



Agenzia nazionale per le nuove tecnologie,
l'energia e lo sviluppo economico sostenibile



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO



Ricerca di Sistema elettrico

Identificazione della soluzione tecnica da
utilizzare per incrementare le
performance di scambio termico del
prototipo di sistema di accumulo del
freddo con PCM realizzato presso il
laboratorio LPSAT del CR Enea Portici

Martina Caliano, Luigi Mongibello

Report RdS/PTR2019/060

IDENTIFICAZIONE DELLA SOLUZIONE TECNICA DA UTILIZZARE PER INCREMENTARE LE PERFORMANCE DI SCAMBIO TERMICO DEL PROTOTIPO DI SISTEMA DI ACCUMULO DEL FREDDO CON PCM REALIZZATO PRESSO IL LABORATORIO LPSAT DEL CR ENEA PORTICI

Martina Caliano, Luigi Mongibello

Con il contributo di: F. Apicella, M. Atrigna, A. D'Angelo, C. Diletto, A. Matano, D. Mele, A. Ricca

Dicembre 2019

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - I annualità

Obiettivo: *N. 1 - Tecnologie*

Progetto: *1.5 - Tecnologie, tecniche e materiali per l'efficienza energetica ed il risparmio di energia negli usi finali elettrici degli edifici nuovi ed esistenti*

Work package: *4 - Reti energetiche integrate*

Linea di attività: *LA4.22 - Incremento delle performance di scambio termico di sistemi di accumulo del freddo basati su PCM e acqua e PCM (1 di 3)*

Responsabile del Progetto: Giovanni Puglisi

Responsabile del Work package (LA4.16-LA4-33): Luigi Mongibello

Indice

SOMMARIO.....	4
1 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE	5
2 ATTIVITÀ SVOLTE NELLA I FASE	5
2.1 TECNICHE DI INCREMENTO DELLO SCAMBIO TERMICO IN SISTEMI DI ACCUMULO DEL FREDDO CON PCM	5
2.2 TECNICHE DI INCREMENTO DELLA CONDUCIBILITÀ TERMICA	6
2.2.1 <i>Mezzi porosi</i>	6
2.2.2 <i>Nano-materiali</i>	7
2.3 TECNICHE DI INCREMENTO DELLE SUPERFICI DI SCAMBIO TERMICO	9
2.3.1 <i>Tubi alettati</i>	9
2.3.2 <i>Incapsulamento del PCM</i>	10
2.4 TECNICHE PER FAVORIRE UNO SCAMBIO TERMICO PIÙ UNIFORME	11
2.4.1 <i>Utilizzo di PCM multipli</i>	11
2.4.2 <i>Analisi termodinamica e ottimizzazione</i>	12
2.5 TECNICHE IBRIDE	12
2.6 CONSIDERAZIONI ALLA FASE I	13
3 ATTIVITÀ SVOLTE NELLA II FASE	14
3.1 APPLICAZIONI RELATIVE ALL'IMPEGNO DI NANO-ADDITIVI PER INCREMENTARE LE PERFORMANCE DI SCAMBIO TERMICO DI PCM PER L'ACCUMULO DEL FREDDO	14
3.1.1 <i>Utilizzo di nano-particelle metalliche</i>	15
3.1.2 <i>Utilizzo di nano-fibre di carbonio</i>	16
3.1.3 <i>Utilizzo di nano-tubi di carbonio</i>	18
3.2 CONSIDERAZIONI ALLA FASE II	19
4 CONCLUSIONI	21
5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	22
6 INDICE DELLE FIGURE	27

Sommario

Nel presente rapporto tecnico sono riportate le attività svolte e i risultati ottenuti durante il primo anno del Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 nell'ambito della Ricerca di Sistema Elettrico per quanto concerne l'identificazione della soluzione tecnica da utilizzare per incrementare le performance di scambio termico del prototipo di sistema di accumulo del freddo con PCM realizzato presso il laboratorio LPSAT del CR Enea Portici. Tale attività si pone a valle dell'attività svolta nel corso del precedente Piano Triennale di Realizzazione 2015-2017 della Ricerca di Sistema Elettrico, in cui sono state analizzate sperimentalmente le performance di un prototipo di sistema di accumulo del freddo costituito da un serbatoio in plexiglass riempito con PCM, in dotazione del laboratorio LPSAT del CR ENEA Portici. Al fine di incrementare le performance del sistema e ridurre le perdite termiche verso l'ambiente interno del laboratorio indoor dove sono state condotte le prove sperimentali, era stato applicato al suddetto serbatoio uno strato di isolante termico, costituito da un elastomero espanso a celle chiuse, sia sulla superficie esterna del mantello in plexiglass che sulle superfici esterne di entrambi i plenum. Tale procedura, sebbene abbia migliorato le performance del sistema, non ha condotto all'ottenimento delle prestazioni desiderate. I risultati hanno quindi evidenziato la necessità di incrementare ulteriormente le performance di scambio termico del sistema considerato.

L'attività di questa prima annualità è stata indispensabile al fine di studiare ed identificare le tecniche di incremento dello scambio termico più opportune nell'ambito della specifica applicazione. Tra queste, è stata selezionata la tecnica più idonea, che vede l'utilizzo di nano-additivi per migliorare la conducibilità termica del PCM. A valle di ciò, sono state studiate e analizzate le principali applicazioni di tale tecnica nell'ambito dei sistemi di accumulo a PCM.

Il report risulta così suddiviso: nel capitolo 1, è riportata in modo dettagliato la suddivisione delle attività svolte; al capitolo 2, sono riportate le principali tecniche di incremento dello scambio termico nei sistemi con PCM e per ciascuna tecnica individuata sono riportati i principali vantaggi e svantaggi. Al capitolo 3, sono presentate le principali applicazioni che vedono l'utilizzo dei nano-additivi, e infine, il capitolo 4 riporta le principali conclusioni.

1 Descrizione delle attività svolte

Di seguito sono descritte nel dettaglio le attività relative alla identificazione della soluzione tecnica da utilizzare per incrementare le performance di scambio termico del prototipo di sistema di accumulo del freddo con PCM realizzato presso il laboratorio LPSAT del CR Enea Portici. Nel dettaglio, tale attività è stata suddivisa in due macro fasi.

- *Prima fase:* studio delle tecniche di incremento delle performance di scambio termico nei sistemi di accumulo a PCM. Tale fase ha permesso di identificare, tra le varie tecniche di incremento delle performance presenti, quella più idonea alla specifica applicazione oggetto di studio, caratterizzata dal serbatoio in plexiglass e PCM realizzato presso il laboratorio LPSAT del CR ENEA Portici. In tale fase, sono state vagliate le caratteristiche principali di tali tecniche, e sono stati evidenziati i principali vantaggi e svantaggi dell'utilizzo di ciascuna di esse.
- *Seconda fase:* studio delle applicazioni relative all'impegno di nano-additivi per incrementare le performance di scambio termico del PCM per l'accumulo del freddo. Alla luce di quanto visto nel corso della fase I, nella seconda fase delle attività sono state analizzate le principali applicazioni che vedono l'utilizzo di PCM e nano-additivi. Tale attività, si è resa necessaria al fine di identificare e selezionare uno o più materiali da utilizzare come additivi nel corso delle prove sperimentali previste al secondo anno di attività, nell'ambito della linea WP4 LA 4.23, al fine di ottenere un incremento delle performance di scambio termico del sistema di accumulo del freddo caratterizzato dal serbatoio in plexiglass contenente PCM, in dotazione del laboratorio LPSAT del CR ENEA Portici.

2 Attività svolte nella I fase

Le attività svolte nel corso della prima fase hanno riguardato lo studio delle tecniche maggiormente utilizzate al fine di incrementare le performance di scambio termico di sistemi di accumulo a calore latente. Tale fase è stata necessaria al fine di individuare vantaggi e svantaggi delle varie tecniche, e identificare, tra queste, quelle più idonee alla specifica applicazione da realizzare nella prossima annualità prevista.

2.1 *Tecniche di incremento dello scambio termico in sistemi di accumulo del freddo con PCM*

È ormai ben noto che, a fronte dei molteplici vantaggi offerti dai sistemi di accumulo termico con PCM, in virtù delle elevate capacità di accumulo e di temperature di passaggio di fase quasi costanti, le applicazioni che vedono l'utilizzo di tali sistemi siano spesso penalizzate dalla bassa conducibilità termica che caratterizza questi materiali. Tale problematica, tipica dei PCM puri con eccezione di quelli di tipo metallico, determina un abbassamento delle performance termiche del sistema, comportando fasi di carica e scarica del materiale più lente. Una grande sfida nella progettazione dei sistemi di accumulo con PCM consiste, infatti, certamente nella scelta del materiale per la specifica applicazione, ma anche della tecnica di incremento delle performance di scambio termico più opportuna. Questa dovrà tener conto delle caratteristiche del sistema di accumulo e degli impianti in cui esso si inserisce, e dovrà effettivamente garantire un incremento delle performance termiche dell'intero sistema.

Le tecniche di incremento delle performance termiche dei sistemi di accumulo con PCM sono molteplici e si dividono essenzialmente in:

- (i) tecniche finalizzate all'incremento della conducibilità termica del materiale di accumulo;
- (ii) tecniche di incremento delle superfici di scambio termico tra PCM e fluidi termovettori;
- (iii) tecniche per incrementare l'uniformità dello scambio termico.

Le tecniche del primo tipo, ovvero quelle finalizzate all'incremento della conducibilità termica dei PCM, fanno essenzialmente uso dell'aggiunta di materiali porosi e/o nano-additivi di vario tipo. Le tecniche di incremento delle superfici di scambio termico prevedono, invece, l'utilizzo di superfici alettate o l'incapsulamento del materiale di accumulo. Infine, i metodi finalizzati all'incremento dell'uniformità dello scambio termico riguardano l'utilizzo di PCM multipli o l'esecuzione di opportune analisi di ottimizzazione, mirate all'individuazione delle migliori caratteristiche possibili dello specifico sistema di accumulo nell'ambito della specifica applicazione. La Figura 1 riporta schematicamente le varie tecniche appena introdotte.

