quelle che aveva ad inizio prova.

La successiva caratterizzazione ha dimostrato che in effetti il campione soggetto a ciclaggio ha parzialmente ridotto leggermente la propria capacità termica e la viscosità. Ciò potrebbe essere conseguente ad una parziale riduzione dell'effetto delle nanoparticelle. Tale comportamento non è stato però evidente guardando i risultati macroscopici delle prove in ATES e dovrebbe essere maggiormente indagato.

2.2 Simulazione del comportamento di nitrati fusi e loro interazione con le nanoparticelle

2.2.1 Introduzione

L'attività svolta ha avuto come scopo la costruzione di un modello computazionale per simulare nitrati fusi con tecniche di dinamica molecolare, usando metodi ab-initio.

La dinamica molecolare simula il movimento dei singoli atomi di un composto o di una miscela, permettendo di ricavare numerose informazioni utili su di esso, sia microscopico-strutturali (numeri di coordinazione, mobilità delle varie specie atomiche, presenza di strutture locali metastabili nel caso dei liquidi), sia macroscopiche (densità, viscosità, conducibilità elettrica e termica). Anche lo studio dei cambiamenti di fase è possibile pur richiedendo campioni molto grandi. I metodi di dinamica molecolare si distinguono in empirici (in cui gli elettroni non vengono considerati, e gli atomi vengono trattati come oggetti classici, in moto secondo potenziali costruiti empiricamente) e ab-initio (in cui la struttura elettronica viene calcolata ad ogni passo della simulazione per ottenere direttamente le forze agenti sugli atomi, senza introdurre alcun parametro empirico). Il secondo metodo ha un vantaggio chiave che è quello della trasferibilità: i potenziali empirici sono infatti costruiti per sistemi ben precisi (es. cristalli, o liquidi, o gas) e non possono essere usati per sistemi diversi, mentre i metodi ab-initio possono essere usati in ogni caso. Il grave svantaggio che presentano è però quello di richiedere potenze e tempi di calcolo molto maggiori, e i sistemi che è possibile simulare sono molto più piccoli.

Nel caso di nitrati fusi, i potenziali empirici disponibili sono pochi e dalla trasferibilità limitata (**Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.**), e si è deciso quindi di usare metodi ab-initio. Lo scopo è quello di costruire e testare un modello computazionale che permetta di calcolare direttamente alcune quantità interessanti, e, in futuro, fornire la base per costruire potenziali classici da usare per simulazioni su scala più grande (con le quali sarà possibile, ad esempio, simulare la fusione di miscele). La costruzione di potenziali classici da calcoli ab-initio è nota come metodo force-matching e permette di ottenere simulazioni di qualità e trasferibilità tipiche dei calcoli ab-initio con tempi computazionali tipici dei metodi empirici.

In questa fase quindi il lavoro si è concentrato su un campione di NaNO_3 liquido, di cui è stata studiata la densità, la struttura microscopica e la mobilità ionica. Il metodo permette, con tempi di simulazione maggiori, di ottenere la viscosità, la conducibilità elettrica (dovuta alla mobilità ionica) e quella termica. I calcoli possono essere replicati per miscele di diversi nitrati alcalini, semplicemente sostituendo alcuni degli ioni Na^+ con altri (Li^+ o K^+), ottenendo così la dipendenza delle proprietà studiate con la composizione della miscela. Di particolare interesse sarà lo studio dell'equilibrio solido-liquido delle miscele, ma ciò richiederà la costruzione di potenziali classici (e tempi piuttosto lunghi).

