



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



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO



Ricerca di Sistema elettrico

Selezione della tecnica di micro-incapsulamento del PCM e di opportuni additivi da utilizzare per incrementare le performance di accumulo termico di un serbatoio ad acqua e PCM per l'accumulo del freddo

Martina Caliano, Luigi Mongibello

SELEZIONE DELLA TECNICA DI MICRO-INCAPSULAMENTO DEL PCM E DI OPPORTUNI ADDITIVI DA UTILIZZARE PER INCREMENTARE LE PERFORMANCE DI ACCUMULO TERMICO DI UN SERBATOIO AD ACQUA E PCM PER L'ACCUMULO DEL FREDDO

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 MICRO-INCAPSULAMENTO DEI PCM.....	5
2.2 METODI FISICI DI MICRO-INCAPSULAMENTO	7
2.2.1 Estrusione centrifuga	8
2.2.2 Ugello vibrazionale	8
2.2.3 Essiccazione a spruzzo.....	8
2.2.4 Evaporazione del solvente.....	9
2.3 METODI CHIMICO-FISICI DI MICRO-INCAPSULAMENTO	9
2.3.1 Coacervazione.....	10
2.3.2 Metodo sol-gel	10
2.4 METODI CHIMICI DI MICRO-INCAPSULAMENTO	11
2.4.1 Polimerizzazione interfacciale.....	11
2.4.2 Polimerizzazione in sospensione	11
2.4.3 Polimerizzazione in emulsione	12
2.5 TECNICHE PIÙ DIFFUSE.....	12
3 ATTIVITÀ SVOLTE NELLA II FASE	14
3.1 CRITERI DI SCELTA.....	14
3.2 APPLICAZIONI CON PCM MICRO-INCAPSULATO	15
4 CONSIDERAZIONI FINALI E ATTIVITÀ FUTURE	20
5 CONCLUSIONI	22
6 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	23
7 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 la selezione della tecnica di micro-incapsulamento del PCM e di opportuni additivi da utilizzare per incrementare le performance di accumulo termico di un serbatoio ad acqua e PCM per l'accumulo del freddo. Tale attività si pone a valle delle attività svolte nel corso del precedente Piano Triennale di Realizzazione 2015-2017 della Ricerca di Sistema Elettrico, in cui sono state analizzate numericamente e sperimentalmente le performance del sistema di accumulo del freddo per applicazioni residenziali, composto da acqua e PCM macro-incapsulato in bottiglie di alluminio, in dotazione del laboratorio LPSAT del CR ENEA Portici. Le analisi condotte su tale sistema, sebbene abbiano mostrato grandi potenzialità di accumulo, hanno altresì evidenziato la possibilità e la necessità di incrementare ulteriormente le performance termiche del sistema. I risultati ottenuti, infatti, hanno mostrato che, a parità di PCM impiegato per le prove, le performance del sistema aumentavano al diminuire delle dimensioni delle bottiglie contenenti PCM. Alla luce di ciò, al fine di migliorare le performance termiche del sistema, si è deciso di procedere testando sperimentalmente la tecnica del micro-incapsulamento dei PCM.

L'attività di questa prima annualità è stata indispensabile al fine di studiare ed identificare le tecniche di micro-incapsulamento più opportune nell'ambito dei materiali a cambiamento di fase, da poter testare sperimentalmente nelle prossime annualità previste. Il rapporto tecnico, infatti, mostra una panoramica delle tecniche di micro-incapsulamento dei PCM più diffuse e i relativi vantaggi e svantaggi; riporta una rassegna dei materiali plastici maggiormente utilizzati per la realizzazione dei gusci delle micro-capsule; infine, mostra alcune delle applicazioni più rappresentative che vedono l'utilizzo dei materiali a cambiamento di fase micro-incapsulati.

Dall'analisi svolta è emerso che, sebbene tale tecnica comporti in generale un miglioramento delle performance dei sistemi di accumulo in cui le micro-capsule di PCM sono utilizzate, alcune limitazioni, insite prevalentemente nei bassi valori della conducibilità termica di queste, possono compromettere la funzionalità di alcune applicazioni, conducendo, a volte, addirittura ad un peggioramento delle performance del sistema. Alla luce di ciò, sono state, quindi, studiate anche le principali applicazioni che vedono l'utilizzo di PCM micro-incapsulato con aggiunta di additivi, sia di tipo metallico, che a bassa densità.

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 peculiarità del micro-incapsulamento e per ciascuna tecnica individuata sono riportati i principali vantaggi, svantaggi e campi di applicazione. Al capitolo 3, sono riportati e discussi alcuni criteri di scelta dei materiali e presentate le principali applicazioni in presenza e assenza di additivi. Infine, il capitolo 4 riporta alcune considerazioni sull'analisi svolta e una breve panoramica dell'attività prevista per la prossima annualità, e il capitolo 5, le principali conclusioni.

1 Descrizione delle attività svolte

Di seguito sono descritte nel dettaglio le attività svolte nell'ambito della linea di attività relativa alla selezione della tecnica di micro-incapsulamento del PCM e di opportuni additivi da utilizzare per incrementare le performance di accumulo termico di un serbatoio ad acqua e PCM per l'accumulo del freddo. Nel dettaglio, tale attività è stata suddivisa in due macro fasi.

- *Prima fase:* studio delle tecniche di micro-incapsulamento dei PCM. Tale fase ha permesso di identificare, tra le varie tecniche di micro-incapsulamento presenti, quelle utilizzate nello specifico settore dei materiali a cambiamento di fase. Per ciascuna di queste, quindi, sono state analizzate le principali caratteristiche e sono stati evidenziati vantaggi e svantaggi.
- *Seconda fase:* studio delle principali applicazioni con PCM micro-incapsulato e additivi per migliorare lo scambio termico. In tale fase, sono state studiate e valutate le applicazioni di accumulo basate sull'utilizzo di PCM micro-incapsulato e additivi per il miglioramento dello scambio termico nel PCM. Inoltre, sono stati definiti alcuni criteri fondamentali per la scelta della specifica applicazione. Tale attività si è resa necessaria al fine di identificare e selezionare, anche in termini di dimensione, forma e tipo di materiali contenitori, una o più tecniche di micro-incapsulamento del PCM da utilizzare 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 da un serbatoio ad acqua e PCM macro-incapsulato, in dotazione del laboratorio LPSAT del CR ENEA Portici.

2 Attività svolte nella I fase

Nella prima fase delle attività sono state studiate le principali tecniche di micro-incapsulamento, focalizzando l'attenzione su quelle utilizzate nell'ambito dei materiali a cambiamento di fase per le applicazioni di accumulo termico. Di seguito, è prima riportata una panoramica sulla tecnica del micro-incapsulamento dei PCM, poi sono descritte le principali tecniche utilizzate per la realizzazione di tale pratica.

2.1 Micro-incapsulamento dei PCM

L'incapsulamento dei materiali a cambiamento di fase trova larga diffusione nelle applicazioni in serbatoi ad acqua per effetto del beneficio apportato in termini di incremento delle performance di scambio termico dell'intero sistema di accumulo. È ben noto, infatti, che molti tipi di PCM, sebbene presentino molteplici vantaggi [1], che ne hanno determinato una larga diffusione negli ultimi decenni, presentano il limite di avere una bassa conducibilità termica, che può indurre all'impossibilità da parte del sistema di accumulo di riuscire ad esercitare il controllo desiderato e mantenere, quindi, la temperatura ad un valore costante [2]. In tale contesto, l'obiettivo principale dell'incapsulamento dei PCM è quello di incrementare la superficie di scambio termico tra PCM e fluido, e conseguentemente le performance termiche dell'intero sistema. Tale pratica può essere generalmente suddivisa in macro e micro-incapsulamento, la cui definizione dipende dalle dimensioni dei contenitori e delle capsule contenenti il materiale a cambiamento di fase. Sebbene entrambe le pratiche apportino il benefico incremento della superficie di scambio termico, il macro-incapsulamento presenta mediamente performance ridotte rispetto al micro-incapsulamento. Uno dei principali limiti, evidenziati sperimentalmente, del macro-incapsulamento consiste nella difficoltà di scambio termico durante il passaggio di fase. Quando la temperatura dell'acqua che lambisce i contenitori di PCM raggiunge la

temperatura di passaggio di fase del PCM, la parte di materiale a contatto con le pareti del contenitore inizia a solidificare, creando uno strato di materiale solido a bassa conducibilità che ostacola lo scambio termico con le parti più centrali del PCM. Le ridotte dimensioni delle capsule, tipiche del micro-incapsulamento, rendono tale problematica quasi del tutto trascurabile, determinando un ulteriore incremento delle performance di scambio termico del sistema [3].

Il micro-incapsulamento è un processo che prevede il rivestimento di singole particelle di PCM mediante un film continuo di materiale, di vario tipo, per produrre capsule di dimensioni variabili tra un micrometro e un millimetro, dette micro-capsule [4]. Un materiale a cambiamento di fase micro-incapsulato si compone, quindi, di due parti: il PCM vero e proprio, localizzato nella parte centrale della micro-capsula, e un guscio polimerico o di materiale inorganico utilizzato come contenitore, come riportato in Figura 1.