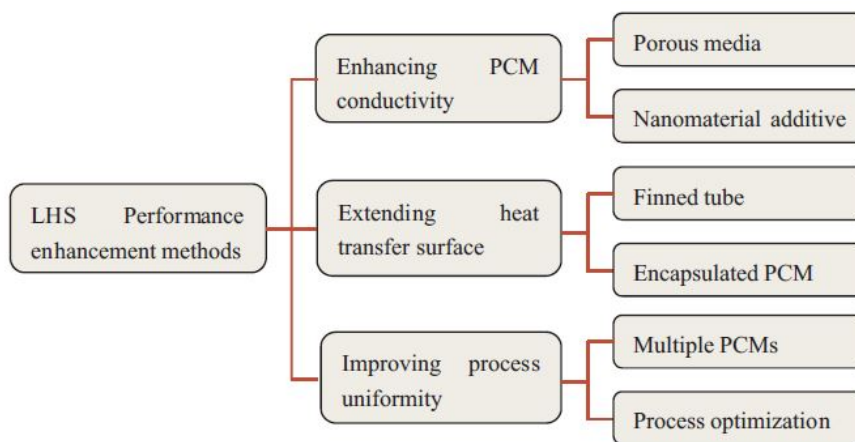


Figura 1. Schema delle tecniche di incremento delle performance di scambio termico nei sistemi a calore latente [1]

2.2 Tecniche di incremento della conducibilità termica

2.2.1 Mezzi porosi

I mezzi porosi sono aggiunti al PCM al fine di formare un composto stabile ad elevata conducibilità. È fondamentale che il mezzo poroso sia opportunamente selezionato anche in base alla dimensione dei pori che lo costituiscono. I pori, infatti, dovranno avere una dimensione adeguata a far sì che venga assorbita una quantità sufficiente di PCM, in modo da assicurare un reale incremento delle prestazioni. La progettazione di tali sistemi necessita quindi di opportune analisi mirate all'individuazione dei materiali più opportuni e delle configurazioni necessarie a massimizzare le performance del sistema. Inoltre, a seconda del mezzo poroso, bisognerà valutare la compatibilità con il PCM scelto per la specifica applicazione. Tra i mezzi porosi più utilizzati ci sono le schiume metalliche in rame [2] [3] [4] [5] [6], nickel [3] [7] e alluminio [8]; le schiume di grafite espansa [9] [10] [11] [12] e alcune rocce espanse come la perlite [13] e la vermiculite [14]. In Figura 2 sono riportati un esempio di schiuma metallica in rame e di un composto costituito da schiuma metallica in rame e un carbonato, mentre in Figura 3 sono riportate alcune tipiche combinazioni mezzo poroso-PCM.

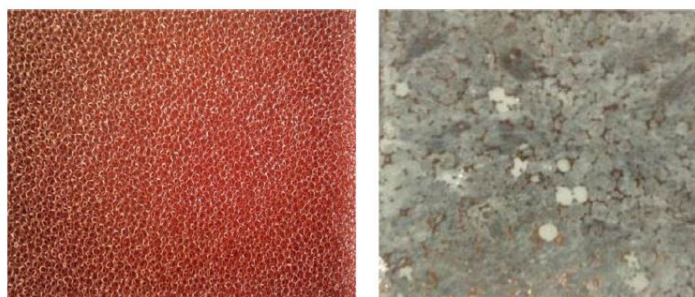


Figura 2. A sinistra: schiuma metallica in rame; a destra: composto di PCM e schiuma in rame [1]

porous supporting material	Phase change material
Copper foam	Paraffin
Copper foam	Succinonitrile
Graphene-nickel foam	n-carboxylic acids
Aluminum foam	Paraffin
Expanded graphite	Paraffin
Graphite foam	Paraffin
Expanded graphite	Acetamide
Expanded graphite	Neopentyl glycol
Expanded graphite	Polyethylene glycol
Expanded graphite	Stearic acid
Expanded graphite	D-Mannitol
Graphite foam	MgCl ₂
Expanded graphite	LiNO ₃ /KCl
Expanded graphite	KNO ₃ /NaNO ₃
Expanded graphite	NaNO ₃ /KNO ₃
Graphite foam	NaCl
Graphite foam	MgCl ₂
Expanded perlite	Capric-myristic acid
Expanded vermiculite	Stearic acid

Figura 3. Alcune tipiche combinazioni mezzo poroso-PCM. Estratto da [1]

In generale, nelle applicazioni a bassa temperatura, che vedono l'utilizzo di PCM come paraffine, acidi grassi, e alcoli, le schiume metalliche sono il mezzo poroso più efficiente al fine di incrementare la conducibilità termica dei sistemi; mentre nelle applicazioni ad alta temperatura, che vedono l'utilizzo di sali, il mezzo poroso più adeguato è la grafite espansa.

Sebbene l'utilizzo di tali sistemi possa incrementare notevolmente le performance termiche dei sistemi di accumulo in cui sono applicati, sempre che ben progettati, essi hanno alcune importanti limitazioni. Nel caso delle schiume metalliche, infatti, esse determinano un aumento del peso dei sistemi nonché un notevole ingombro all'interno dei serbatoi. Per quanto riguarda la grafite espansa, potrebbero insorgere problemi di impregnazione del PCM. Alla luce di ciò, risulta assolutamente indispensabile un'attenta fase di progettazione particolareggiata per la specifica applicazione.

2.2.2 Nano-materiali

Come i mezzi porosi, anche i nano-materiali sono aggiunti al fine di creare dei composti ad elevata conducibilità. Al fine di ottenere effettivamente i miglioramenti richiesti, è necessario che la dispersione di questi all'interno del PCM sia uniforme. Tali materiali dovranno avere conducibilità termiche elevate e stabilità chimica, al fine di scongiurare che per effetto dell'iterazione col PCM si diano luogo a reazioni

chimiche indesiderate. Come per i mezzi porosi, è assolutamente indispensabile che tali materiali siano compatibili con i PCM in cui sono dispersi. I nano-materiali più utilizzati si dividono in nano-tubi di carbonio, a parete singola [15] o multipla [16] [17] [18], grafite [19] [20] [21], grafene [22] [23], ossidi di metalli [24] [25] [26], e nano-particelle metalliche [27]. La Figura 4 mostra degli esempi di composti ottenuti mediante l'aggiunta di nano-materiali, mentre la Figura 5 mostra alcune tipiche combinazioni nano-particelle e PCM. I nano-materiali metallici hanno lo svantaggio di posizionarsi sul fondo dei serbatoi, determinando, a volte, uno scambio termico non uniforme. Tuttavia, la loro aggiunta a sistemi già esistenti non risulta complessa.

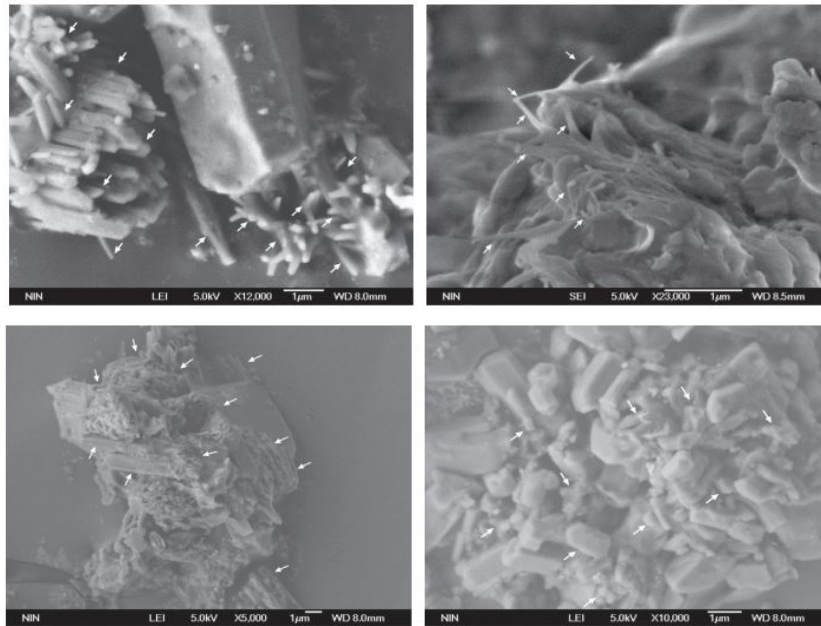


Figura 4. In alto: a sinistra, composto con nano-tubi di carbonio a parete multipla; a destra, composto con nano-tubi di carbonio a parete singola; in basso: a sinistra, composto con grafene; a destra: composto con fibre di carbonio [28]

Nanomaterial additives	Phase change material
MWCNTs	Palmitic acid
MWCNTs, graphite	Paraffin
MWCNTs	Stearic acid
MWCNTs, graphene, graphite	Stearic acid
MWCNTs	Paraffin
MWCNTs, Graphene, Graphite	Stearic acid
SWCNTs, MWCNTs, graphene, C60	$\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$
MWCNTs	$\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$
Exfoliated graphite nanoplatelets	Paraffin
Nano-graphite	Paraffin
Graphite	Polyethylene
Nitrogen-doped graphene	Palmitic acid
Graphene	Stearic acid
SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , ZnO nanoparticles	Paraffin
CuO nanoparticles	KNO_3 , NaNO_3 , $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$
TiO_2 nanoparticles	Palmitic acid
Copper particles	Water

Figura 5. Alcune tipiche combinazioni di nano-particelle e PCM. *MWCNT* e *SWCNT* indicano, rispettivamente, i nano-tubi di carbonio a parete singola e multipla. Estratto da [1]

2.3 Tecniche di incremento delle superfici di scambio termico

2.3.1 Tubi alettati

I tubi alettati consistono in strutture metalliche utilizzate in quei sistemi di accumulo composti da fasci tubieri al cui interno scorre un fluido termovettore. Pertanto, possono essere posti direttamente a contatto con il PCM o a contatto con il fluido termovettore, in funzione del materiale di cui si vuole incrementare la performance termica. Le configurazioni geometriche delle alette sono molteplici e la loro applicabilità dipende dalla specifica applicazione. Generalmente, le alette assiali [29] [30] [31] [32] e radiali [33] [34] [35] [36] si usano per incrementare le performance dal lato del PCM, mentre le alette a tubo increspato, a tubo conico e a tubo elicoidale sono utilizzate dal lato dei fluidi termovettori [37]. La Figura 6 mostra uno schema di alette assiali e radiali, mentre la Figura 7 mostra alcune configurazioni tipiche di sistemi con alette metalliche e PCM. Sebbene l'utilizzo di tali sistemi sia piuttosto semplice, questi hanno la necessità di essere progettati in fase di realizzazione dei serbatoi. Inoltre, per effetto del loro utilizzo, vi è una riduzione del volume occupato dal PCM, cosa che può compromettere le applicazioni.