Un'attività in cui la simulazione ab-initio è particolarmente utile è lo studio dell'interazione tra sali fusi e nanoparticelle. È infatti estremamente difficile trovare potenziali empirici in grado di descrivere ugualmente bene (i) il comportamento dei sali fusi, (ii) la struttura di bulk della nanoparticella, e (iii) l'interazione tra i due sistemi sulla superficie della nanoparticella; i problemi di trasferibilità in questo caso sono probabilmente insormontabili. Una volta costruito il modello di NaNO_3 lo si è quindi usato per simulare con metodi ab-initio l'interazione con una nanoparticella di zirconia (ZrO_2) che è stata immersa nel sale, lasciando poi evolvere il sistema. L'interesse dello studio è dovuto alla possibilità di osservare la stabilità chimica e le proprietà strutturali della nanoparticella. La stabilità chimica è infatti un requisito fondamentale delle nanoparticelle usate in nanofluidi, e non è scontata per particelle immerse in nitrati fusi ad alta temperatura. L'ambiente circostante poi influisce pesantemente sulla struttura della nanoparticella (fenomeno specialmente evidente nel caso di ZrO_2 , come descritto in **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.**), e questo ne potrebbe modificare le proprietà e i suoi effetti sulle proprietà del fluido nanocaricato.

2.2.2 Metodi di calcolo

Le simulazioni ab-initio sono state eseguite usando il metodo di Car-Parrinello. Questo metodo permette di evitare la risoluzione diretta della struttura elettronica del sistema ad ogni passo della simulazione, seguendone invece l'evoluzione insieme a quella dei nuclei atomici. Il metodo è basato su una tecnica di soluzione del problema elettronico, in questo caso la Density Functional Theory (DFT) nello schema di Kohn-Sham (KS). Il funzionale scelto per la DFT è quello di Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE). L'implementazione del metodo usata è stata la Planewave-Pseudopotential, in cui solo gli elettroni esterni sono considerati nel calcolo e le loro funzioni d'onda sono sviluppate in onde piane, mentre l'effetto degli elettroni più interni (core) viene riprodotto da un potenziale (pseudopotenziale) che sostituisce il semplice potenziale coulombiano del nucleo. Gli pseudopotenziali usati sono del tipo ultrasoft (Vanderbilt pseudopotentials), con un cutoff sull'energia cinetica di 48 Ry. L'implementazione software usata è QuantumEspresso.

Le risorse di calcolo ed il relativo supporto tecnico utilizzati per questo lavoro sono stati forniti dalla infrastruttura CRESCO/ENEAGRID High Performance Computing e dal suo staff (**Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.**). L'infrastruttura CRESCO/ENEAGRID High Performance Computing è finanziata da ENEA e da programmi Italiani ed Europei di ricerca, vedi <http://www.cresco.enea.it> per informazioni.

Il campione usato per la simulazione contiene 270 atomi. Questi sono stati inizialmente disposti a caso (mantenendo però l'unità strutturale degli ioni NO_3^-) nella cella di simulazione; in seguito la configurazione è stata rilassata per eliminare forze eccessive dovute a configurazioni non fisiche. A quel punto il sistema è stato scaldato (termostato di Nose-Hoover) fino a 500 °C, lasciandolo poi evolvere per circa 10 ps a questa temperatura.

Per calcolare la densità, due simulazioni corrispondenti a valori di 1.9 e 1.7 g/cm^3 sono state effettuate, calcolando la pressione e interpolando tra le due per ottenere la densità a $P=0$. Le altre proprietà sono state calcolate dalla simulazione a densità 1.7 g/cm^3 , molto vicina sia al valore sperimentale che a quello ottenuto dalla simulazione.

Le risorse di calcolo impiegate sono considerevoli: ciò è dovuto al particolare sistema in esame (comprendente forze ioniche e covalenti molto diverse tra loro, il che rende problematica la stabilità della simulazione e costringe a usare passi temporali molto piccoli), la piccolezza degli atomi in gioco (che costringe all'uso di un gran numero di funzioni d'onda di base per riprodurre le proprietà del sistema vicino agli atomi), e anche la necessità di testare accuratamente i metodi su un sistema mai studiato finora. Un run di simulazione di 24 ore su 288 core del sistema HPC Cresco permette di simulare circa 0.2 ps; il rilassamento preliminare, la termalizzazione e il successivo accumulo di sufficienti dati in temperatura hanno richiesto circa 120 run per il sistema NaNO_3 puro.