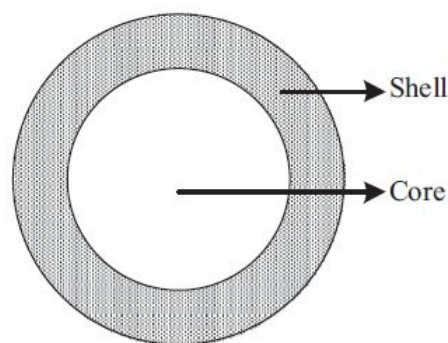


Figura 1. Esempio di micro-capsula con core in PCM e guscio [5]

Le micro-capsule possono essere di forma regolare, come le sferiche, le tubolari, o le ovali, oppure possono essere realizzate, in base alle necessità, in forma irregolare. La morfologia delle micro-capsule dipende principalmente dal materiale costituente il nucleo e dal processo di deposizione del guscio. In generale, le micro-capsule possono essere di tipo mononucleare, polinucleare, a matrice o a layer multiplo. Le microcapsule mononucleari sono caratterizzate da un unico nucleo, mentre le capsule polinucleari hanno molti nuclei racchiusi all'interno dello stesso guscio. Nell'incapsulamento a matrice, il materiale del nucleo è distribuito omogeneamente nel materiale del guscio. Infine, nel multi-layer, le microcapsule mononucleari sono contenute all'interno di più gusci.

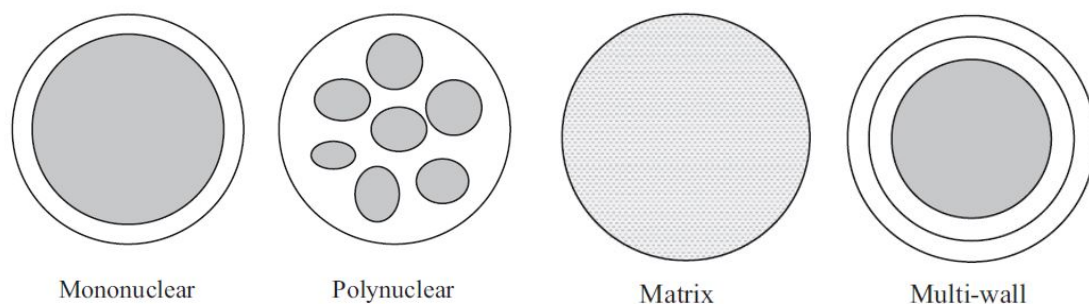


Figura 2. Morfologia tipica delle micro-capsule [5]

La forma dell'elemento contenitore, invece, può essere sferica, tubolare, cilindrica o rettangolare, come mostrato in Figura 3, e il materiale che lo compone può essere metallico o plastico. I materiali plastici sono mediamente più utilizzati, sebbene quelli metallici siano da preferire se le temperature in gioco sono elevate. La Tabella 1 mostra i materiali mediamente più utilizzati per la realizzazione dei gusci.

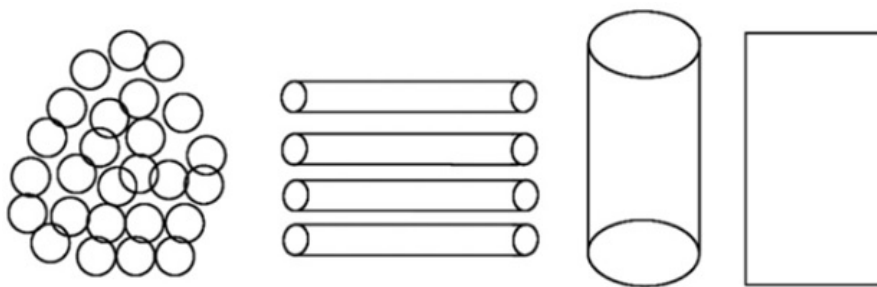


Figura 3. Tipologie di elementi contenitori [6]

Tabella 1. Caratteristiche dei materiali più utilizzati per la realizzazione dei gusci

Materiale	Densità kg/m ³	Calore specifico J/kg/°C	Conducibilità termica W/m/K	Temperatura di decomposizione °C	Temperatura di fusione °C
Formaldeide melaminica	1490	1670	0.42	–	–
Acetato di polivinile	1190	101.86	0.159	150	–
Polistirene	1050	1220	0.111	347	240
Polietilmetacrilato	1160	–	–	–	–
Poliuretano	1030	1700	0.14	–	200
Urea-formaldeide	1490	1675	0.433	–	–
Polimetilmetacrilato	1190	1470	0.21	–	210

Il range di temperatura di fusione/solidificazione dei PCM consentito per l'applicazione di tale tecnica è compreso tra -10 e 80°C [4], e la tecnica da utilizzare dipende strettamente dalle proprietà fisiche e chimiche del materiale di accumulo. In generale, i metodi di micro-incapsulamento più diffusi si suddividono in metodi fisici, chimico-fisici e chimici [4] [7], e non tutti sono applicabili al settore dei PCM. Pertanto, di seguito sono riportati e descritti i principali metodi di micro-incapsulamento adottati nell'ambito dei materiali a cambiamento di fase.

2.2 Metodi fisici di micro-incapsulamento

Nei metodi fisici, il guscio è applicato meccanicamente intorno al materiale da incapsulare. I metodi fisici adottabili per il micro-incapsulamento dei PCM e i relativi vantaggi e svantaggi sono riportati in Tabella 2.

Tabella 2. Metodi fisici di micro-incapsulamento dei PCM [5]

Tecnica	Vantaggi	Svantaggi
Estrusione centrifuga	• Adatto per materiali biologici	• Richiede alte temperature
Ugello vibrazionale	• Alto rendimento di produzione • Ampio range di dimensioni delle capsule	• Richiede alte temperature
Essiccazione a spruzzo	• Attrezzature e know-how ampiamente disponibili • Metodo versatile • Ampio range di dimensioni delle capsule	• Richiede alte temperature • Può creare agglomerati di particelle • Possibilità di zone non rivestite
Evaporazione del solvente	• Basso costo	• Sono presenti solo applicazioni da laboratorio

2.2.1 Estrusione centrifuga

Il metodo dell'estrusione centrifuga è stato sviluppato dal *Southwest Research Institute* (SwRI) [8]. In tale metodo, il PCM in fase liquida, posto in posizione centrale, scorre attraverso un tubo interno, mentre il materiale di rivestimento, immiscibile con il PCM, scorre attraverso un tubo anulare posto intorno al nucleo di PCM. L'intero dispositivo è fissato ad un albero rotante in modo tale che la testa ruoti attorno al suo asse verticale. Per effetto della rotazione e della vibrazione, il PCM e il materiale di rivestimento emergono dagli orifizi posti alle estremità dei tubi, rompendosi in piccole gocce sferiche per effetto delle forze di tensione superficiale. Le capsule vengono poi lasciate essiccare e solidificare per effetto del calore o di opportune reazioni chimiche. Le dimensioni delle capsule che è possibile ottenere con tale metodo vanno dai 150 ai 2000 μm [9] [10]. Sebbene tale pratica sia considerata praticabile anche nell'ambito dell'accumulo termico a PCM, sia del caldo che del freddo, ad oggi non vi è letteratura al riguardo [5].

2.2.2 Ugello vibrazionale

L'incapsulamento nucleo-guscio o la micro-granulazione (incapsulamento della matrice) vengono generalmente eseguiti utilizzando un flusso laminare attraverso un ugello e servendosi di una vibrazione aggiuntiva dell'ugello o del liquido, garantendo così la formazione di goccioline molto uniformi. Sebbene tale metodo non sia propriamente utilizzato per il micro-incapsulamento dei PCM, tecniche molto simili, prive di vibrazione, sono generalmente usate per lo scopo [11] [12] [13].

2.2.3 Essiccazione a spruzzo

L'essiccazione a spruzzo è un metodo di micro-incapsulamento commerciale a basso costo. Esso consiste nello spruzzare una miscela di PCM e materiale usato per la realizzazione del guscio all'interno di una camera riscaldata dove per effetto di una rapida evaporazione sono prodotte le micro-capsule. La Figura 4 riporta uno schema rappresentativo delle varie fasi del processo. L'essiccazione a spruzzo consiste in: (i) spruzzare la soluzione di alimentazione o l'emulsione in piccole goccioline per mezzo di un atomizzatore; (ii) mettere la

soluzione a contatto con il flusso di gas alla temperatura necessaria per la completa evaporazione del solvente; (iii) separare le particelle solide trasportate dalla fase gassosa mediante cicloni e/o filtri.

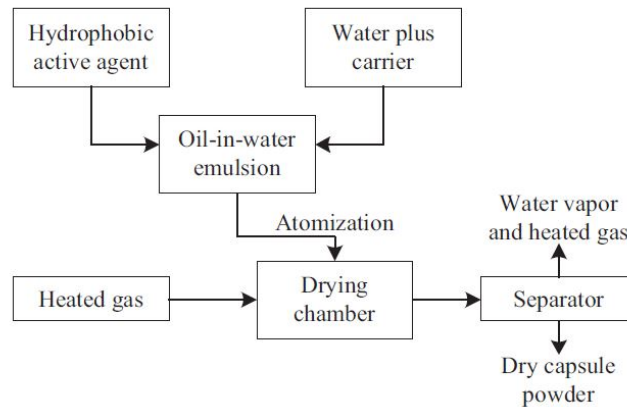


Figura 4. Fasi del processo di essiccazione a spruzzo [5]

Tale pratica sebbene possa essere utilizzata per produrre capsule di varie dimensioni, in funzione della dimensione dei fori dell'atomizzatore, ha gli svantaggi di poter creare agglomerati di particelle e che alcune parti di materiale non risultino rivestite. Sono pochi gli autori che hanno applicato tale metodo con successo nell'ambito del micro-incapsulamento dei PCM [14] [15] [16].