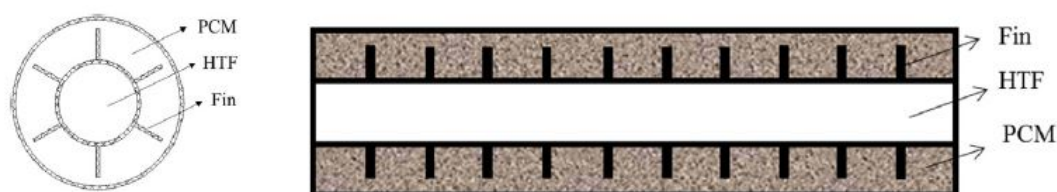


Figura 6. A sinistra, sistema con alette assiali; a destra, sistema con alette radiali [1]

Fin pattern	Fin material	Phase change material
Axially finned tube	Aluminum	Water
Axially finned tube	Copper, aluminum, and steel	RT82
Axially finned tube	Copper	Dodecanoic acid
Axially finned tube	NA	LiF/CaF ₂
Axially finned tube	Copper	RT50
Axially finned tube	Brass	Stearic acid
Radially finned tube	Copper	Xylitol
Radially finned tube	Copper	RT22
Radially finned tube	Aluminum	Polyethylene
Radially finned tube	Aluminum	Dodecanoic acid,
Radially finned tube	NA	Sodium acetate trihydrate
Radially finned tube	Aluminum, copper, stainless steel and glass	Methyl palmitate, paraffin, octadecane, polyglycol, etc
Dimpled, cone-finned and helically-finned tubes	NA	LiF/CaF ₂
Heat pipe	No fin	KNO ₃
Heat pipe	No fin	NaNO ₃ /KNO ₃
Axially finned heat pipes	Aluminum	KNO ₃
Axially finned heat pipe	NA	KNO ₃
Radially finned heat pipe	Copper, anodized aluminum	RT60, LiCl/KCl
Radially finned heat pipe	Nickel	KNO ₃
Radially finned heat pipe	Nickel	KNO ₃
Radially finned heat pipe	Nickel	NaNO ₃ /KNO ₃

Figura 7. Alcune applicazioni con PCM e alette metalliche. Estratto da [1]

2.3.2 Incapsulamento del PCM

Uno dei metodi senza dubbio più diffusi per incrementare le superfici di scambio termico nei sistemi con PCM è l'incapsulamento. Generalmente, il PCM viene rivestito di materiale plastico, o incapsulato all'interno di contenitori metallici e il fluido termovettore viene fatto scorrere nei vuoti che si formano tra i contenitori, come mostrato in Figura 8. A seconda delle dimensioni delle capsule, si ha il micro [38] [39] [40] [41] o il macro-incapsulamento [42] [43] [44]: nel primo caso, le dimensioni delle microcapsule sono in genere dell'ordine del millimetro o del micron, mentre nel secondo caso si possono usare contenitori anche di diversi centimetri. A fronte dell'aumento delle superfici di scambio termico, l'incapsulamento può determinare una riduzione della conducibilità termica dell'intero sistema, a causa della bassa conducibilità che caratterizza alcuni dei materiali più utilizzati per la realizzazione dei gusci delle capsule. Inoltre, nel caso del macro-incapsulamento, può accadere che la parte centrale di PCM all'interno del contenitore, non riesca a subire il passaggio di fase, compromettendo in parte o totalmente l'applicazione. La Figura 9 mostra alcune applicazioni con PCM incapsulato, in termini di dimensione delle capsule, materiali contenitori e tipologia di PCM.

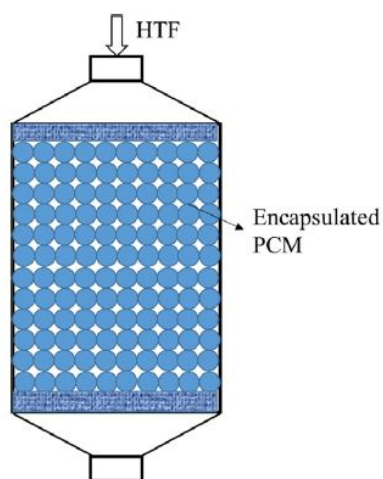


Figura 8. Esempio di sistema con PCM incapsulato [1]

Capsule shape	Capsule dimension (D: diameter; H: height)	Capsual material	Phase change material
Spherical	D: 0.01–100 μm	Methyl methacrylate	Paraffin
Spherical	D: 1–20 μm	Polystyrene	<i>n</i> -heptadecane
Spherical	D: 0.01–80 μm	Methyl methacrylate	<i>n</i> -nonadecane
spherical	D: 7.7–42 μm	Polystyrene	Fatty acids
Spherical	D: 0.01–115 μm	Polystyrene	Tetracosane/octadecane
Spherical	D: 4.32–6.08 mm	Alginate	Paraffin
Spherical	D: 40–120 mm	Polyethylene	Paraffin
Cylindrical	D: 25.4–50.8 mm; H: 46.4–127 mm	Stainless steel, carbon steel	NaNO_3 , NaCl/MgCl_2
Spherical	D: 2–15 mm	Granite rocks, quartzite rocks	$\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$
Spherical	D: 50 mm	NA	Myristic acid
Spherical	D: 5–45 mm	NA	NaNO_2
Spherical	D: 74 mm, 86 mm, 100 mm	Stainless steel	Deionized water
Spherical	D: 10 mm, 25 mm	Polymer and nickel	Sodium nitrate
Spherical	D: 27.5 mm	Polymer	Sodium nitrate
Spherical	D: 12.5–25 mm	Polymers, nickel	NaNO_3 , KNO_3 , $\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3$, $\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3/\text{LiNO}_3$
Spherical	D: 50 mm	Plexiglas	<i>n</i> -octadecane
Cylindrical	D: 22.2 mm; H: 17.99 mm	Ceramic (Al_2O_3)	Al/Si
Spherical	D: 1 cm, 5 cm	NA	Al64

Figura 9. Alcune configurazioni dei sistemi con PCM incapsulato. Estratto da [1]

2.4 Tecniche per favorire uno scambio termico più uniforme

Sono raggruppate in questa categoria quelle tecniche che non comportano né un aumento della conducibilità termica del PCM, né un aumento delle superfici di scambio. Tali tecniche consentono di avere una differenza di temperatura tra PCM e fluidi termovettore più uniforme e pertanto contribuiscono all'incremento delle performance.

2.4.1 Utilizzo di PCM multipli

L'utilizzo di PCM multipli è un metodo molto efficiente per incrementare le performance dei sistemi di accumulo a calore latente. Un esempio di sistema di questo tipo è mostrato in Figura 10. L'applicazione consiste nell'utilizzare in cascata vari PCM con diverse temperature di fusione, in modo che la differenza di temperatura tra il PCM e il fluido termovettore sia mantenuta costante lungo tutto il percorso del fluido, sia in fase di carica che di scarica [45] [46] [47] [48] [49]. Tale tecnica seppur molto interessante, richiede una fase di progettazione molto dettagliata. Inoltre, è necessario che i vari PCM non entrino in contatto tra loro, al fine di non compromettere il sistema e l'applicazione. La Figura 11 mostra alcune combinazioni di PCM multipli.

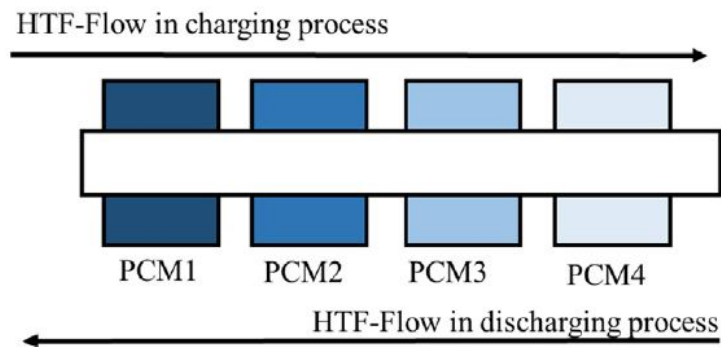


Figura 10. Esempio di sistema con PCM multipli [1]

Stage number	Phase change materials (melting temperature /°C)
$n = 3, 5$	MgCl ₂ /KCl/NaCl (380), KOH (360), KNO ₃ (335), KNO ₃ /KCl (320), NaNO ₃ (306)
$n = 3$	Paraffin waxes (20–80)
$n = 5$	LiF/CaF ₂ (767), LiF/MgF ₂ (735), Na(700), Na(650), Na(600)
$n = 3$	NaOH/NaCl (370), KCl/MnCl ₂ /NaCl (350), NaOH/NaCl/Na ₂ CO ₃ (318)
$n = 1, 3$	RT31 (31), RT50 (50), RT82 (82), RT55 (55)
$n = 2, 3$	CaCl ₂ ·6H ₂ O (29), paraffin C18 (27.5), RT25 (26.6)
$n = 2$	CaCl ₂ ·6H ₂ O (29), RT25 (26.6)
$n = 3$	Paraffin blends (7, 9, 11)
$n = 3$	K ₂ CO ₃ /Na ₂ CO ₃ (710), Li ₂ CO ₃ /Na ₂ CO ₃ /K ₂ CO ₃ (550), Li ₂ CO ₃ /K ₂ CO ₃ /Na ₂ CO ₃ (397)
$n = 1-3$	Paraffins (43, 51, 61)
$n = 1, 2$	LiF/CaF ₂ (767), K ₂ CO ₃ /Na ₂ CO ₃ (710), LiF/MgF ₂ (746)
$n = 2$	Hydroquinone, D-mannitol (150–200)
$n = 1, 3, 5$	NA (375), NA (360), NA (340), NA (320), NA (305)

Figura 11. Alcune applicazioni con PCM multipli. Estratto da [1]

2.4.2 Analisi termodinamica e ottimizzazione

Come già detto, la conduzione di analisi termodinamiche e processi di ottimizzazione è senza dubbio un valido metodo per incrementare le performance dei sistemi di accumulo a PCM. Questi includono analisi energetiche [50] [51], exergetiche o entropiche [52] [53] [54] [55]. Tali analisi non presentano svantaggi tecnici, e pertanto la loro esecuzione è spesso consigliabile anche a valle della progettazione, al fine di ottimizzare opportuni parametri di impianto e incrementare ulteriormente le performance dei sistemi.