L'interazione con la nanoparticella di ZrO_2 è stata studiata partendo da una delle configurazioni termalizzate del sale liquido, togliendo gli atomi entro un raggio dal centro della cella pari a 0.6 nm (il raggio della nanoparticella da inserire) e mettendo nello spazio libero un nanocluster $\text{Zr}_{43}\text{O}_{86}$, di forma approssimativamente sferica, con la struttura cristallina cubica, cioè la struttura più simile a ciò che ci si aspetta di trovare in nanocluster di dimensione molto piccola a nanoparticella ha dimensione molto minore di quelle abitualmente impiegate in nanofluidi; ciò è dovuto alla necessità di studiarla con metodi ab-initio, con i quali non è possibile studiare più di qualche centinaio di atomi. Le informazioni sulla stabilità e sugli effetti strutturali dovuti alla presenza dei sali sono però indicative di cosa può accadere con nanoparticelle più grandi.

Anche in questo caso, il sistema ha subito un rilassamento preliminare per eliminare configurazioni non fisiche. E' stato poi termalizzato a 500 °C.

2.2.3 Risultati e discussione

Test iniziali sono stati effettuati sulla geometria cristallina, per vedere se il metodo era in grado di riprodurla con sufficiente precisione. Il cristallo NaNO_3 ha geometria esagonale e una cella elementare piuttosto complessa, contenente 30 atomi. Tre quantità sono necessarie per definire la geometria: il lato dell'esagono (a), l'altezza della cella (c), e la distanza N-O nello ione NO_3^- (d), che non è determinata dalle simmetrie.

La **Tabella 2** mostra il confronto tra i risultati ottenuti e i dati sperimentali.

Tabella 2 – Risultati dei test preliminari sulla struttura cristallina.

	Comp.	Exp.	Error
a	5.104 Å	5.07 Å	+ 0.7 %
c	16.669 Å	16.82 Å	- 0.9 %
d	1.267 Å	1.24 Å	+ 2.2 %

I risultati sono positivi, in linea con quanto ci si può aspettare da un calcolo DFT di buona qualità.

Si è quindi proceduto alla simulazione del liquido col metodo descritto nelle precedenti sezioni. La densità a 500 °C è risultata 1.745 g/cm³, in ottimo accordo con il dato sperimentale (1.740 g/cm³). L'osservazione della struttura (**Figura 23**) mostra che non vi è alcuna dissociazione dei gruppi NO_3^- , che a 500 °C mantengono la geometria triangolare e planare (i gruppi che appaiono dissociati sono quelli che attraversano i limiti della cella). Sebbene il campione sia troppo piccolo per dare limiti quantitativi sulla possibile dissociazione, l'integrità e la stabilità di tutti i 54 gruppi NO_3^- indica che a 500 °C la trasformazione di nitrati in nitriti non dovrebbe essere un fenomeno particolarmente rilevante.

Si è poi proceduto a studiare la struttura microscopica del liquido, calcolando le funzioni di distribuzione delle distanze (**Figura 24**) e degli angoli (**Figura 25**). I risultati ottenuti possono essere riassunti in questi tre punti:

1. La struttura generale ricavabile dai grafici Na-Na, N-N e Na-N (che descrivono le posizioni relative delle unità ioniche) è quella di un liquido disordinato; I grafici delle funzioni di distribuzione non mostrano particolari picchi, tranne che in un caso (punto 2);
2. Tutti I grafici riguardanti le coppie N-O sono dominati dai picchi dovuti dalla struttura rigida di NO_3^- ;
3. Anziché disporsi sull'asse dei gruppi NO_3^- come nel cristallo, dal confronto tra le distanze Na-N e Na-O e dalla distribuzione degli angoli Na-N-O sembra che gli ioni Na tendano a stare più vicini agli atomi di ossigeno, con cui probabilmente formano legami instabili.

L'ultimo punto è confermato dal calcolo della coordinazione per le varie specie, che evidenzia il fatto che gli atomi di ossigeno tendono ad avere un piccolo numero di atomi Na a distanza grossomodo simile. Ciò non avviene per Na-N. Il coefficiente di self-diffusion per Na dà un valore di circa 1 cm²/s, e per N di circa 2 cm²/s, risultati in linea con studi precedenti.