2.2.4 Evaporazione del solvente

La pratica dell'evaporazione del solvente viene eseguita in un *liquid manufacturing vehicle* (LMV), preparato mediante l'agitazione di due liquidi immiscibili. Il processo prevede la dissoluzione del rivestimento delle microcapsule (polimero) in un solvente volatile che è immiscibile con la fase del LMV. Il materiale da micro-incapsulare viene, quindi, disciolto o disperso nella soluzione polimerica di rivestimento. Mediante l'agitazione, la miscela composta dal materiale di rivestimento e dal PCM viene dispersa nella fase del LMV per ottenere microcapsule di dimensioni adeguate. L'agitazione del sistema continua fin quando il solvente non si divide nella fase acquosa e viene rimosso per evaporazione [17].

2.3 Metodi chimico-fisici di micro-incapsulamento

In questi metodi, l'incapsulamento avviene mediante un processo chimico-fisico, ovvero la gelificazione o la coacervazione, portando alla realizzazione di una particella solida e stabile. I metodi chimico-fisici adottabili per il micro-incapsulamento dei PCM e i relativi vantaggi e svantaggi sono riportati in Tabella 3.

Tabella 3. Metodi chimico-fisici di micro-incapsulamento dei PCM [5]

Tecnica	Vantaggi	Svantaggi
Coacervazione	• Metodo versatile • Consente un controllo efficiente delle dimensioni delle particelle	• Richiede l'aggiunta di un'aldeide come indurente • Difficilmente scalabile • Può creare agglomerati di particelle
Sol-gel	• Consente l'utilizzo di un involucro inorganico con conduttività termica elevata	• Ancora in fase di ricerca

2.3.1 Coacervazione

La coacervazione è un processo fisico di separazione di fase tipico delle dispersioni polimeriche che avviene in seguito all'aggiunta di un terzo componente o alla variazione di parametri fisici di una soluzione polimerica, per effetto dei quali si formano due fasi distinte, una ricca di polimero (coacervato) e l'altra costituita prevalentemente da solvente. Tale processo può essere semplice o complesso. Il primo è il risultato dell'interazione del polimero disciolto con una sostanza a basso peso molecolare, mentre il secondo si verifica attraverso l'interazione di due polimeri le cui macromolecole hanno cariche opposte. Nel settore dei PCM, il metodo più utilizzato è quello complesso, le cui fasi sono riportate in Figura 5 [9] [10]. Sono diversi gli autori che hanno utilizzato tale metodo, quali [18] [19] [20] [21].

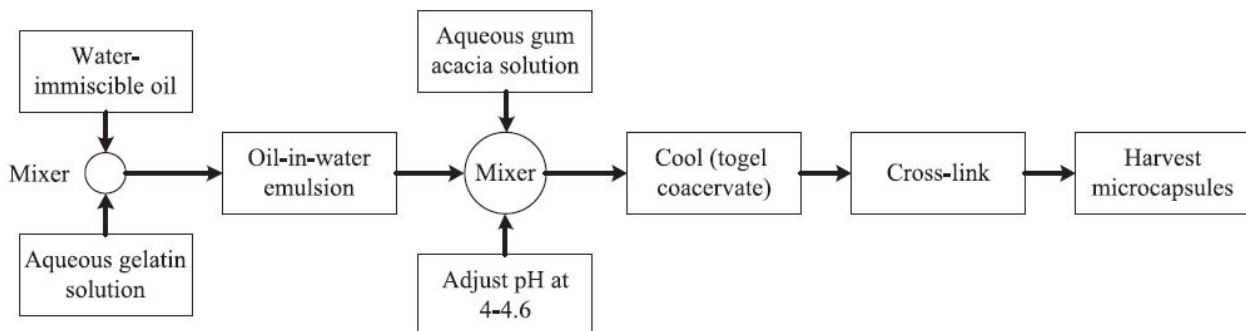


Figura 5. Fasi di un generico processo di coacervazione complessa [10]

2.3.2 Metodo sol-gel

Il processo sol-gel è dato dall'insieme delle reazioni di policondensazione di un precursore molecolare in una fase liquida per formare una soluzione colloidale (sol) che viene successivamente convertita in una rete di ossido (gel). La Figura 6 mostra uno schema del processo sol-gel.

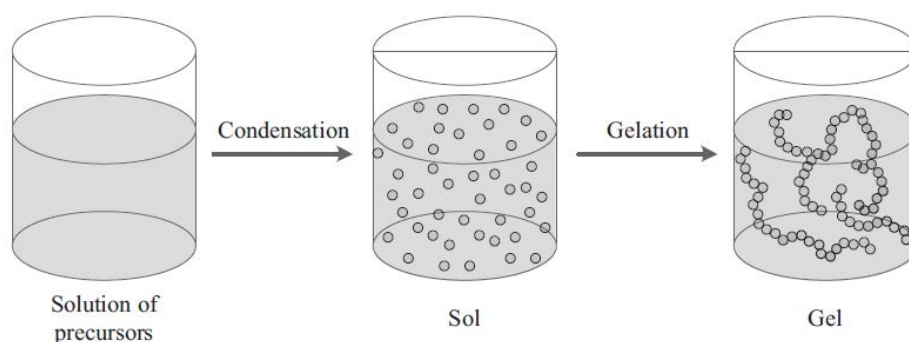


Figura 6. Schema di un processo sol-gel [22]

2.4 Metodi chimici di micro-incapsulamento

Sebbene esistano altri metodi, la tecnica chimica più utilizzata per il micro-incapsulamento dei PCM è la polimerizzazione, tra cui la polimerizzazione interfacciale, in sospensione e in emulsione [23].

2.4.1 Polimerizzazione interfacciale

La polimerizzazione interfacciale è utilizzata quando la reazione di polimerizzazione prevede la reazione di due monomeri X e Y ciascuno dei quali è in grado di reagire con l'altro ma non con sé stesso. In tale processo, i due monomeri sono sciolti in due diversi solventi tra loro non miscibili di cui uno generalmente è acqua. Poiché i due monomeri si trovano in mezzi diversi, la loro reazione può avvenire solo all'interfaccia in corrispondenza della quale i due monomeri possono venire a contatto: il polimero si forma, quindi, come film all'interfaccia. La Figura 7 mostra un diagramma rappresentativo delle fasi di tale tecnica.

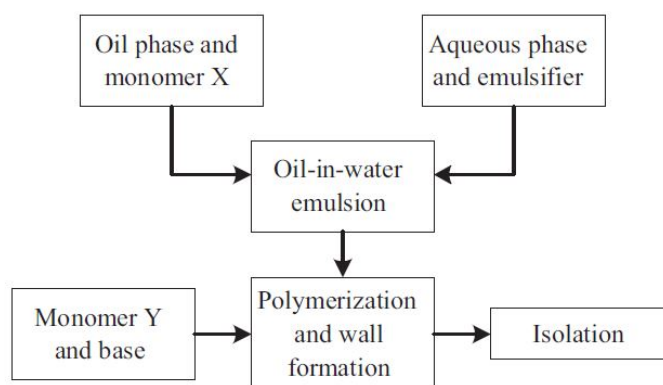


Figura 7. Fasi della polimerizzazione interfacciale [10]

2.4.2 Polimerizzazione in sospensione

Nella polimerizzazione in sospensione, il monomero viene disperso sotto forma di goccioline (di diametro 1-10 mm) in un liquido in cui non è miscibile (solitamente acqua) mediante agitazione meccanica. L'iniziatore è solubile nel monomero e non nella fase acquosa per cui si trova nelle goccioline e la polimerizzazione avviene all'interno di queste, ciascuna delle quali può essere considerata un singolo micro-reattore, ed il polimero alla fine si presenta in forma di piccole sferette. La Figura 8 mostra un esempio di microcapsule ottenute con tale tecnica.

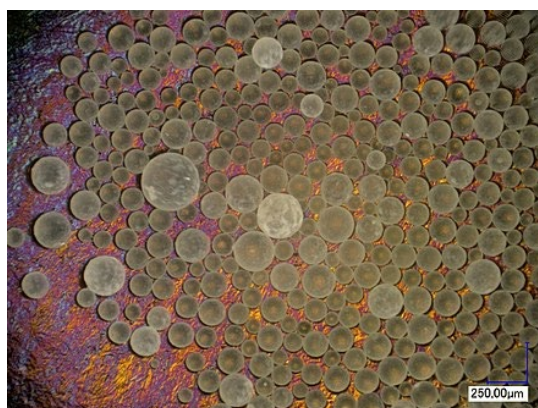


Figura 8. Microcapsule ottenute con la polimerizzazione in sospensione [24]

2.4.3 Polimerizzazione in emulsione

Il processo di polimerizzazione in emulsione, come quello in sospensione, è eterofasico. Tuttavia, le dimensioni delle goccioline sono nel caso dell'emulsione molto inferiori a quelle tipiche del processo in sospensione (da pochi nm a qualche micrometro). Anche in questo caso si usa in genere un mezzo acquoso in cui il monomero è poco solubile, tuttavia il meccanismo è assai diverso: il monomero, infatti, è prevalentemente contenuto in goccioline molto piccole (pochi micrometri) stabilizzate dalla presenza di un emulsionante, e una certa quantità di monomero è disciolta nel mezzo disperdente (solitamente acqua). In tale mezzo sono anche presenti (molto numerose) delle micelle formate da aggregati di molecole di emulsionante di pochi nm di diametro.