2.5 Tecniche ibride

Come già detto, le performance termiche dei sistemi di accumulo a PCM possono essere incrementate mediante metodi diretti, che agiscono in modo mirato sull'incremento della conducibilità termica, e mediante metodi indiretti, che agiscono sull'incremento delle superfici di scambio termico. Alla luce di quanto visto nei paragrafi precedenti, risulta evidente che i metodi sopra descritti possono essere combinati tra loro, dando luogo a delle tecniche ibride. Tali tecniche possono includere l'utilizzo di due o più tecniche base, ma le più diffuse vedono le seguenti combinazioni:

- (i) alette metalliche e nano-particelle;
- (ii) alette e schiume metalliche;
- (iii) schiume metalliche e nano-particelle.

Nel caso di utilizzo delle tecniche ibride, bisognerà tener conto delle limitazioni delle singole tecniche base. Sebbene il potenziale di incremento delle performance offerto dalle tecniche ibride sia notevolmente

superiore a quello connesso all'uso delle tecniche base, similmente il potenziale rischio connesso ad una non adeguata progettazione del sistema risulta incrementato.

2.6 Considerazioni alla fase I

Alla luce di quanto visto nei paragrafi precedenti, relativi alle tecniche più utilizzate al fine di incrementare le performance termiche dei sistemi di accumulo, risulta evidente come in tutti i casi sia necessaria un'accurata fase di progettazione dei sistemi, in termini di scelta dei materiali di accumulo, delle configurazioni dei sistemi e delle tecniche di incremento delle performance termiche. Al fine di massimizzare le prestazioni di ciascuna singola applicazione, è fondamentale che queste ultime siano scelte in modo opportuno, al fine di non incorrere in un peggioramento delle performance stesse. Nell'ambito delle applicazioni in serbatoio, si dovrà tener conto, oltre che delle temperature in gioco e dei materiali, anche delle caratteristiche geometriche dei serbatoi e della possibilità di inserimento e utilizzo delle strutture e/o dei materiali necessari all'applicazione della specifica tecnica di incremento.

Con riferimento alla specifica applicazione oggetto della presente linea di ricerca, ovvero il serbatoio di accumulo del freddo realizzato presso il laboratorio LPSAT del CR ENEA Portici, costituito da un mantello di plexiglass riempito con PCM, l'inserimento di parti solide di grandi dimensioni non risulta praticabile per evidenti motivi tecnici. L'inserimento di strutture solide e pesanti potrebbe compromettere l'integrità del serbatoio in plexiglass, così come potrebbe essere compromettente l'utilizzo di matrici porose e/o di capsule, le quali una volta inserite non potrebbero più essere rimosse. Pertanto, in tale applicazione, l'utilizzo dei nano-materiali risulta essere la procedura più indicata.

3 Attività svolte nella II fase

Alla luce di quanto emerso dalle attività svolte nella prima fase, le attività di ricerca della seconda fase hanno riguardato lo studio delle applicazioni relative all'utilizzo di nano-additivi per l'incremento della conducibilità termica dei sistemi di accumulo con PCM. Nel dettaglio, sono state analizzate le applicazioni più rappresentative relative all'utilizzo di particelle e nano-particelle sia di tipo metallico che di carbonio, al fine di indentificare quelle più idonee al sistema di accumulo del freddo costituito da un mantello in plexiglass riempito con PCM realizzato presso il laboratorio LPSAT del CR ENEA Portici.

3.1 Applicazioni relative all'impegno di nano-additivi per incrementare le performance di scambio termico di PCM per l'accumulo del freddo

Le particelle e le nano-particelle utilizzate come additivi per incrementare le performance di scambio termico dei sistemi di accumulo a PCM sono molteplici e di varia natura. Queste si dividono in additivi organici e inorganici e possono essere di varia forma e dimensione. Si definiscono additivi organici i fullereni, i composti di carbonio, i nano-tubi di carbonio, la grafite e le nano-fibre; mentre tutti gli additivi di tipo metallico o a base metallica, come alluminio, zinco, rame, ferro, titanio e i corrispettivi ossidi, sono indicati come inorganici. Infine, vi sono quegli additivi ibridi, dati dalla combinazione di due additivi organici o di due additivi inorganici. La Figura 10 mostra la tipica suddivisione dei nano-materiali utilizzati nell'ambito dell'accumulo termico con PCM.

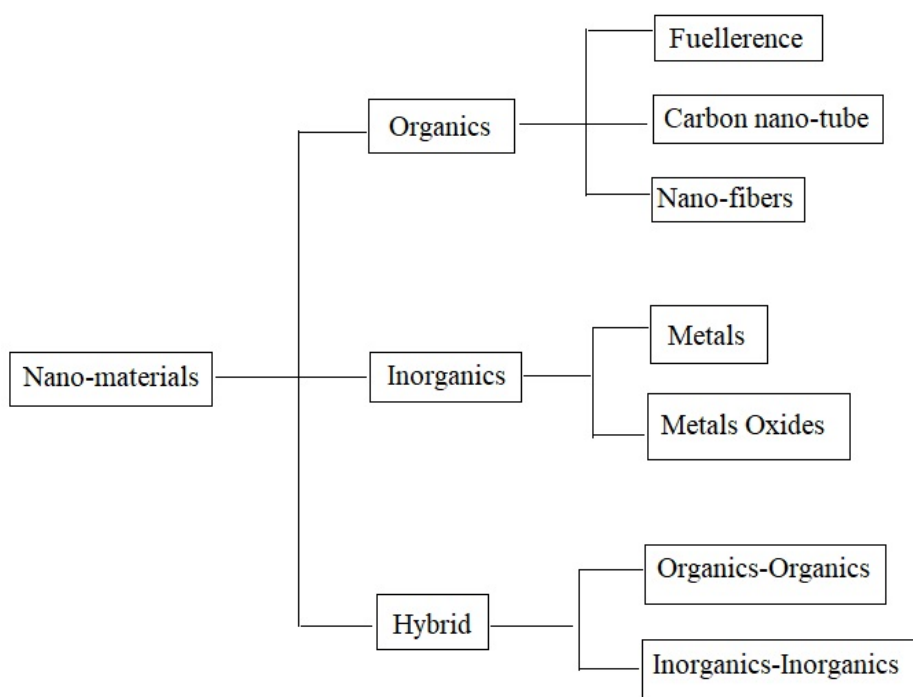


Figura 12. Suddivisione dei nano-materiali per l'accumulo termico a PCM

Nel seguito, sono riportate alcune delle applicazioni più rappresentative che vedono l'utilizzo delle nano-particelle per incrementare la conducibilità termica dei PCM. Nel dettaglio, sono riportate e descritte le applicazioni relative all'utilizzo di nano-particelle di tipo metallico e successivamente quelle relative all'utilizzo di nano-particelle di carbonio. Infine, sono riportate alcune applicazioni relative all'utilizzo di nano-tubi di carbonio.

3.1.1 Utilizzo di nano-particelle metalliche

L'utilizzo delle nano-particelle metalliche ha interessato svariate applicazioni di accumulo negli ultimi anni e sono vari gli autori che hanno analizzato e studiato come l'utilizzo di tali materiali impatti sulle performance termiche dei sistemi di accumulo.

Khodadadi and Hosseinizadeh [56] hanno studiato numericamente, mediante il metodo entalpico, gli effetti dovuti all'utilizzo di nano-particelle di rame in un sistema di accumulo del freddo, utilizzando come PCM l'acqua, mostrando la potenzialità di tale applicazione.

Ho and Gao [57] hanno realizzato un composto di paraffina (n-ottadecano) e nano-particelle di ossido di alluminio (Al_2O_3) e studiato sperimentalmente gli effetti ottenuti sulla viscosità dinamica e la conducibilità termica del PCM, confrontandole con quelle della paraffina pura. Sebbene, gli autori abbiano osservato un aumento della conducibilità e della viscosità, essi hanno registrato un significativo peggioramento dello scambio termico per convezione naturale.

Wu et al. [58] hanno condotto alcuni test sperimentali con un composto di paraffina e nano-particelle di rame, studiando i processi di fusione e solidificazione del materiale. Essi hanno osservato un aumento della conducibilità del 14% per la fase solida e del 18% per la fase liquida con una percentuale in peso di rame del 2%. Inoltre, hanno riscontrato che già con l'1% in peso di nano-particelle aggiunte, i processi di fusione e solidificazione del composto si riducevano rispettivamente del 33 e del 32%.

Arasu and Mujumdar [59] hanno condotto un'analisi numerica relativa al processo di fusione di una cera paraffinica con aggiunta di nano-particelle di allumina, mostrando che l'aumento della concentrazione volumetrica di nano-particelle aumentava significativamente la velocità di fusione della paraffina, migliorando le performance del sistema.

Lin e Al-Kayiem [60] hanno realizzato alcuni composti rame-PCM per sistemi di accumulo termico in applicazioni solari, disperdendo nano-particelle di rame da 20 nm in una cera paraffinica. Le proprietà termiche, principalmente, la conduttività termica, la degradazione termica e la stabilità chimica sono state caratterizzate sperimentalmente. I risultati hanno mostrato che la dispersione delle nano-particelle non solo migliorava la conducibilità termica, ma migliorava anche la stabilità, riducendo l'effetto del sottoraffreddamento tipico della paraffina durante la fase di scarica. Nel dettaglio, la conducibilità termica dei nano-compositi rame – PCM risultava aumentata del 14,0%, 23,9%, 42,5% e 46,3% rispettivamente per quantità di nano-particelle aggiunte pari a 0,5%, 1,0%, 1,5% e 2,0% in peso.

Mahdi and Nsofor [61] hanno studiato numericamente gli effetti dell'aggiunta di nano-particelle di allumina sulla solidificazione di un PCM per un'applicazione di accumulo termico con scambiatore di calore a tubo triplex. I risultati mostrano che la dispersione di nano-particelle di allumina con concentrazioni volumetriche del 3–8% comportava un risparmio di tempo totale compreso tra l'8% e il 20%. I risultati riportano anche che la presenza di nano-particelle non mostrava molta differenza nelle prime fasi del processo di solidificazione, ma con il passare del tempo e/o con l'aumento della frazione di volume, aumentava il tasso di solidificazione.