Il modello per lo studio dell'interazione con la nanoparticella di ZrO_2 , dopo la termalizzazione, è rappresentato in **Figura 26**. La particella non sembra soffrire di particolare instabilità, anche se la

configurazione appare molto lontana dalla struttura cristallina iniziale; questo però è tipico delle nanoparticelle di zirconia. Confrontando la configurazione con quelle trovate ad esempio in **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.** sembra anzi che la presenza del sale abbia un effetto stabilizzante. Ciò potrebbe essere dovuto alla saturazione dei legami degli atomi alla superficie della nanoparticella.

La simulazione ha accumulato finora un tempo di circa 5 ps. L'elaborazione quantitativa dei risultati (con il calcolo delle funzioni di distribuzione per lo studio della struttura della nanoparticella) è tuttora in corso. Un aspetto da approfondire emerso dall'osservazione di alcune configurazioni è il possibile effetto della nanoparticella sulla chimica dei sali: si nota infatti un certo disordine nelle configurazioni dei gruppi NO_3^- , e alcuni di essi sembrano rotti. Ciò può significare che la nanoparticella, pur essendo di per sé chimicamente stabile, potrebbe avere qualche effetto sulla dissociazione dei sali. Si tratta di un aspetto, suggerito dalla simulazione, che meriterebbe un approfondimento sperimentale.

In conclusione, è stata dimostrata la possibilità di simulare con metodi ab-initio campioni di sali fusi, sufficienti a ricavarne proprietà microscopiche (strutture locali, numeri di coordinazioni) e utili come base per studi su scala più grande (force-matching). E' stata inoltre mostrata l'utilità di studiare il comportamento di nanoparticelle immerse in sali fusi e la possibilità di ricavare dallo studio informazioni e suggerimenti per il lavoro sperimentale. I metodi possono essere applicati a miscele di sali diversi, previa la disponibilità di adeguate risorse di calcolo.

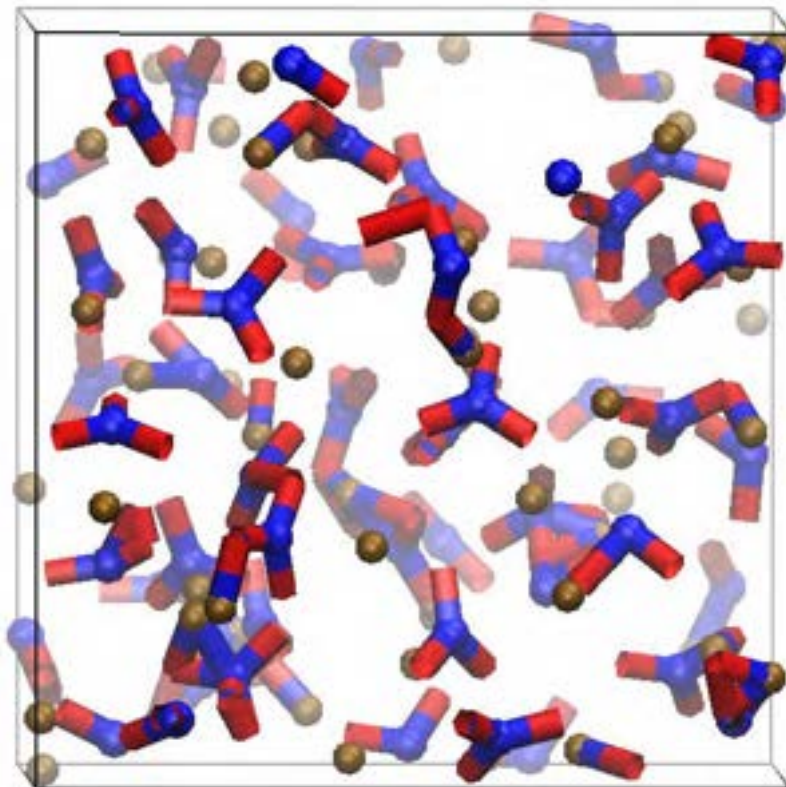


Figura 23- Configurazione atomica nel sale liquido. I gruppi NO_3^- sono i gruppi triangolari (blu/rossi), gli atomi Na sono gli atomi bruni isolati.