2.5 Tecniche più diffuse

Con riferimento alle tecniche descritte, sebbene tutte trovino applicazione nell'ambito dei materiali a cambiamento di fase, quelle mediamente più utilizzate sono l'essiccazione a spruzzo, la coacervazione, la sol-gel e i metodi basati sulla polimerizzazione. La Tabella 4 riporta alcune caratteristiche di tali pratiche. Nel dettaglio, la Tabella 4 riporta, per ogni metodo, i tipici range di dimensioni delle particelle che è possibile ottenere; la percentuale di incapsulamento che è possibile realizzare, ovvero la quantità di PCM, in termini di percentuale, che è possibile contenere all'interno della singola capsula; i tipici materiali utilizzati per la formazione del guscio/contenitore; e infine il tipo di PCM mediamente più utilizzato.

Tabella 4. Caratteristiche delle tecniche più utilizzate [5]

<i>Tecnica</i>	<i>Dimensioni particelle (μm)</i>	<i>Percentuale di incapsulamento (%)</i>	<i>Tipici materiali contenitori</i>	<i>Tipo di PCM</i>
Essiccazione a spruzzo	0.1 – 5000	38 – 63	LDPE/EVA Gelatina/gomma di acacia Titanio	Paraffine
Coacervazione	2 - 1200	6 – 68	Gelatina/gomma di acacia SF/CHI	Paraffine Acidi grassi
Sol-gel	0.2 - 20	30 – 87	Silicio	Paraffine
Polimerizzazione interfacciale	0.5 - 1000	15 – 88	Poliuretano Urea/formaldeide Melammina/formaldeide	Paraffine
Polimerizzazione in sospensione	2 - 4000	7 - 75	Polistirene PMMA MMA/St	Paraffine
Polimerizzazione in emulsione	0.05 - 5	14 - 67	Polistirene PMMA	Paraffine

3 Attività svolte nella II Fase

Al fine di poter identificare e selezionare le possibili applicazioni, in termini di dimensione, forma, tipo di materiale contenitore e tipo di tecnica di micro incapsulamento del PCM da poter utilizzare nel corso delle prove sperimentali previste al secondo anno di attività, nell'ambito della linea WP4 LA 4.23, nella fase II è stato necessario definire alcuni fondamentali criteri di scelta relativi alla morfologia delle capsule che è possibile realizzare, alla tipologia di materiali contenitori, e ad una serie di specifici fattori, descritti nel seguito. Successivamente, nella medesima fase, sono state analizzate alcune delle principali applicazioni che vedono l'utilizzo delle tecniche di micro-incapsulamento dei PCM sia in assenza che in presenza di additivi necessari ad incrementare la conducibilità termica del materiale di accumulo.

3.1 Criteri di scelta

La scelta del processo di micro-incapsulamento da applicare dipende dalla valutazione di una serie di fattori, quali:

- natura del materiale da incapsulare, ovvero lo stato fisico (solido o liquido), la sua solubilità in acqua, stabilità termica e pH;
- natura del mezzo di incapsulamento;
- struttura delle micro-particelle da ottenere, se microsfele, microcapsule mononucleo, multinucleo, ecc;
- motivazioni economiche, ovvero rapporto costo/beneficio, esistenza di brevetti, apparecchiature e/o tecnologia disponibile, ecc;
- motivazioni tecniche, nel caso dei sistemi di accumulo a PCM, il sistema dovrà garantire adeguate prestazioni energetiche.

Come già detto, le micro-capsule si compongono di due parti: il nucleo centrale composto da PCM liquido o solido e l'elemento contenitore, necessario a proteggere il nucleo interno dalle interazioni con l'ambiente esterno. Ai fini di un buon risultato, è necessario che sia garantita una certa compatibilità tra il materiale del nucleo e del contenitore; pertanto, sebbene la scelta dei materiali deve essere ben oculata, spesso si rende necessario effettuare un pretrattamento degli stessi. Definito il PCM da utilizzare, in base alla specifica applicazione da realizzare, per la scelta dell'elemento contenitore sarà necessario selezionare dei polimeri opportuni, in termini di proprietà chimico-fisiche e tossicologiche. Questi potranno essere di origine naturale o sintetica; inoltre potranno essere biodegradabili o non biodegradabili e dovranno possedere specifici requisiti, quali essere chimicamente inerti; non essere tossici; essere sterili; essere stabili da un punto di vista chimico-fisico; essere dotati di buona resistenza meccanica; non devono rilasciare residui. Nel caso di applicazioni di accumulo del freddo in serbatoio sarà necessario che il materiale contenitore non reagisca con l'acqua contenuta nel serbatoio, al fine di evitare la formazione di acidi che potrebbero essere corrosivi per i componenti di impianto. Inoltre, non dovendo fornire all'utente finale acqua calda sanitaria, non sarà necessario prestare attenzione all'eventuale rischio di tossicità del materiale, in quanto l'acqua raffreddata in serbatoio funge unicamente da fluido termovettore per l'impianto di raffrescamento.

Particolare attenzione deve essere posta, anche, alle dimensioni del materiale incapsulato, nonché alla percentuale di incapsulamento, al fine di garantire che durante il passaggio di fase, per effetto dell'aumento di volume del materiale di accumulo, non si verifichi un danneggiamento dell'elemento contenitore, determinando problemi di contaminazione dovuti alla fuoriuscita del PCM. La taglia delle micro-capsule gioca un ruolo fondamentale, in quanto al ridursi delle dimensioni si favoriscono i meccanismi di scambio termico

all'interno delle capsule stesse nonché la stabilità del materiale di accumulo [25]. La taglia delle micro-capsule dipende da quella del materiale che andrà a formare il nucleo. Per nuclei solidi, se le dimensioni del materiale di partenza non risultano idonee è necessario provvedere a ridurre la taglia tramite processi di micronizzazione. I materiali solidi da incapsulare devono essere anche finemente suddivisi. Nel caso di agglomerazione si dovrà intervenire tramite setacciatura o selezione delle migliori condizioni di conservazione (umidità, temperatura). Infine, definiti i materiali da utilizzare, dovrà essere definita la morfologia delle micro-capsule.

3.2 Applicazioni con PCM micro-incapsulato

Per la natura quasi isoterma del processo di accumulo e per i vantaggi offerti, le tecniche di micro-incapsulamento dei PCM hanno attirato negli anni grande attenzione e trovano applicazione in diversi settori. Nel dettaglio, i settori maggiormente interessati sono quello degli edifici, quello tessile e quello che vede l'utilizzo di miscele di PCM micro-incapsulato, acqua e uno o più additivi, generalmente usate nell'ambito dei sistemi di raffreddamento e riscaldamento ambiente, grazie all'elevate prestazioni di scambio e accumulo termico. La Tabella 5 mostra alcune tra le applicazioni più diffuse in questi tre settori [26]. Un ulteriore ambito di diffusione dei sistemi con PCM micro-incapsulato è quello relativo al controllo della temperatura dei dispositivi elettronici, in cui i componenti sono ben compattati e la maggior parte di questi sono fragili e sensibili. Pertanto, in tali dispositivi, le variazioni di volume, tipiche del passaggio di fase dei PCM, potrebbero compromettere la sicurezza dei componenti, limitando per questo l'applicabilità pratica dei PCM sfusi, e rendendo, spesso, necessario il micro-incapsulamento.

Tabella 5. Alcune tipiche applicazioni dei PCM micro-incapsulati

Campo di applicazione	Integrazione
Edifici	Miscele di cemento [27] [28]
	Malta cementizia [29] [30]
	Pannelli [31] [32] [33] [34]
	Intonaci [35] [36]
	lastre [37]
Tessile	Solette per scarpe [38]
	Indumenti per immersione [39]
	Pelletteria [40]
	Uniformi militari [41]
Miscele di PCM micro-incapsulato	Scambiatori di calore a micro-canali [42]
	Collettori solari [43] [44]
	Centrali termiche [45]
	Sistemi di riscaldamento e raffreddamento degli edifici [46]
	Sistemi di condizionamento dell'aria [47]

In generale, i PCM maggiormente utilizzati per applicazioni con micro-capsule sono le paraffine, in virtù delle ottime proprietà offerte. Esse, infatti, non sono soggette al fenomeno del sottoraffreddamento (fenomeno secondo il quale il PCM inizia a solidificare a temperature più basse rispetto alla sua temperatura di fusione/solidificazione), non sono tossiche e risultano economiche. Sono diverse, infatti, le applicazioni che vedono l'utilizzo di questo materiale per la formazione delle micro-capsule, tra cui [48] [49] [50]. Tuttavia,

sebbene tutti i PCM siano caratterizzati da bassi valori della conducibilità termica, le paraffine sono quelle maggiormente penalizzate [51] [52].