Myers et al. [62] hanno testato la dispersione di 2% in volume di nano-particelle di ossido rameico in tre sali di nitrato: nitrato di sodio (NaNO_3), nitrato di potassio (KNO_3) e l'eutettico $\text{KNO}_3 - \text{NaNO}_3$. Le proprietà dei sali arricchiti con nano-particelle tra cui densità, conducibilità termica e diffusività termica sono state misurate e confrontate con quelle dei sali puri. I risultati non hanno mostrato alcun degrado chimico durante il ciclo termico e sono stati osservati miglioramenti significativi nelle prestazioni termiche dei sali nano-potenziati rispetto ai sali puri.

Mettawee e Assassa [63] hanno studiato l'effetto della polvere di alluminio sull'incremento della conducibilità termica di una cera di paraffina contenuta in un collettore solare compatto. I risultati sperimentali hanno mostrato una riduzione del 60% circa del tempo di ricarica aggiungendo la polvere di alluminio nella cera rispetto al caso della paraffina pura.

Motahar et al. [64] hanno studiato sperimentalmente la conducibilità termica e la viscosità di un composto n-octadecane e nano-particelle di biossido di titanio (TiO_2). Essi hanno osservato il miglioramento ottimale della conducibilità termica per il 3% in peso di nano-particelle nella fase solida.

Zeng et al. [65] hanno studiato gli effetti dell'aggiunta di nano-fili di rame sulle proprietà termiche di un PCM organico (tetradecanolo). La conducibilità termica del composto risultava aumentare in modo costante all'aumentare della quantità di particelle. Nel dettaglio, con l'11,9 vol% di nano-fili di rame gli autori hanno registrato una conducibilità pari a 2,86 W/m/K, quasi nove volte superiore a quella del PCM puro, pari a 0,32 W/m/K.

In uno studio simile, *Zeng et al.* [66], hanno considerato un composto costituito da 1-Tetradecanolo e nano-fili di argento, considerati essere un ottimo metodo per il miglioramento della conducibilità termica dei PCM organici.

Jegadheeswaran e Pohekar [67] hanno studiato il potenziamento delle prestazioni di un'unità di accumulo a fascio tubiero con particelle di rame ad alta conducibilità. I risultati dell'analisi hanno mostrato una riduzione del tempo di scarica di circa il 28% aggiungendo particelle per 0,1 di frazione di volume e circa l'85% con frazione volume di 0,6. I risultati hanno anche rivelato un aumento dell'efficienza exergetica dell'unità del 12% con una frazione di volume pari allo 0,1 e del 40% con una frazione di volume pari allo 0,4. Risultati simili sono stati ottenuti per la fase di carica in un altro studio correlato [68].

3.1.2 Utilizzo di nano-fibre di carbonio

Le particelle e le nano-strutture metalliche possiedono densità relativamente elevate e questo di solito porta al loro posizionamento sul fondo dei contenitori, facendo aumentare notevolmente il peso del sistema di accumulo; inoltre, alcune particelle di metallo sono incompatibili con alcuni tipi di PCM [69]. Pertanto, molti ricercatori hanno considerato l'utilizzo di valide alternative, tra cui additivi ad alta conducibilità e bassa densità. Tra questi, le fibre di carbonio, le quali grazie a densità molto inferiori rispetto a quelle delle particelle metalliche e conducibilità termiche confrontabili a quelle di alluminio e rame, sono, certamente, una valida alternativa per migliorare le prestazioni termiche dei sistemi di accumulo con PCM [70]. Queste, inoltre, hanno un elevato potenziale di resistenza alla corrosione e agli attacchi chimici [69].

Fukai et al. [69] hanno dimostrato come l'aggiunta di fibre di carbonio ad alta conducibilità termica a un PCM di paraffina possano effettivamente migliorare le performance termiche generali del sistema di accumulo. Per la specifica applicazione, essi hanno utilizzato fibre orientate in modo casuale e a forma di pennello, come riportato in Figura 13. Gli autori hanno osservato che l'aggiunta delle fibre di carbonio miglioravano effettivamente la conducibilità del composto e che tale aumento era maggiore nel caso di fibre orientate a pennello.

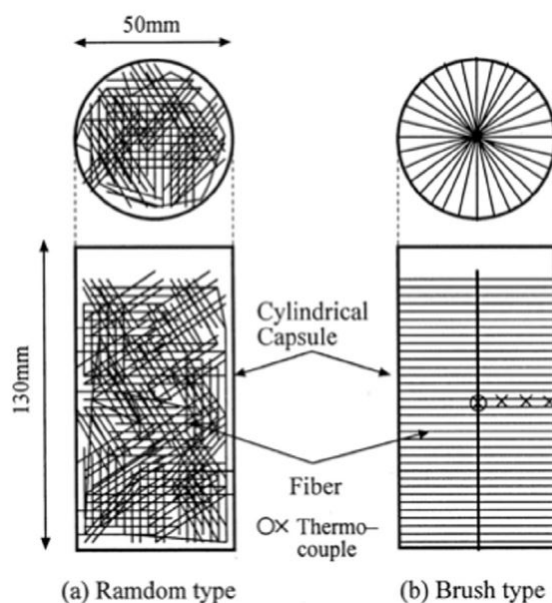


Figura 13. Sistema proposto da Fukai et al. [14]: a sinistra, fibre di carbonio con dispersione casuale; a destra, fibre di carbonio con posizionamento a pettine

In un altro lavoro, *Fukai et al.* [71] hanno osservato che le performance termiche dei compositi di fibra di carbonio e un n-ottadecano come PCM erano significativamente migliorate all'aumentare della frazione di volume e del diametro delle fibre aggiunte. Tuttavia, essi hanno constatato che al di sopra di un certo diametro critico delle fibre, a causa di un aumento di resistenza delle stesse, non si riscontravano ulteriori aumenti della conducibilità del composto.

Ancora in un altro lavoro [72], gli stessi autori, hanno confermato che l'aggiunta di fibre di carbonio posizionate a forma di pettine comportavano un notevole miglioramento dello scambio termico durante le fasi di carica e scarica del PCM, anche per basse frazioni di volume di fibre.

Hamada et al. [73] hanno confrontato gli effetti dovuti all'aggiunta di trucioli di fibra di carbonio e di spazzole di carbone come additivi sulla velocità di trasferimento del calore di alcuni PCM. Essi hanno osservato che la velocità complessiva di trasferimento del calore per i trucioli era inferiore a quella delle spazzole di carbone a causa della maggior resistenza termica offerta da questi.

Frusteri et al. [74] hanno disperso in modo casuale fibre di carbonio di diversa lunghezza in un PCM inorganico per aumentarne la conducibilità termica, osservando che il composto era caratterizzato effettivamente da una maggiore diffusione del calore rispetto al caso in assenza di fibre di carbonio. È stato, inoltre, riscontrato che all'aumentare della quantità di fibre, fino ad un massimo del 10% in peso, vi era un corrispettivo aumento della conducibilità termica del sistema. Successivamente, gli stessi autori, hanno eseguito uno studio numerico e riportato risultati simili [75].

Karaipekli et al. [76] hanno riscontrato una diretta proporzionalità tra l'aumento della quantità di fibre di carbonio e l'incremento della conducibilità termica di un acido stearico utilizzato come PCM.

Hamada et al. [77] hanno condotto attività sperimentali su composti di fibre di carbonio con dispersione a pettine e un n-ottadecano per applicazioni di accumulo termico in un sistema a fascio tubiero. Essi hanno osservato un buon miglioramento della risposta termica del sistema e che tale aumento di performance migliorava con l'aumento del diametro delle fibre, fino a raggiungere un diametro ottimale oltre il quale la ramificazione delle fibre vicino ai tubi sviluppava una regione a bassa densità di fibre e quindi a bassa conducibilità.

Nakaso et al. [78] hanno studiato le performance termiche di un composto di acido palmitico e fibre di carbonio. Gli autori hanno osservato che all'aumentare della quantità di fibre, il punto di fusione e la capacità termica del composto subivano un abbassamento e la conducibilità termica risultava, invece, aumentata.

Sanusi et al. [79] hanno studiato le prestazioni termiche di un composto formato da nano-fibre di grafite e paraffina durante il processo di solidificazione. Gli autori hanno osservato che l'impregnazione di nano-fibre di grafite in materiali a cambiamento di fase a base di paraffina era un metodo efficace per ridurre il tempo di solidificazione e migliorare l'accumulo di energia termica.

Elgafy e Lafdi [80] hanno realizzato un nano-composto preparato aggiungendo nano-fibre di carbonio di diametro medio pari 100 nm e lunghezza media di 20 μm ad una cera paraffinica, utilizzando la tecnica di miscelazione e fusione a taglio. Dallo studio è emerso che la conducibilità termica del nano-composto aumentava quasi linearmente all'aumentare della frazione in massa della nano-fibra, portando ad alti tassi di solidificazione del PCM. Inoltre, gli autori hanno osservato che anche con una frazione di massa dell'1% di fibra di carbonio, il tempo di solidificazione poteva essere ridotto di circa il 23% e che si poteva ottenere un tasso di solidificazione più elevato con fibre trattate in superficie rispetto al caso con fibre non trattate.

Weinstein et al. [81] hanno utilizzato nano-fibre di grafite con diametro variabile tra 4-10 nm e lunghezza pari a 1 μm per migliorare le performance di accumulo di una paraffina. Sono stati studiati tre tipi di fibre di grafite, a spina di pesce, a nastro e a piastrina (Figura 14), con livelli di carico di 0,25, 0,5, 1 e 5% in peso. Gli autori hanno osservato che all'aumentare del carico di grafite, la risposta termica migliorava, e che i risultati erano fortemente dipendenti dalla struttura delle nano-fibre, riscontrando le migliori performance per nano-fibre a forma di spina di pesce.