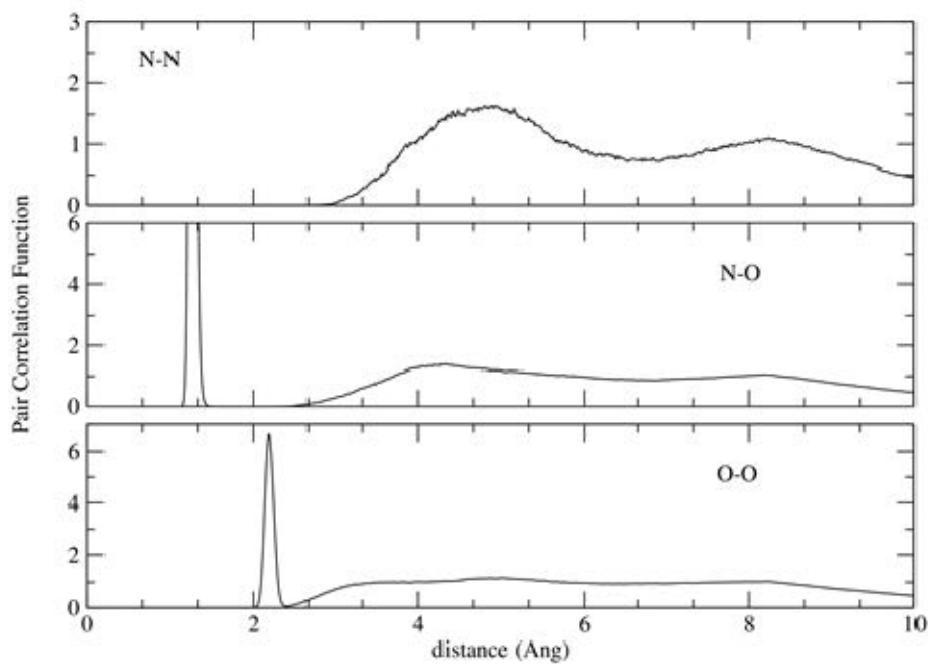
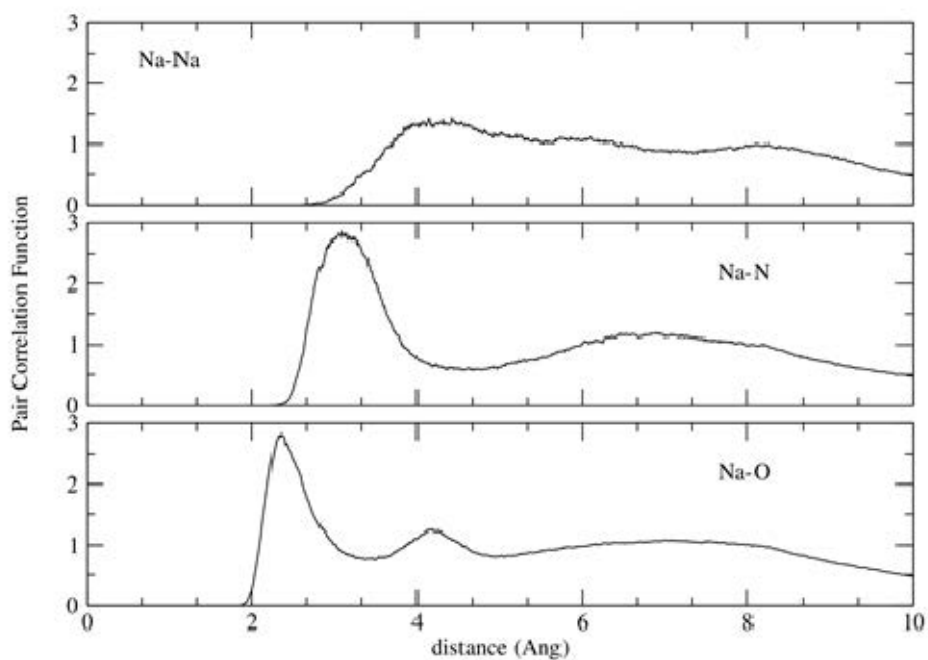