Inoltre, come mostrato nella precedente sezione del rapporto tecnico (vedi Tabella 1), anche la conducibilità termica dei materiali di incapsulamento di tipo plastico, è piuttosto limitata. Tale caratteristica può comportare un ulteriore peggioramento delle prestazioni di scambio termico dell'intero sistema, e pertanto la scelta del materiale contenitore dovrà essere svolta anche in considerazione di questo aspetto. È noto che i materiali inorganici siano caratterizzati da conducibilità termiche maggiori rispetto ai materiali organici. Pertanto, l'utilizzo di questi come materiali contenitori determina un miglioramento delle performance del sistema [26]. Sono vari gli autori che hanno studiato l'effetto sulla conducibilità di vari composti PCM/guscio. *Yu et al.* [53] hanno analizzato la conducibilità di micro-capsule composte da un n-ottadecano, utilizzato come PCM, micro-incapsulato in un guscio di carbonato di calcio ad elevata conducibilità, con diversi rapporti di n-ottadecano e carbonato di calcio. Essi hanno osservato che la conducibilità termica dell'n-ottadecano puro era pari a 0,153 W/m/K, mentre quella delle micro-capsule era di 1,264 W/m/K, ovvero 8,3 volte maggiore rispetto a quella del PCM puro. Inoltre, essi hanno osservato un aumento della conducibilità termica delle micro-capsule all'aumentare della quantità di carbonato di calcio.

Zhang et al. [54] hanno analizzato le prestazioni di un n-ottadecano, utilizzato come PCM, micro-incapsulato con il metodo sol-gel all'interno di un guscio di silice. Essi hanno osservato un aumento della conducibilità del PCM e che tale aumento era tanto maggiore quanto maggiore era la percentuale di silice utilizzata per la realizzazione del guscio. Nel dettaglio, per un rapporto di silice-n-ottadecano pari a 0,3 a 1, la conducibilità del composto era pari a 0,375 W/m/K, fino a raggiungere 0,621 W/m/ per un rapporto silice-n-ottadecano di 1 a 1.

Zhang et al. [55] hanno analizzato la conducibilità termica di micro-capsule costituite da un n-dodecano incapsulato in un guscio di zirconia, riscontrando un aumento della stessa di 6 volte rispetto a quella del PCM puro. Nel dettaglio, il PCM puro presentava una conducibilità pari a 0,16 W/m/K contro valori di 0,9 W/m/K delle micro-capsule. Inoltre gli stessi autori hanno osservato che l'aumento della conducibilità aveva effetti positivi sulla riduzione del fenomeno del sottoraffreddamento.

Alla luce di quanto visto, risulta indispensabile a volte, operare al fine di incrementare la conducibilità delle micro-capsule, soprattutto quando il materiale utilizzato per la formazione del guscio è di tipo organico. L'aggiunta di materiali in grado di incrementare la conducibilità termica delle micro-capsule favorisce, infatti, il trasferimento di calore nel PCM, facilitandone un'omogenea diffusione e determinando, quindi, migliori prestazioni del sistema. Tali applicazioni si suddividono in quelle in cui i materiali, generalmente nano additivi di tipo metallico, nano particelle di grafene e nano-fibre di carbonio, sono aggiunti direttamente al PCM all'interno delle micro-capsule, e quelle in cui tali materiali sono posti esternamente alle micro-capsule come ulteriore guscio o per andare a riempire i vuoti tra le micro-capsule stesse e aumentare, quindi, le superfici di scambio termico. L'aggiunta di nano-particelle ai PCM micro-incapsulati finalizzata all'incremento della conducibilità termica fu proposta per la prima volta da Zhang et al. [56]. Nonostante il beneficio, da molti lavori è emerso che tale pratica spesso comporta problemi di stabilità del materiale di accumulo e/o problemi di agglomerazione delle particelle [57] [58] [59]. Di seguito sono riportate alcune applicazioni rappresentative.

Jiang et al. [60] hanno utilizzato nano-fibre di allumina aggiunte direttamente all'interno di micro-capsule composte da paraffina e guscio di polimetilmetacrilato per incrementare la conducibilità termica del composto. Essi hanno osservato che all'aumentare della quantità di allumina, sebbene ci fosse un aumento della conducibilità termica, questo comportava una riduzione dell'entalpia del composto. Le attività

sperimentali hanno mostrato, infatti, che la quantità ottimale di allumina per la specifica applicazione era del 16 % in peso; quantità che non solo favoriva la conducibilità termica, ma comportava anche un aumento di stabilità delle micro-capsule.

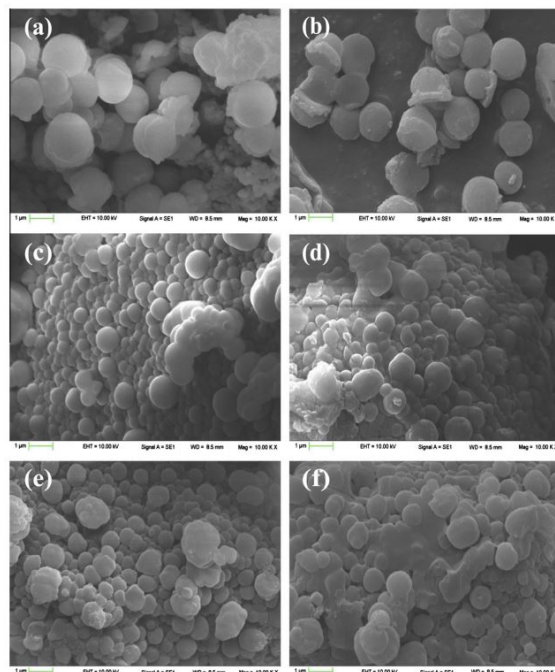


Figura 9. Immagini SEM delle microcapsule di paraffina modificate con diverse percentuali di nano- Al_2O_3 : (a) 0%, (b) 5%, (c) 16%, (d) 27%, (e) 33% e (f) 38 % [60]

Fu et al. [61] hanno realizzato delle micro-capsule composte da un n-tetradecano e guscio di polistirene, innestando un ulteriore guscio di silice all'esterno del guscio primario da utilizzare per applicazioni di accumulo del freddo, mediante dispersione delle micro-capsule in un fluido accessorio. Essi hanno osservato che la conducibilità termica del composto fluido con 1, 3 e 5% in peso di PCM micro-incapsulato con doppio strato era rispettivamente di 0,4341, 0,4128 e 0,4035 W/m/K, mentre la conducibilità termica del composto fluido con 5% in peso di PCM micro-incapsulato senza il guscio aggiuntivo di silice era pari a 0,3721 W/m/K, dimostrando la validità dell'applicazione del guscio secondario. La Figura 10 mostra le immagini dei composti sintetizzati: a sinistra, il composto senza doppio guscio; a destra quello con guscio secondario in silice, di dimensioni rispettivamente di circa 80 nm e 120 nm.

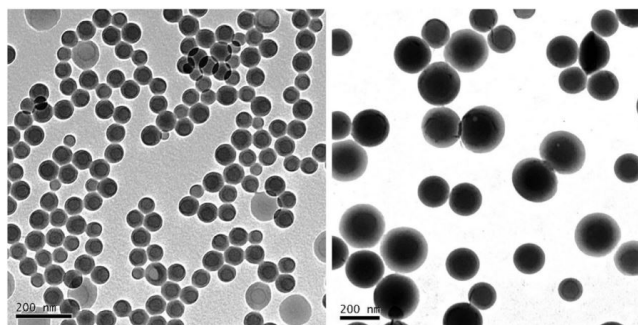


Figura 10. Micro-capsule di PCM con: a sinistra, singolo guscio; a destra, doppio guscio con secondario in silice [61]

Yang *et al.* [62] hanno aggiunto polveri di nitrato di silicio in micro-capsule composte da n-ottadecano e guscio in polimetilmetacrilato, al fine di migliorare le prestazioni termiche delle micro-capsule stesse. Essi hanno osservato che per 10 g di nitrato di silicio aggiunto, la conduttività termica delle micro-capsule aumentava fino a 0,363 W/m/K, ovvero del 56,8% rispetto a quella delle micro-capsule in assenza di additivo.

Paveren *et al.* [63] hanno studiato le performance termiche di micro-capsule di paraffina e guscio di poliuretano, con aggiunta di nano-piastrelle di grafene per applicazioni di accumulo termico in un dissipatore di calore. La Figura 11 mostra la composizione delle micro-capsule e il posizionamento delle particelle di grafene. Dalla figura si nota che, una volta ottenute le micro-capsule, con il metodo della polimerizzazione in situ, al fine di incrementare la conducibilità termica delle stesse e quindi dell'intero sistema, le particelle di grafene sono state omogeneamente disperse all'esterno delle capsule andando a colmare i vuoti creati tra le capsule stesse. Nel dettaglio, sono stati analizzati quattro casi, quello in assenza di grafene e con 0,5, 1 e 3% in peso di grafene.