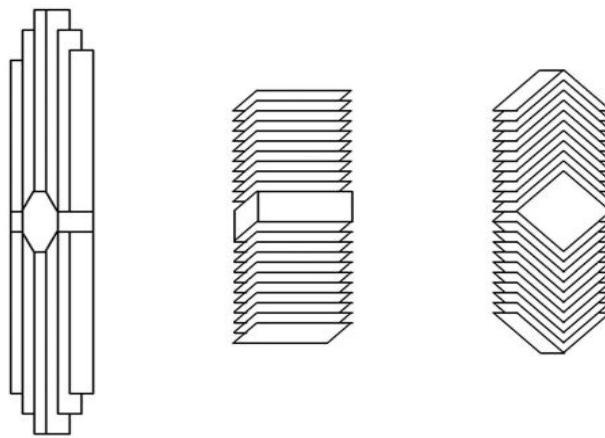


Figura 14. Nano-fibre di grafite proposte da Weinstein et al. [26]. Da sinistra, a nastro, piastrine e a spina di pesce

Sanusi et al. [82] hanno studiato sperimentalmente l'effetto dell'aggiunta di grafene sulle prestazioni di accumulo e sul tempo di solidificazione di un n-tricosano usato come PCM incorporato tra due serie di alette in alluminio, riscontrando notevoli miglioramenti delle performance del sistema.

3.1.3 Utilizzo di nano-tubi di carbonio

I nano-tubi di carbonio rappresentano un'ulteriore applicazione molto interessante al fine di incrementare le performance termiche dei sistemi di accumulo con PCM, essendo dotati in genere di conducibilità termiche fino a 1950 W/m/K [83]. Tipicamente di forma cilindrica, essi si dividono in nano-tubi a parete singola e nano-tubi con pareti multiple, come mostrato in Figura 15.

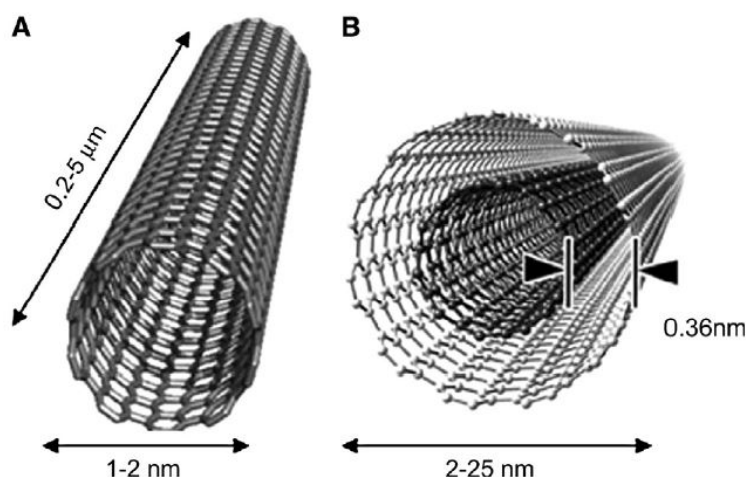


Figura 15. Tipici nano-tubi di carbonio: A) a parete singola; B) a parete multipla [84]

Zeng *et al.* [85] hanno utilizzato dei nano-tubi di carbonio a parete multipla per la preparazione di composti di PCM mediante la tecnica della polimerizzazione in situ. I nano-tubi utilizzati, di diametro esterno variabile tra 10-30 nm e lunghezza compresa tra 5-15 mm, sono stati dispersi in 1-tetradecanolo, come PCM con frazioni di massa variabile tra 0,5-5%. Gli autori hanno osservato che l'introduzione dei nano-tubi non influiva notevolmente sul calore di fusione, ma riduceva la temperatura di fusione di circa 2°C e aumentava la conducibilità termica fino al 30% rispetto ai campioni puri.

Shaikh *et al.* [86] hanno studiato l'effetto della dispersione di nano-tubi di carbonio a parete singola, parete multipla e di nano-fibre di carbonio, con diametri nominali pari rispettivamente a 1, 10 e 100 nm, in una cera di paraffina utilizzata come PCM. Gli autori hanno analizzato l'immissione di cinque diverse frazioni di volume (0,1, 0,2, 0,4, 0,7 e 1%) per ciascun tipo di nano-materiale, osservando un miglioramento massimo di circa il 13% del calore latente per il campione composto da cera e nano-tubi a parete singola, per effetto della maggiore densità molecolare di questo elemento e il suo ampio rapporto superficie-volume.

Wang *et al.* [87] hanno studiato sperimentalmente le proprietà termo-fisiche di quattro nano-composti costituiti da una cera di paraffina e nano-tubi di carbonio a parete multipla (con frazioni di massa pari a 0,2, 0,5, 1 e 2%) di diametro medio, lunghezza media e superficie specifica, rispettivamente pari a 30 nm, 50 mm e 60 m²/g, osservando un miglioramento della conducibilità termica massima di circa il 35% allo stato solido e del 45% allo stato liquido.

Li *et al.* [88] hanno preparato e studiato un nano-composto costituito da acido stearico e nano-tubi di carbonio a parete multipla con un diametro medio di 25 nm, realizzando quattro campioni con frazioni di volume pari a 0,1, 0,5, 1 e 5%. I risultati riportati hanno mostrato che, sebbene l'aggiunta dei nano-tubi migliorasse la conducibilità termica del sistema, indeboliva il trasferimento di calore per convezione naturale. A causa degli effetti combinati, la velocità di trasferimento del calore risultava ridotta di circa il 50% durante il processo di carica, mentre risultava migliorata di circa il 91% durante la fase di scarica per il composto costituito da 5% in volume di nano-tubi.

3.2 Considerazioni alla fase II e attività future

Dalle applicazioni appena viste, è chiaro che il potenziale di incremento delle performance di scambio termico dei sistemi di accumulo con PCM e nano-additivi è molto alto, a meno delle problematiche connesse a ciascun tipo di nano-additivo. Dalla trattazione, infatti, emergono l'importanza di scegliere opportunamente il materiale di accumulo e i materiali utilizzati come additivi, tenendo conto delle incompatibilità che sussistono tra alcuni materiali, al fine di non dar luogo a reazioni chimiche indesiderate o contribuire alla formazione di

acidi e/o ossidi che potrebbero compromettere la funzionalità e la sicurezza degli impianti. Inoltre, è emerso che in fase di progettazione, bisogna stimare in modo opportuno la frazione di massa e/o volume degli additivi, considerando che l'aggiunta di questi sottrae spazio al PCM, e può condurre ad una riduzione della capacità di accumulo del sistema e, a volte, ad un significativo peggioramento dello scambio termico per convezione naturale.

L'attività svolta è stata necessaria al fine di poter condurre nel corso nella seconda annualità alla scelta di opportuni materiali da utilizzare come additivi per l'incremento delle performance di scambio termico del del prototipo da laboratorio di accumulo del freddo, composto da un serbatoio in plexiglass e PCM, in dotazione del laboratorio LPSAT del CR ENEA Portici. L'attività del secondo anno prevedrà, infatti, lo svolgimento di un'analisi sperimentale in laboratorio volta alla valutazione delle performance di scambio termico del sistema di accumulo del freddo considerato, da integrare in un impianto per il condizionamento estivo di una tipica utenza residenziale italiana. Tale attività permetterà anche di definire i valori nominali dei parametri di impianto (temperature, portate, ecc.) e le caratteristiche dell'impianto sperimentale relative al caso base da utilizzare come guida per l'attività di ottimizzazione prevista per il terzo anno, e consentirà la validazione sperimentale del modello non stazionario che sarà sviluppato per la simulazione numerica del comportamento termo-fluidodinamico del suddetto sistema di accumulo del freddo.

4 Conclusioni

Nel presente rapporto tecnico sono riportate le attività svolte e i risultati ottenuti durante il primo anno del Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 nell'ambito della Ricerca di Sistema Elettrico per quanto riguarda l'identificazione della soluzione tecnica da utilizzare per incrementare le performance di scambio termico del prototipo di sistema di accumulo del freddo con PCM realizzato presso il laboratorio LPSAT del CR Enea Portici. Tale attività è stata focalizzata sullo studio e l'analisi delle tecniche maggiormente utilizzate per incrementare le performance di scambio termico dei sistemi di accumulo a calore latente, al fine di identificare tra queste la tecnica più opportuna per migliorare le prestazioni del prototipo di sistema di accumulo del freddo costituito da un serbatoio in plexiglass e PCM, realizzato presso il laboratorio LPSAT del CR ENEA Portici, a servizio di un'utenza residenziale.

Il lavoro è stato articolato in due macro-fasi, finalizzate allo studio delle tecniche di incremento delle performance di scambio termico, e delle principali applicazioni che vedono l'utilizzo di nano-additivi.

Le attività della prima fase, riportate al capitolo 2, hanno permesso di identificare, tra le varie tecniche di incremento dello scambio termico analizzate, quella più idonea alla specifica applicazione, ovvero quella che prevede l'utilizzo di nano-additivi per incrementare la conducibilità termica del PCM.

Le attività della seconda fase, riportate al capitolo 3, hanno, invece, riguardato lo studio delle principali applicazioni che vedono l'utilizzo di PCM e nano-additivi. Tale attività si è resa necessaria al fine di poter condurre, nel corso della seconda annualità, all'identificazione e alla selezione di uno o più materiali da utilizzare come additivi nel corso delle prove sperimentali previste nell'ambito della linea WP4 LA 4.23, al fine di ottenere un incremento delle performance di scambio termico del sistema di accumulo del freddo caratterizzato dal serbatoio in plexiglass contenente PCM, in dotazione del laboratorio LPSAT del CR ENEA Portici.