Figura 24- Pair Correlation Functions di varie coppie di specie atomiche

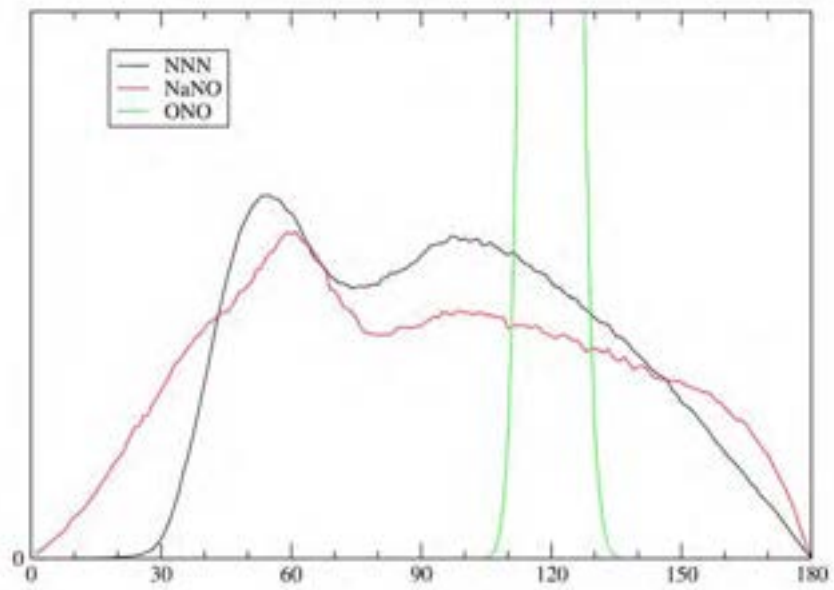


Figura 25- Funzioni di distribuzione degli angoli tra le specie atomiche

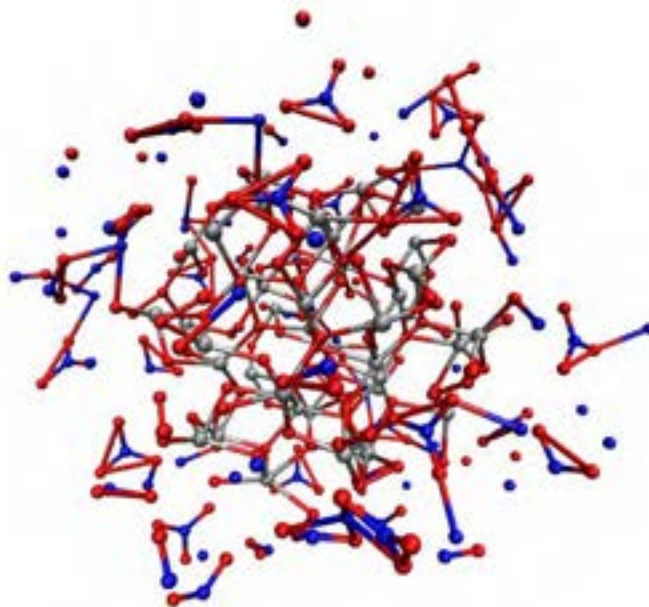


Figura 26- Struttura di un nano-cluster di Zirconia (Zr₄₃O₈₆) immerso nei sali fusi

3 Conclusioni

Scopo del lavoro, eseguito nell'ambito del Progetto B.1.3 (ENERGIA ELETTRICA DA FONTE SOLARE) del PAR 2014, dedicato allo sviluppo e caratterizzazione termica di sistemi elementari di accumulo termico a calore latente (LHTES), è stato quello di analizzare la stabilità (durabilità) di miscele di nitrati fusi e nanoparticelle (NFPCM) e di simularne il comportamento per via numerica.

I risultati ottenuti sono i seguenti:

Analisi della durabilità di miscele nitrati fusi-nanoparticelle:

La prova di durabilità ha lo scopo di verificare la capacità del mezzo di accumulo contenente nanoparticelle disperse (Nano Fluid PCM - NFPCM) di mantenere nel tempo le sue caratteristiche termiche. In particolare, i continui cambi di fase solido-liquido e gli eventuali moti convettivi che si potevano instaurare all'interno del mezzo, avrebbero potuto rompere il legame tra nanoparticella e molecola di sale facendo perdere alla miscela tutti i benefici ottenuti dalla sintesi del NFPCM.