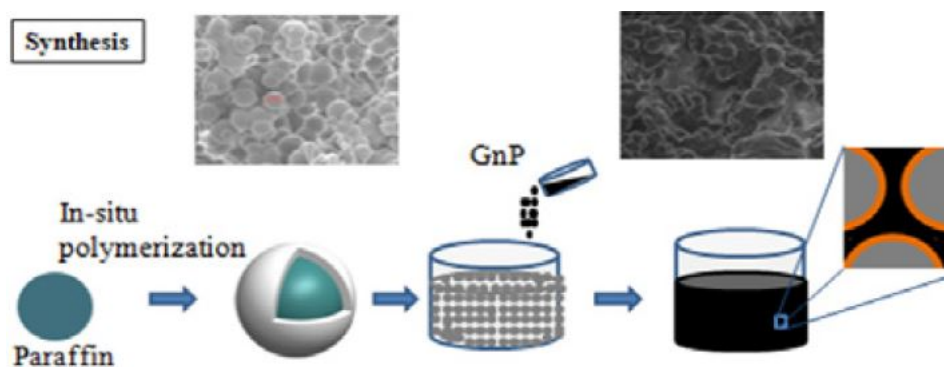


Figura 11. Sistema proposto da Paveren *et al.* [63]

Mediante l'utilizzo di tale pratica, gli autori hanno riscontrato un incremento della conducibilità termica del sistema da un minimo di 0,192 W/m/K, nel caso di assenza di particelle di grafene, fino a 0,379 W/m/K, nel caso di maggior quantità di particelle. La Figura 12 mostra chiaramente il meccanismo che si instaura per effetto dell'aggiunta della grafene: la presenza dei vuoti tra le micro-capsule determina un peggioramento del meccanismo di scambio termico, che risulta notevolmente migliorato e più uniforme nel caso di aggiunta della grafene.

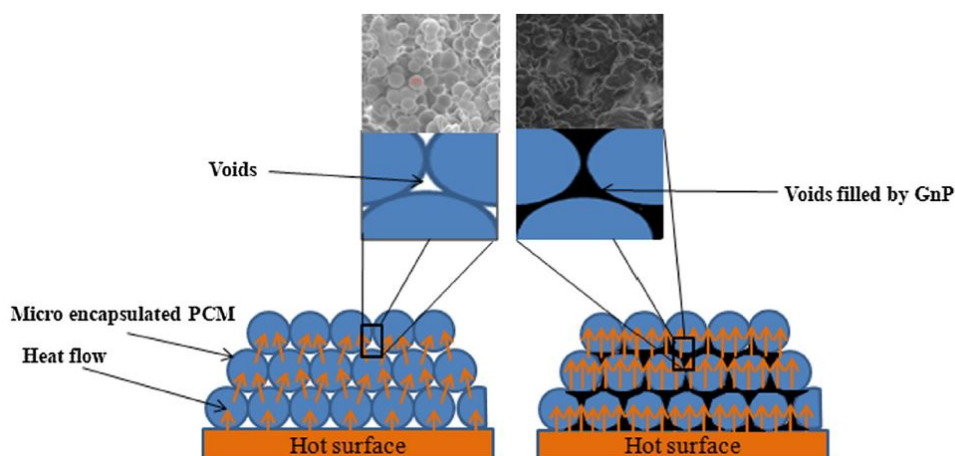


Figura 12. Rappresentazione schematica del meccanismo alla base della trasmissione del calore in caso di assenza e presenza di grafene [63]

Paveren et al. [64] in un altro lavoro, hanno proposto un sistema simile al precedente, andando ad analizzare le performance di micro-capsule dello stesso tipo, per la medesima applicazione, andando a percolare nei vuoti tra le micro-capsule, circa il 16% in volume di una lega metallica a basso punto di fusione, costituita da Bi (32%), Sn (59%), Zn (4%) e In (5%). Le performance del sistema sono state, inoltre, valutate in caso di assenza e presenza di alette metalliche. La Figura 13 mostra i sistemi analizzati: *ME PCM heat sink #1* si riferisce al sistema privo sia della lega metallica che delle alette; *ME PCM heat sink #2* si riferisce al sistema privo di lega metallica, ma dotato di alette; infine, *ME PCM/LMA heat sink #1* si riferisce al caso di presenza di sola lega metallica e assenza di alette.

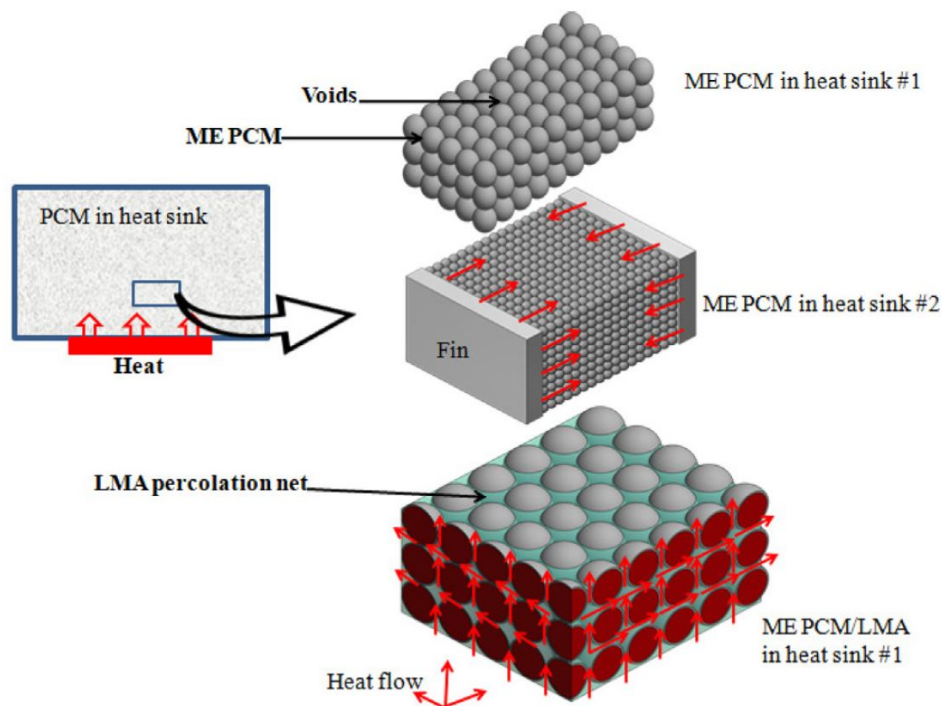


Figura 13. Schema dei sistemi proposti da *Paveren et al.* [64]

Come nel caso precedente, la Figura 14 mostra il meccanismo che si instaura per effetto dell'aggiunta della lega metallica.

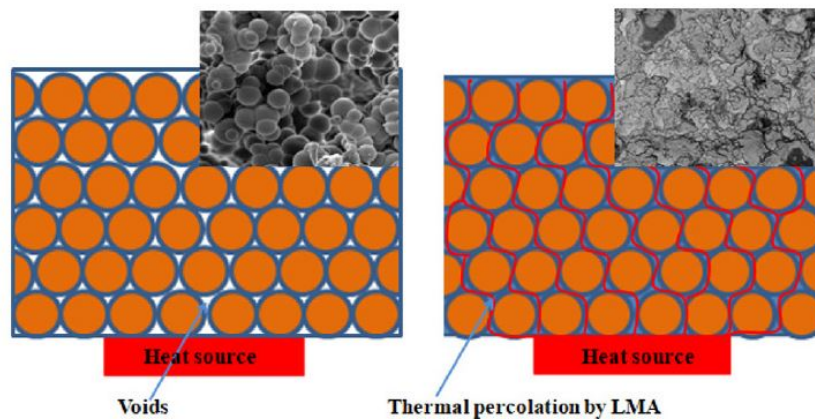


Figura 14. Rappresentazione schematica del meccanismo alla base della trasmissione del calore in caso di assenza e presenza della lega metallica [64]

Andando a confrontare le performance dei tre sistemi analizzati, gli autori hanno riscontrato che sebbene l'utilizzo delle alette comportava un miglioramento rispetto al caso base, l'uso della lega metallica determinava prestazioni ancora maggiori.

4 Considerazioni finali e attività future

L'analisi condotta, mirata allo studio delle tecniche di micro-incapsulamento dei PCM e delle principali applicazioni con PCM micro-incapsulato, ha mostrato che, sebbene il micro-incapsulamento dei PCM sia un metodo efficace per l'incremento delle performance dei sistemi di accumulo termico, grazie all'incremento delle superfici di scambio, in molte applicazioni è necessario operare al fine di incrementare ulteriormente tali prestazioni, mediante l'utilizzo di additivi per migliorare la conducibilità termica delle micro-capsule. In generale, affinché siano raggiunte le prestazioni richieste dalla specifica applicazione è necessario operare secondo opportuni criteri in termini di scelta dei materiali, sia del nucleo che del guscio, così come degli eventuali additivi. È fondamentale, non solo che i materiali utilizzati siano compatibili tra loro, ma che la loro combinazione determini effettivamente un miglioramento dello scambio termico del sistema. Come visto, alcuni materiali utilizzati per la formazione dei gusci, infatti, sono caratterizzati da basse conducibilità e pertanto può accadere che le micro-capsule presentino conducibilità addirittura più basse del PCM puro. Inoltre, l'aggiunta di additivi può determinare perdita di stabilità e formazione di agglomerati di materiale: mentre la prima problematica determina un più rapido deperimento del materiale, che di fatto potrà essere utilizzato per un numero inferiore di cicli, compromettendo, quindi, l'efficacia dell'intero sistema; la seconda comporta problemi connessi alla non omogenea dispersione degli additivi, che a sua volta potrebbe comportare una non uniforme trasmissione del calore all'interno o all'esterno delle micro-capsule, a seconda del posizionamento degli additivi stessi.

Pertanto, alla luce di quanto visto, risulta evidente come la scelta degli specifici materiali sia fondamentale per la resa della specifica applicazione, in quanto, come già detto, la scelta inopportuna degli stessi può comportare addirittura un annullamento dei benefici connessi all'utilizzo dell'accumulo termico.