5 Riferimenti bibliografici

- [1] Y.B. Tao, Y.L. He. A review of phase change material and performance enhancement method for latent heat storage system. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 93 (2018), pp. 245–259.
- [2] Z. Liu, Y. Yao, H. Wu. Numerical modeling for solid-liquid phase change phenomena in porous media: shell-and-tube type latent heat thermal energy storage. *Applied Energy*, 112 (2013), pp. 1222–1232.
- [3] X. Xiao, P. Zhang, M. Li. Effective thermal conductivity of open-cell metal foams impregnated with pure paraffin for latent heat storage. *International Journal of Thermal Sciences*, 81 (2014), pp. 94–105.
- [4] C. Wang, T. Lin, N. Li, H. Zheng. Heat transfer enhancement of phase change composite material: copper foam/paraffin. *Renewable Energy*, 96 (2016), pp. 960–965.
- [5] Y.B. Tao, Y. You, Y.L. He. Lattice Boltzmann simulation on phase change heat transfer in metal foams/paraffin composite phase change material. *Applied Thermal Engineering*, 93 (2016), pp. 476–485.
- [6] Y. Zhao, C.Y. Zhao, Z.G. Xu, H.J. Xu. Modeling metal foam enhanced phase change heat transfer in thermal energy storage by using phase field method. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 99 (2016), pp. 170–181.
- [7] W. Liang, G. Zhang, H. Sun, P. Chen, Z. Zhu, A. Li. Graphene–nickel/n-carboxylic acids composites as form-stable phase change materials for thermal energy storage. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 132 (2015), pp. 425–430.
- [8] Z. Wang, Z. Zhang, L. Jia, L. Yang. Paraffin and paraffin/aluminum foam composite phase change material heat storage experimental study based on thermal management of Li-ion battery. *Applied Thermal Engineering*, 78 (2015), pp. 428–436.
- [9] A. Sari, A. Karaipekli. Thermal conductivity and latent heat thermal energy storage characteristics of paraffin/expanded graphite composite as phase change material. *Applied Thermal Engineering*, 27 (2007), pp. 1271–1277.
- [10] Y. Zhong, Q. Guo, S. Li, J. Shi, L. Liu. Heat transfer enhancement of paraffin wax using graphite foam for thermal energy storage. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94 (2010), pp. 1011–1014.
- [11] L. Xia, P. Zhang. Thermal property measurement and heat transfer analysis of acetamide and acetamide/expanded graphite composite phase change material for solar heat storage. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95 (2011), pp. 2246–2254.
- [12] X. Wang, Q. Guo, Y. Zhong, X. Wei, Y. Liu. Heat transfer enhancement of neopentyl glycol using compressed expanded natural graphite for thermal energy storage. *Renewable Energy*, 51 (2013), pp. 241–246.
- [13] A. Karaipekli, A. Sari. Capric–myristic acid/expanded perlite composite as formstable phase change material for latent heat thermal energy storage. *Renewable Energy*, 33 (2008), pp. 2599–2605.
- [14] X. Li, H. Wei, X. Lin, X. Xie. Preparation of stearic acid/modified expanded vermiculite composite phase change material with simultaneously enhanced thermal conductivity and latent heat. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 155 (2016), pp. 9–13.
- [15] J.F. Wang, H.Q. Xie, Z. Xin, Y. Li, L.F. Chen. Enhancing thermal conductivity of palmitic acid based phase change materials with carbon nanotubes as fillers. *Solar Energy*, 84 (2010), pp. 339–344.
- [16] P. Ji, H. Sun, Y. Zhong, W. Feng. Improvement of the thermal conductivity of a phase change material by the functionalized carbon nanotubes. *Chemical Engineering Science*, 81 (2012), pp. 140–145.
- [17] T.P. Teng, C.M. Cheng, C.P. Cheng. Performance assessment of heat storage by phase change materials containing MWCNTs and graphite. *Applied Thermal Engineering*, 50 (2013), pp. 637–644.
- [18] T.X. Li, J.H. Lee, R.Z. Wang, Y.T. Kang. Enhancement of heat transfer for thermal energy storage application using stearic acid nanocomposite with multi-walled carbon nanotubes. *Energy*, 55 (2013), pp. 752–761.

- [19] S. Kim, L.T. Drzal. High latent heat storage and high thermal conductive phase change materials using exfoliated graphite nanoplatelets. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93 (2009), pp. 136–142.
- [20] M. Li. A nano-graphite/paraffin phase change material with high thermal conductivity. *Applied Energy*, 106 (2013), pp. 25–30.
- [21] C. Yang, M.E. Navarro, B. Zhao, G. Leng, G. Xu, L. Wang, Y. Jin, Y. Ding. Thermal conductivity enhancement of recycled high density polyethylene as a storage media for latent heat thermal energy storage. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 152 (2016).
- [22] M. Mehrali, S.T. Latibari, M. Mehrali, T.M.I. Mahlia, E. Sageghinezhad, H. Metselaar. Prep. of nitrogen-doped graphene/palmitic acid shape stabilized composite pcm with remarkable thermal properties for thermal energy storage. *Applied Energy*, 135 (2014).
- [23] T.D. Dao, H.M. Jeong. Novel stearic acid/graphene core-shell composite microcapsule as a phase change material exhibiting high shape stability and performance. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 137 (2015), pp. 227–234.
- [24] A. Babapoor, G. Karimi G. Thermal properties measurement and heat storage analysis of paraffin nanoparticles composites phase change material: comparison and optimization. *Applied Thermal Engineering*, 90 (2015), pp. 945–951.
- [25] P.D. Jr, T.E. Alam, R. Kamal, D.Y. Goswami, E. Stefanakos. Nitrate salts doped with CuO nanoparticles for thermal energy storage with improved heat transfer. *Applied Energy*, 165 (2016), pp. 225–233.
- [26] R.K. Sharma, P. Ganesan, V.V. Tyagi, H.S.C. Metselaar, S.C. Sandaran. Thermal properties and heat storage analysis of palmitic acid-TiO₂ composite as nano-enhanced organic phase change material (NEOPCM). *Applied Thermal Engineering*, 99 (2016), pp. 1254–62.
- [27] S. Lohrasbi, M. Sheikholeslami, D.D. Gangji. Discharging process expedition of NEPCM in fin-assisted latent heat thermal energy storage system. *Journal of Molecular Liquids*, 221 (2016), pp. 833–841.
- [28] Y.B. Tao, C.H. Lin, Y.L. He. Preparation and thermal properties characterization of carbonate salt/carbon nanomaterial composite phase change material. *Energy Conversion and Management*, 87 (2015), pp. 103–110.
- [29] A.A. Al-Abidi, S. Mat, K. Sopian, M.Y. Sulaiman. Internal and external fin heat transfer enhancement technique for latent heat thermal energy storage in triplex tube heat exchangers. *Applied Thermal Engineering*, 53 (2013), pp. 147–156.
- [30] R.E. Murray, D. Groulx. Experimental study of the phase change and energy characteristics inside a cylindrical latent heat energy storage system: part 1 consecutive charging and discharging. *Renewable Energy*, 62 (2014), pp. 571–581.
- [31] Y.B. Tao, Y.L. He. Effects of natural convection on latent heat storage performance of salt in a horizontal concentric tube. *Applied Energy*, 143 (2015), pp. 38–46.
- [32] M.J. Hosseini, A.A. Ranjbar, M. Rahimi, R. Bahrampoury. Experimental and numerical evaluation of longitudinally finned latent heat thermal storage systems. *Energy & Buildings*, 99 (2015), pp. 263–272.
- [33] J. Shon, H. Kim, K. Lee. Improved heat storage rate for an automobile coolant waste heat recovery system using phase-change material in a fin-tube heat exchanger. *Applied Energy*, 113 (2014), pp. 680–689.
- [34] D. Zhao, G. Tan. Numerical analysis of a shell-and-tube latent heat storage unit with fins for air-conditioning application. *Applied Energy*, 138 (2015), pp. 381–392.
- [35] C. Zauner, F. Hengstberger, M. Etzel, D. Lager, R. Hofmann, H. Walter. Experimental characterization and simulation of a fin-tube latent heat storage using high density polyethylene as PCM. *Applied Energy*, 179 (2016), pp. 237–246.
- [36] M. Kabbara, D. Groulx, A. Joseph. Experimental investigations of a latent heat energy storage unit using finned tubes. *Applied Thermal Engineering*, 101 (2016), pp. 601–611.

- [37] Y.B. Tao, Y.L. He, Z.G. Qu. Numerical study on performance of molten salt phase change thermal energy storage system with enhanced tubes. *Solar Energy*, 86 (2012), pp. 1155–1163.
- [38] A. Sari, C. Alkan, C. Bilgin. Micro/nano encapsulation of some paraffin eutectic mixtures with poly (methyl methacrylate) shell: preparation, characterization and latent heat thermal energy storage properties. *Applied Energy*, 136 (2014), pp. 217–227.
- [39] A. Sari, C. Alkan, D.K. Doguscu, A. Bicer. Micro/nano-encapsulated n-heptadecane with polystyrene shell for latent heat thermal energy storage. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 126 (2014), pp. 42–50.
- [40] A. Sari, C. Alkan, A. Bicer, A. Altuntas, C. Bilgin. Micro/nano encapsulated n-nonadecane with poly (methyl methacrylate) shell for thermal energy storage. *Energy Conversion and Management*, 86 (2014), pp. 614–621.
- [41] A. Sari, C. Alkan, A. Altuntas. Preparation, characterization and latent heat thermal energy storage properties of micro-nanoencapsulated fatty acids by polystyrene shell. *Applied Thermal Engineering*, 73 (2014), pp. 1160–1168.
- [42] A.F. Regin, S.C. Solanki, J.S. Saini. An analysis of a packed bed latent heat thermal energy storage system using PCM capsules: numerical investigation. *Renewable Energy*, 34 (2009), pp. 1765–1773.
- [43] Y. Zheng, W. Zhao, J.C. Sabol, K. Tuzla, S. Neti, A. Oztekin, J.C. Chen. Encapsulated phase change materials for energy storage-characterization by calorimetry. *Solar Energy*, 87 (2013), pp. 117–126.
- [44] Y. Zheng, J.L. Barton, K. Tuzla, J.C. Chen, S. Neti, A. Oztekin, W.Z. Misiolek. Experimental and computational study of thermal energy storage with encapsulated NaNO₃ for high temperature applications. *Solar Energy*, 115 (2015), pp. 180–194.
- [45] H. Michels, R.P. Paal. Cascaded latent heat storage for parabolic trough solar power plants. *Solar Energy*, 81 (2007), pp. 829–837.
- [46] M. Fang, G. Chen. Effects of different multiple PCMs on the performance of a latent thermal energy storage system. *Applied Thermal Engineering*, 27 (2007), pp. 994–1000.
- [47] R.V. Seeniraj, N.L. Narasimhan. Performance enhancement of a solar dynamic LHTS module having both fins and multiple PCMs. *Solar Energy*, 82 (2008), pp. 535–542.
- [48] H. Shabgard, C.W. Robak, T.L. Bergman, A. Faghri. Heat transfer and exergy analysis of cascaded latent heat storage with gravity-assisted heat pipes for concentrating solar power applications. *Solar Energy*, 86 (2012), pp. 816–830.
- [49] Y. Tian, C.Y. Zhao. Thermal and exergetic analysis of metal foam-enhanced cascaded thermal energy storage (MF-CTES). *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 58 (2013), pp. 86–96.
- [50] G. Li. Energy and exergy performance assessments for latent heat thermal energy storage systems. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2015, pp. 926–954.
- [51] Y.B. Tao, V.P. Carey. Effects of PCM thermophysical properties on thermal storage performance of a shell-and-tube latent heat storage unit. *Applied Energy*, 179 (2016), pp. 203–210.
- [52] T. Kousksou, F. Strub, J.C. Lasvignottes, A. Jamil, J.P. Bedecarrats. Second law analysis of latent thermal storage for solar system. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91 (2007), pp. 1275–1281.
- [53] A. Erek, I. Dincer. An approach to entropy analysis of a latent heat storage module. *International Journal of Thermal Sciences*, 47 (2008), pp. 1077–1085.
- [54] A. Koca, H.F. Oztop, T. Koyun, Y. Varol. Energy and exergy analysis of a latent heat storage system with phase change material for a solar collector. *Renewable Energy*, 33 (2008), pp. 567–574.
- [55] E. Guelpa, A. Sciacovelli, V. Verda. Entropy generation analysis for the design improvement of a latent heat storage system. *Energy*, 53 (2013), pp. 128–138.
- [56] J. Khodadadi, S. Hosseinzadeh. Nanoparticle-enhanced phase change materials (NEPCM) with great potential for improved thermal energy storage. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 34 (2007), pp. 534–543.