La prova sperimentale accelerata di durabilità è stata condotta utilizzando l'impianto sperimentale ATES realizzato presso l'Enea Casaccia ed eseguendo 34 cicli di carico e scarico del sistema, equivalente a circa 1.5 mesi di funzionamento di un impianto CSP, secondo lo schema seguente.

Tale numero, sebbene non elevato, è comunque sufficiente a comprendere se sia in atto un deterioramento del mezzo di accumulo o se, al contrario, questo rimanda stabile nel tempo. I risultati ottenuti non evidenziano, da un punto di vista macroscopico, particolari variazioni nel comportamento del LHTES sia per quanto riguarda gli andamenti di temperatura che per i bilanci energetici. Sebbene il numero di cicli effettuati non sia stato particolarmente elevato (34), questo è sufficiente a mettere in luce le variazioni di comportamento ipotizzate, che si dovrebbero evidenziare già dopo pochi cicli.

La successiva caratterizzazione ha dimostrato che in effetti il campione soggetto a ciclaggio ha parzialmente ridotto leggermente la propria capacità termica e la viscosità. Ciò potrebbe essere conseguente ad una parziale riduzione dell'effetto delle nanoparticelle.

Tale comportamento non è stato però evidente guardando i risultati macroscopici delle prove in ATES e dovrebbe essere maggiormente indagato.

Simulazione del comportamento di nitrati fusi e loro interazione con le nanoparticelle:

Il comportamento di nitrati fusi (PCM) e la loro interazione con le nanoparticelle è stata valutata e prevista attraverso simulazioni numeriche "ab-initio". Tali metodi permettono di simulare a livello atomico il comportamento di materiali per ricavare le diverse proprietà fisiche e chimiche senza introdurre parametri empirici nelle simulazioni. Essi richiedono però ingenti risorse di calcolo.

Le risorse computazionali sono disponibili in ENEA, che dispone del sistema di calcolo CRESCO HPC, utilizzato per eseguire le simulazioni.

Nell'ambito dello studio dei nitrati come fluido termovettore e della possibile aggiunta di nanoparticelle, si è proposto lo studio ab-initio delle proprietà fisiche e chimiche di nitrati fusi, microscopiche (pair distribution function, mobilità degli ioni, presenza di strutture locali) e macroscopiche (densità, stabilità chimica, calore specifico).

Scopo dell'attività è di ottenere un modello atomico affidabile dei sali per la simulazione di miscele o altri tipi di nitrati. In seguito è stata considerata l'interazione con nanoparticelle di ossidi metallici inserite nei sali, con particolare attenzione alla stabilità della nanoparticella e ai cambiamenti strutturali indotti dalla presenza dei sali. Test iniziali sono stati effettuati sulla geometria cristallina, per vedere se il metodo era in grado di riprodurla con sufficiente precisione. Il cristallo NaNO_3 ha geometria esagonale e una cella elementare piuttosto complessa, contenente 30 atomi. I risultati sono stati positivi e in linea con quanto ci si poteva aspettare da un calcolo DFT di buona qualità. Si è quindi proceduto alla simulazione del liquido. La densità a 500 °C è risultata 1.745 g/cm³, in ottimo accordo con il dato sperimentale (1.740 g/cm³).

L'osservazione della struttura mostra che non vi è alcuna dissociazione dei gruppi NO_3^- , che a 500 °C mantengono la geometria triangolare e planare. Sebbene il campione sia troppo piccolo per dare limiti quantitativi sulla possibile dissociazione, l'integrità e la stabilità di tutti i 54 gruppi NO_3^- indica che a 500 °C la trasformazione di nitrati in nitriti non dovrebbe essere un fenomeno particolarmente rilevante.