L'attività svolta è stata necessaria al fine di poter condurre nel corso nella seconda annualità alla scelta opportuna dei materiali e delle configurazioni da utilizzare per la realizzazione del prototipo da laboratorio di accumulo del freddo, composto da un serbatoio ad acqua con PCM micro-incapsulato con opportuni

additivi, da integrare nell'impianto per il condizionamento estivo di una tipica utenza residenziale italiana, in dotazione del laboratorio LPSAT del CR ENEA Portici. Con riferimento alla specifica applicazione, rappresentativa di un'utenza residenziale dotata di un chiller elettrico a compressione di vapore ad alta efficienza, verrà svolta un'analisi sperimentale volta alla valutazione delle performance di scambio termico del sistema di accumulo del freddo considerato, anche a confronto con quelle del prototipo di sistema di accumulo del freddo caratterizzato da un serbatoio ad acqua e PCM macro-incapsulato, realizzato presso il laboratorio LPSAT del CR Enea Portici, nel corso del progetto RdS PAR 2015-2017 (progetto d.1 obiettivo b).

5 Conclusioni

Il presente rapporto tecnico riporta le attività svolte e i risultati ottenuti durante il primo anno della linea di attività del Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 nell'ambito della Ricerca di Sistema Elettrico relativa all'incremento delle performance di scambio termico di un sistema di accumulo del freddo ad acqua e PCM. Tale attività è stata focalizzata sullo studio e l'analisi delle tecniche di micro-incapsulamento dei PCM, finalizzate all'integrazione del PCM in classici serbatoi di accumulo commerciali ad acqua, con l'obiettivo di identificare e selezionare, anche in termini di dimensione, forma e tipo di materiali contenitori, la tecnica di micro-incapsulamento più idonea da poter utilizzare sperimentalmente, al fine di incrementare le performance di accumulo termico del PCM nel prototipo di sistema di accumulo del freddo realizzato presso il laboratorio LPSAT del CR ENEA Portici, attualmente caratterizzato dall'impiego di acqua e PCM macro-incapsulato come materiali di accumulo. È stata valutata, inoltre, la possibilità di aggiunta di additivi all'interno delle micro capsule di PCM, al fine di incrementare ulteriormente le performance di accumulo termico del sistema.

Il lavoro è stato articolato in due macro-fasi, finalizzate allo studio delle tecniche di micro-incapsulamento dei PCM, e delle principali applicazioni con PCM micro-incapsulato e additivi per migliorare lo scambio termico.

Le attività della prima fase, riportate al capitolo 2, hanno permesso di identificare, tra le varie tecniche di micro-incapsulamento presenti, quelle utilizzate nello specifico settore dei materiali a cambiamento di fase. Le attività della seconda fase hanno, invece, riguardato lo studio delle principali applicazioni con PCM micro-incapsulato e additivi per migliorare lo scambio termico. Tale attività, si è resa necessaria al fine di identificare e selezionare, anche in termini di dimensione, forma e tipo di materiali contenitori, una o più tecniche di micro-incapsulamento del PCM da utilizzare 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 da un serbatoio ad acqua e PCM macro-incapsulato, in dotazione del laboratorio LPSAT del CR ENEA Portici.

6 Riferimenti bibliografici

- [1] A. Sharma, V.V. Tyagi, C.R. Chen, D. Buddhi. Review on thermal energy storage with phase change materials and applications. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 13 (2009), pp. 318–345.
- [2] P. Zhang, , X. Xiao, Z.W. Ma. A review of the composite phase change materials: Fabrication, characterization, mathematical modeling and application to performance enhancement. *Applied Energy*, 165 (2016), pp. 472–510.
- [3] M.M. Farid, A.M. Khudhair, S.A.K. Razack, S. Al-Hallaj. A review on phase change energy storage: materials and applications. *Energy Conversion and Management*, 45 (2004), pp. 1597–1615.
- [4] V.V. Tyagi, S.C. Kaushik, S.K. Tyagi, T. Akiyama. Development of phase change materials based microencapsulated technology for buildings: a review. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 15 (2011), pp. 1373–1391.
- [5] A. Jamekhorshid, S.M. Sadrameli, M. Farid. A review of microencapsulation methods of phase change materials (PCMs) as a thermal energy storage (TES) medium. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 31 (2014), pp. 531–542.
- [6] A. Jamekhorshid, S. M. Sadrameli, M. Farid. A review of microencapsulation methods of phase change materials (PCMs) as a thermal energy storage (TES) medium. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 31 (2014), pp. 531–542.
- [7] C.Y. Zhao, G.H. Zhang. Review on microencapsulated phase change materials (MEPCMs): fabrication, characterization and applications. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 15 (2011), pp. 3813–3832.
- [8] P. Venkatesan, R. Manavalan, K. Valliappan. Microencapsulation: a vital technique in novel drug delivery system. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 1 (2009), pp. 26–35.
- [9] S.K. Ghosh. *Functional Coatings and microencapsulation: a general perspective. Functional coatings.* Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, (2006), pp. 1–28.
- [10] C. Thies. *Microencapsulation. Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology.* John Wiley & Sons, Inc; 2000.
- [11] Y. Cai, L. Song, Q. He, D. Yang, Y. Hu. Preparation, thermal and flammability properties of a novel form-stable phase change materials based on high density polyethylene nano- composites/paraffin compounds. *Energy Conversion and Management*, 49 (2008).
- [12] A. Sarl. Form-stable paraffin/high density polyethylene composites as solid-liquid phase change material for thermal energy storage: preparation and thermal properties. *Energy Conversion and Management*, 45 (2004), pp.2033–2042.
- [13] G. Song, S. Ma, G. Tang, Z. Yin, X. Wang. Preparation and characterization of flame retardant form-stable phase change materials composed by EPDM, paraffin and nanomagnesium hydroxide. *Energy*, 35 (2010), pp. 2179–2183.
- [14] A.M. Borreguero, J.L. Valverde, J.F. Rodríguez, A.H. Barber, J.J. Cubillo, M. Carmona. Synthesis and characterization of microcapsules containing Rubitherms RT27 obtained by spray drying. *Chemical Engineering Journal*, 166 (2011), pp. 384–390.
- [15] M.N.A. Hawlader, M.S. Uddin, M.M. Khin. Microencapsulated PCM thermal-energy storage system. *Applied Energy*, 74 (2003), pp. 195–202.
- [16] B. Fei, H. Lu, K. Qi, H. Shi, T. Liu, X. Li, et al. Multi-functional microcapsules produced by aerosol reaction. *Journal of Aerosol Science*, 39 (2008), pp. 1089–1098.
- [17] M. Li, O. Rouaud, D. Poncelet. Microencapsulation by solvent evaporation: state of the art for process engineering approaches. *International Journal of Pharmaceutics*, 363 (2008), pp. 26–39.
- [18] M.N.A. Hawlader, M.S. Uddin, H.J. Zhu. Preparation and evaluation of a novel solar storage material: Microencapsulated paraffin. *International Journal of Solar Energy*, 20 (2000).

- [19] M.N.A. Hawlader, M.S. Uddin, H.J. Zhu. Encapsulated phase change materials for thermal energy storage: Experiments and simulation. *International Journal of Energy Research*, 26 (2002), pp. 159–71.
- [20] L. Bayés-García, L. Ventolà, R. Cordobilla, R. Benages, T. Calvet, M.A. Cuevas-Diarte. Phase change materials (PCM) microcapsules with different shell compositions: preparation, characterization and thermal stability. *Solar Energy Materials & Solar Cells*.
- [21] Y. Konuklu, I.M. Una, H.O. Paksoy. Microencapsulation of caprylic acid with different wall materials as phase change material for thermal energy storage. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 120 (2014), pp. 536–42.
- [22] S.K. Ghosh. *Functional coatings: by polymer microencapsulation*. Wiley-vch; 2006.
- [23] S. Yu, X. Wang, D. Wu. Microencapsulation of n-octadecane phase change material with calcium carbonate shell for enhancement of thermal conductivity and serving durability: synthesis, microstructure, and performance evaluation. *Applied Energy*, 114 (2014).
- [24] Fonte: https://www.wikiwand.com/it/Polimerizzazione_in_sospensione.
- [25] G. Sukhorukov, A. Fery, H. Möhwald. Intelligent micro-and nanocapsules. *Progress in Polymer Science*, 30 (2005), pp. 885–897.
- [26] X.Huang, C. Zhu, Y. Lin, G. Fang. Thermal properties and applications of microencapsulated PCM for thermal energy storage: A review. *Applied Thermal Engineering*, 147 (2019), pp. 841-855.
- [27] D.P. Bentz, R. Turpin. Potential applications of phase change materials in concrete technology. *Cement and Concrete Composites*, 29 (2007), pp. 527-532.
- [28] T. Lecompte, P. Le Bideau, P. Glouannec, D. Nortershauser, S. Le Masson. Mechanical and thermo-physical behaviour of concretes and mortars containing phase change material. *Energy & Buildings*, 94 (2015), pp. 52-60.
- [29] R. Shadnia, L. Zhang, P. Li. Experimental study of geopolymer mortar with incorporated PCM. *Construction and Building Materials*, 84 (2015), pp. 95-102.
- [30] S.K. Park, J.H. Kim, J.W. Nam, D.P. Hung, J.K. Kim. Development of anti-fungal mortar and concrete using Zeolite and Zeocarbon microcapsules. *Cement and Concrete Composites*, 31 (2009), pp. 447-453.
- [31] K. Biswas, J. Lu, P. Soroushian, S. Shrestha. Combined experimental and numerical evaluation of a prototype nano-PCM enhanced wallboard. *Applied Energy*, 131 (2014), pp. 517-529.
- [32] E.M. Alawadhi. Thermal analysis of a building brick containing phase change material. *Energy & Buildings*, 40 (2008), pp. 351-357.
- [33] C. Castellon, M. Medrano, J. Roca, L.F. Cabeza, M.E. Navarro, A.I. Fernandez. Effect of microencapsulated phase change material in sandwich panels. *Renewable Energy*, 35 (2010), pp. 2370-2374.
- [34] Y. Konuklu, H.Ö. Paksoy. Phase change material sandwich panels for managing solar gain in buildings. *Journal of Energy Engineering*, 131 (2009), p. 041012.
- [35] P. Schossig, H.M. Henning, S. Gschwander, T. Haussmann. Micro-encapsulated phase change materials integrated into construction materials. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 89 (2005), pp. 297-306.
- [36] M. Karkri, M. Lachheb, F. Albouchi, S. Nasrallah, I. Krupa. Thermal properties of smart microencapsulated paraffin/plaster plaster composites for the thermal regulation of buildings. *Energy & Buildings*, 88 (2015), pp. 183-192.
- [37] M. Pomianowski, P. Heiselberg, R. Jensen. Dynamic heat storage and cooling capacity of a concrete deck with PCM and thermally activated building system. *Energy & Buildings*, 53 (2012), pp. 96-107.
- [38] W. Lee, B. Boh, E. Knez, M. Staresinic. Microencapsulation of higher hydrocarbon phase change materials by in-situ polymerization. *Journal of Microencapsulation*, 22 (2005), pp. 715-735.
- [39] S. Mondal. Phase change materials for smart textiles—an overview. *Applied Thermal Engineering*, 28 (2008), pp. 1536-1550.