- [57] C.J. Ho, J. Gao. Preparation and thermophysical properties of nanoparticle-in paraffin emulsion as phase change material. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 36 (2009), pp. 467–470.
- [58] S. Wu, H. Wang, S. Xiao, D. Zhu. An investigation of melting/freezing characteristics of nanoparticle-enhanced phase change materials. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 110 (2011), pp. 1127–1131.
- [59] A.V. Arasu, A.S. Mujumdar. Numerical study on melting of paraffin wax with Al₂O₃ in a square enclosure, *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 39 (2012), pp. 8–16.
- [60] S.C. Lin. H.H. Al-Kayiem. Evaluation of copper nanoparticles–Paraffin wax compositions for solar thermal energy storage. *Solar Energy*, 132 (2016), pp. 267–278.
- [61] J.M. Mahdi, E.C. Nsofor. Solidification of a PCM with nanoparticles in triplex tube thermal energy storage system. *Applied Thermal Engineering*, 108 (2016), pp. 596–604.
- [62] P.D. Myers, T.E. Alam, R. Kamal, D. Goswami, E. Stefanakos. Nitrate salts doped with CuO nanoparticles for thermal energy storage with improved heat transfer. *Applied Energy*, 165 (2016), pp. 225–233.
- [63] E.B.S. Mettawee, G.M.R. Assassa. Thermal conductivity enhancement in a latent heat storage system. *Solar Energy*, 81 (2007), pp. 839–845.
- [64] S. Motahar, N. Nikkam, A.A. Alemrajabi, R. Khodabandeh, M.S. Toprak, M. Muhammed. Experimental investigation on thermal and rheological properties of noctadecane with dispersed TiO₂ nanoparticles *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 59.
- [65] J.L. Zeng, F.R. Zhu, S.B. Yu, L. Zhu, Z. Cao, L.X. Sun, et al. Effects of copper nanowires on the properties of an organic phase change material. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 105 (2012), pp. 174–178.
- [66] J.L. Zeng, Z. Cao, D.W. Yang, L.X. Sun, L. Zhang. Thermal conductivity enhancement of Ag nanowires on an organic phase change material. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 101 (2010), pp. 385–389.
- [67] S. Jegadheeswaran, S.D. Pohekar. Exergy analysis of particle dispersed latent heat thermal storage system for solar water heaters. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 2 (2010), pp. 1–17.
- [68] S. Jegadheeswaran, S.D. Pohekar, T. Kousksou. Performance enhancement of solar latent heat thermal storage system with particle dispersion - an exergy approach. *CLEAN – Soil, Air, Water*, 39 (2011), pp. 964–971.
- [69] J. Fukai, M. Kanou, Y. Kodama, O. Miyatake. Thermal conductivity enhancement of energy storage media using carbon fibers. *Energy Conversion and Management*, 41 (2000), pp. 1543–1556.
- [70] D. Heim. Two solution methods of heat transfer with phase change within whole building dynamic simulation, in: 9th International IBPSA Conference, Montréal, Canada, 2005.
- [71] J. Fukai, Y. Hamada, Y. Morozumi, O. Miyatake. Effect of carbon-fiber brushes on conductive heat transfer in phase change materials. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 45 (2002), pp. 4781–4792.
- [72] J. Fukai, Y. Hamada, Y. Morozumi, O. Miyatake. Improvement of thermal characteristics of latent heat thermal energy storage units using carbon-fiber brushes: experiments and modeling. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 46 (2003), pp. 4513–45.
- [73] Y. Hamada, W. Ohtsu, J. Fukai. Thermal response in thermal energy storage material around heat transfer tubes: effect of additives on heat transfer rates. *Solar Energy*, 75 (2003), pp. 317–328.
- [74] F. Frusteri, V. Leonardi, S. Vasta, G. Restuccia. Thermal conductivity measurement of a PCM based storage system containing carbon fibers. *Applied Thermal Engineering*, 25 (2005), pp. 1623–1633.
- [75] F. Frusteri, V. Leonardi, G. Maggio. Numerical approach to describe the phase change of an inorganic PCM containing carbon fibres. *Applied Thermal Engineering*, 26 (2006), pp. 1883–1892.

- [76] A. Karaipekli, A. Sari, K. Kaygusuz. Thermal conductivity improvement of stearic acid using expanded graphite and carbon fiber for energy storage applications. *Renewable Energy*, 32 (2007), pp. 2201–2210.
- [77] Y. Hamada, W. Otsu, J. Fukai, Y. Morozumi, O. Miyatake O. Anisotropic heat transfer in composites based on high-thermal conductive carbon fibers. *Energy*, 30 (2005), pp. 221–233.
- [78] J. Wang, H. Xie, Z. Xin, Y. Li, C. Yin. Investigation on thermal properties of heat storage composites containing carbon fibers. *Journal of Applied Physics*, 110 (2011).
- [79] O. Sanusi, R. Warzoha, A.S. Fleischer. Energy storage and solidification of paraffin phase change material embedded with graphite nanofibers. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 54 (2011), pp. 4429–4436.
- [80] A. Elgafy, K. Lafdi. Effect of carbon nanofiber additives on thermal behavior of phase change materials. *Carbon*, 43 (2005), pp. 3067–3074.
- [81] R.D. Weinstein, T.C. Kopec, A.S. Fleischer, E. D’Addio, C.A. Bessel. The experimental exploration of embedding phase change materials with graphite nanofibers for the thermal management of electronics. *Journal of Heat Transfer*, 130 (2008).
- [82] O. Sanusi, R. Warzoha, A.S. Fleischer. Energy storage and solidification of paraffin phase change material embedded with graphite nanofibers. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 54 (2011), pp. 4429–4436.
- [83] R.M. Reilly. Carbon nanotubes: potential benefits and risks of nanotechnology in nuclear medicine. *Journal of Nuclear Medicine*, 48 (2007), pp. 1039–1042.
- [84] J.M. Mahdi, S. Lohrasbi, E.C. Nsofor. Hybrid heat transfer enhancement for latent-heat thermal energy storage systems: A review. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 137 (2019), pp. 630–649.
- [85] J. Zeng, Y. Liu, Z. Cao, J. Zhang, Z. Zhang, L. Sun, et al. Thermal conductivity enhancement of MWNTs on the PANI/tetradecanol form-stable PCM. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 91 (2007), pp. 443–446.
- [86] S. Shaikh, K. Lafdi, K. Hallinan. Carbon nanoadditives to enhance latent energy storage of phase change materials. *Journal of Applied Physics*, 103 (2008).
- [87] J. Wang, H. Xie, Z. Xin. Thermal properties of paraffin based composites containing multi-walled carbon nanotubes. *Thermochimica Acta*, 488 (2009), pp. 39–42.
- [88] T. Li, J.-H. Lee, R. Wang, Y.T. Kang. Enhancement of heat transfer for thermal energy storage application using stearic acid nanocomposite with multiwalled carbon nanotubes. *Energy*, 55 (2013) 752–761.

6 Indice delle figure

Figura 1. Schema delle tecniche di incremento delle performance di scambio termico nei sistemi a calore latente [1]	6
Figura 2. A sinistra: schiuma metallica in rame; a destra: composto di PCM e schiuma in rame [1].....	7
Figura 3. Alcune tipiche combinazioni mezzo poroso-PCM. Estratto da [1]	7
Figura 4. In alto: a sinistra, composto con nano-tubi di carbonio a parete multipla; a destra, composto con nano-tubi di carbonio a parete singola; in basso: a sinistra, composto con grafene; a destra: composto con fibre di carbonio [28]	8
Figura 5. Alcune tipiche combinazioni di nano-particelle e PCM. <i>MWCNT</i> e <i>SWCNT</i> indicano, rispettivamente, i nano-tubi di carbonio a parete singola e multipla. Estratto da [1]	8
Figura 6. A sinistra, sistema con alette assiali; a destra, sistema con alette radiali [1]	9
Figura 7. Alcune applicazioni con PCM e alette metalliche. Estratto da [1].....	9
Figura 8. Esempio di sistema con PCM incapsulato [1]	10
Figura 9. Alcune configurazioni dei sistemi con PCM incapsulato. Estratto da [1]	11
Figura 10. Esempio di sistema con PCM multipli [1]	12
Figura 11. Alcune applicazioni con PCM multipli. Estratto da [1]	12
Figura 12. Sistema proposto da Fukai et al. [14]: a sinistra, fibre di carbonio con dispersione casuale; a destra, fibre di carbonio con posizionamento a pettine	17
Figura 13. Nano-fibre di grafite proposte da Weinstein et al. [26]. Da sinistra, a nastro, piastrine e a spina di pesce	18
Figura 14. Tipici nano-tubi di carbonio: A) a parete singola; B) a parete multipla [84]	19