Successivamente si è messo a punto il modello per lo studio dell'interazione con la nanoparticella di ZrO_2 , dopo la termalizzazione. La particella non sembra soffrire di particolare instabilità, anche se la configurazione appare molto lontana dalla struttura cristallina iniziale, comportamento tipico delle nanoparticelle di zirconia. Confrontando la configurazione con quelle trovate in letteratura, sembra anzi che la presenza del sale abbia un effetto stabilizzante.

Ciò potrebbe essere dovuto alla saturazione dei legami degli atomi alla superficie della nanoparticella. In conclusione, è stata dimostrata la possibilità di simulare con metodi ab-initio campioni di sali fusi, sufficienti a ricavarne proprietà microscopiche (strutture locali, numeri di coordinazioni) e utili come base per studi su scala più grande (force-matching).

E' stata inoltre mostrata l'utilità di studiare il comportamento di nanoparticelle immerse in sali fusi e la possibilità di ricavare dallo studio informazioni e suggerimenti per il lavoro sperimentale. I metodi possono essere applicati a miscele di sali diversi, previa la disponibilità di adeguate risorse di calcolo.

4 Riferimenti bibliografici

- [1] ENEA – Report RdS/PAR2013/226 – “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 temperatura 200-250°C”, A. Miliozzi, E. Veca
- [2] ENEA – Report RdS/PAR2013/227 – “Studio, produzione e caratterizzazione di un nanoPCM, sia in forma massiva che micro-incapsulata, con temperatura di fusione prossima ai 220°C”, J.M. Kenny, M. Chieruzzi
- [3] ENEA – Report RdS/2013/079 – “Individuazione e caratterizzazione di miscele di materiali a cambiamento di fase e nanoparticelle, da impiegare come sistemi alternativi di accumulo termico”, A. Miliozzi, E. Veca, S. Sau
- [4] 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”, Josè Maria Kenny, Manila Chieruzzi
- [5] K.A. Jackson, “Computer modelling of complex molecular ionic materials”, *Computational Materials Science* 17 (2000) 230-233.
- [6] “Stabilization Effect of Surface Impurities on the Structure of Ultrasmall ZrO₂ Nanoparticles: An Ab-Initio Study”, *J. Phys Chem. C*, DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b00684.
- [7] R. Car, M. Parrinello, “Unified Approach for Molecular Dynamics and Density Functional Theory”, *Phys. Rev. Lett.* 55 (1985), 2471-2474.
- [8] P. Hohenberg, W. Kohn, “Inhomogeneous Electron Gas”, *Phys. Rev.* 136 (1964), B864-B871.
- [9] W. Kohn, L.J. Sham, “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects”, *Phys. Rev.* 140 (1965), A1133-A1138.
- [10] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, “Generalized Gradient Approximation Made Simple”, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1995), 3865-3868.
- [11] D. Vanderbilt, “Soft Self-Consistent Pseudopotentials in a Generalized Eigenvalue Formalism”, *Phys. Rev. B* 41 (1990), 7892-7895.
- [12] P. Giannozzi et al., “QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials”, *J. Phys.: Condens. Matter* 21 (2009), 395502.
- [13] G. Ponti et al., "The role of medium size facilities in the HPC ecosystem: the case of the new CRESCO4 cluster integrated in the ENEAGRID infrastructure", *Proceedings of the 2014 International Conference on High Performance Computing and Simulation, HPCS 2014*, art. no. 6903807, 1030-1033;

5 Abbreviazioni ed acronimi

PAR	Piano Annuale di Ricerca
CSP	Potenza solare concentrata (Concentrating Solar Power)
LCOE	Costo livellato dell'energia (Levelized Cost Of Energy)
TES	Accumulo energia termica (Thermal Energy Storage)
LHTES	Accumulo energia termica a calore latente (Latent Heat Thermal Energy Storage)
PCM	Materiali a cambiamento di fase (Phase Change Materials)
NFPCM	PCM con aggiunta di nanoparticelle (Nano Fluid Phase Change Materials)
HSM	Materiale di accumulo termico (Heat Storage Medium)
HTF	Fluido termovettore (Heat Transfer Fluid)
FEM	Metodo agli elementi Finiti (Finite Element Method)