- [40] I. Renzi, C. Carfagn, P. Persic. Thermoregulated natural leather using phase change materials: an example of bioinspiration. *Applied Thermal Engineering*, 30 (2010), pp. 1369-1376.
- [41] Y. Park, J. Shin. Surface properties studies of MPCMs containing fabrics for thermo-regulating textiles. *Fibers and Polymers*, 12 (2011), pp. 384-389.
- [42] Y. Wang, Z.Q. Chen, X. Ling. An experimental study of the latent functionally thermal fluid with micro-encapsulated phase change material particles flowing in microchannels. *Applied Thermal Engineering*, 105 (2016), pp. 209-216.
- [43] Y.L. Zhang, S.F. Wang, Z.H. Rao, J.F. Xie. Experiment on heat storage characteristic of microencapsulated phase change material slurry. *Solar Energy Materials & Solar Cells C*, 95 (2011), pp. 2726-2733.
- [44] L.K. Liu, Y.T. Jia, Y.X. Lin, G. Alva, G.Y. Fang. Numerical study of a novel miniature compound parabolic concentrating photovoltaic/thermal collector with microencapsulated phase change slurry. *Energy Conversion and Management*, 153 (2017), pp. 106-114.
- [45] B. Xu, P.W. Li, C. Chan. Application of phase change materials for thermal energy storage in concentrated solar thermal power plants: a review to recent developments. *Applied Energy*, 160 (2015), pp. 286-307.
- [46] X.C. Wang, J.L. Niu, A.H.C. van Paassen. Raising evaporative cooling potentials using combined cooled ceiling and MPCM slurry storage. *Energy & Buildings*, 40 (2008), pp. 1691-1698.
- [47] B.M. Diaconu, S. Varga, A.C. Oliveira. Experimental assessment of heat storage properties and heat transfer characteristics of a phase change material slurry for air conditioning applications. *Applied Energy*, 87 (2010), pp. 620-628.
- [48] A. Sari, C. Alkan, D. K. Doguscu, C. Kizil. Micro/nano encapsulated n-tetracosane and n-octadecane eutectic mixture with polystyrene shell for low-temperature latent heat thermal energy storage applications. *Solar Energy*, 115 (2015), pp. 195-203.
- [49] Z. Jin, Y. Wang, J. Liu, Z. Yang. Synthesis and properties of paraffin capsules as phase change materials. *Polymer*, 49 (2008), pp. 2903-2910.
- [50] S. Yu, X. Wang, D. Wu. Microencapsulation of n-octadecane pcm with calcium carbonate shell for enhancement of thermal conductivity and serving durability: synthesis, microstructure, and performance evaluation. *Applied Energy*, 114 (2014), pp. 632-643.
- [51] M. Lachheb, M. Karkri, F. Albouchi, F. Mzali, S. Ben Nasrallah. Thermophysical properties estimation of paraffin/graphite composite phase change material using an inverse method. *Energy Convers Manag*, 82 (2014), pp. 229-237.
- [52] S. Kamali. Review of free cooling system using phase change material for building. *Energy Build*, 80 (2014), pp. 131-136.
- [53] S.Y. Yu, X.D. Wang, D.Z. Wu. Microencapsulation of n-octadecane pcm with calcium carbonate shell for enhancement of thermal conductivity and serving durability: synthesis, microstructure, and performance evaluation. *Applied Energy*, 114 (2014), pp. 632-643.
- [54] H.Z. Zhang, H.D. Wang, D.Z. Wu. Silica encapsulation of n-octadecane via sol-gel process: a novel microencapsulated phase-change material with enhanced thermal conductivity and performance. *Journal of Colloid and Interface Science*, 343 (2010), pp. 246-255.
- [55] Y. Zhang, X.D. Wang, D.Z. Wu. Microencapsulation of n-dodecane into zirconia shell doped with rare earth: design and synthesis of bifunctional microcapsules for photoluminescence enhancement and thermal energy storage. *Energy*, 97 (2016), pp. 113-126.
- [56] P. Zhang, Z.W. Ma, R.Z. Wang. An overview of phase change material slurries: MPCs and CHS. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 14 (2010), pp. 598-614.
- [57] P.B. Salunkhe, P.S. Shembekar. A review on effect of phase change material encapsulation on the thermal performance of a system. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 16 (2012), pp. 5603-5616.

- [58] K. Kwak, C. Kim. Viscosity and thermal conductivity of copper oxide nanofluid dispersed in ethylene glycol. *Korea-Australia Rheology Journal*, 17 (2005), pp. 35–40.
- [59] A. Azari, M. Kalbasi, M. Rahimi. Numerical study on the laminar convective heat transfer of alumina/water nanofluids. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 27 (2013), pp. 170–173.
- [60] X. Jiang, R. Luo, F. Peng, Y. Fang, T. Akiyama, S. Wang. Synthesis, characterization and thermal properties of paraffin microcapsules modified with nano-Al₂O₃. *Applied Energy*, 137 (2015), pp. 731–737.
- [61] W. Fu, X. Liang, H. Xie, S. Wang, X. Gao, Z. Zhang, Y. Fang. Thermophysical properties of n - tetradecane@polystyrene-silica composite nanoencapsulated pcm slurry for cold energy storage. *Energy and Buildings*, 136 (2017), pp. 26–32.
- [62] Y. Yang, J. Kuang, H. Wang, G. Song, Y. Liu, G. Tang. Enhancement in thermal property of phase change microcapsules with modified silicon nitride for solar energy. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 151 (2016), pp. 89–95.
- [63] B. Praveen, S. Suresh, V. Pethurajan. Heat transfer performance of graphene nano-platelets laden microencapsulated PCM with polymer shell for thermal energy storage based heat sink. *Applied Thermal Engineering*, 156 (2019), pp. 237–249.
- [64] B. Praveen, S. Suresh. Thermal performance of micro-encapsulated PCM with LMA thermal percolation in TES based heat sink application. *Energy Conversion and Management* 185 (2019) 75–86.
- [65] Z. Zheng, J. Jin, G.-K. Xu et al., “Highly stable and conductive microcapsules for enhancement of joule heating performance,” *ACS Nano*, vol. 10, no. 4, pp. 4695–4703, 2016.

7 Indice delle figure

Figura 1. Esempio di micro-capsula con core in PCM e guscio [5]	6
Figura 2. Morfologia tipica delle micro-capsule [5]	6
Figura 3. Tipologie di elementi contenitori [6]	7
Figura 4. Fasi del processo di essiccazione a spruzzo [5]	9
Figura 5. Fasi di un generico processo di coacervazione complessa [10]	10
Figura 6. Schema di un processo sol-gel [22]	11
Figura 7. Fasi della polimerizzazione interfacciale [10]	11
Figura 8. Microcapsule ottenute con la polimerizzazione in sospensione [24]	12
Figura 9. Immagini SEM delle microcapsule di paraffina modificate con diverse percentuali di nano- Al_2O_3 : (a) 0%, (b) 5%, (c) 16%, (d) 27%, (e) 33% e (f) 38 % [60]	17
Figura 10. Micro-capsule di PCM con: a sinistra, singolo guscio; a destra, doppio guscio con secondario in silice [61]	17
Figura 11. Sistema proposto da <i>Paveren et al.</i> [63]	18
Figura 12. Rappresentazione schematica del meccanismo alla base della trasmissione del calore in caso di assenza e presenza di grafene [63]	18
Figura 13. Schema dei sistemi proposti da <i>Paveren et al.</i> [64]	19
Figura 14. Rappresentazione schematica del meccanismo alla base della trasmissione del calore in caso di assenza e presenza della lega metallica [64]	20