



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



Ministero della Transizione Ecologica



Ricerca di Sistema elettrico

Ottimizzazione delle prestazioni di PCM compositi in applicazioni di accumulo termico al variare della tipologia e della quantità di additivo

Ribezzo A., Fasano M., Chiavazzo E.



Politecnico
di Torino

Report RdS/PTR2021/159

OTTIMIZZAZIONE DELLE PRESTAZIONI DI PCM COMPOSITI IN APPLICAZIONI DI ACCUMULO TERMICO AL VARIARE DELLA TIPOLOGIA E DELLA QUANTITÀ DI ADDITIVO

Ribezzo A., Fasano M., Chiavazzo E. (Politecnico di Torino)

Dicembre 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico (oggi Ministero della Transizione Ecologica) - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - III 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: *LA4.31 - Ottimizzazione delle performance di scambio termico nel PCM, al variare della tipologia e della quantità di additivo*

Responsabile del Progetto: Giovanni Puglisi, ENEA

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

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione *"Sviluppo di modelli per la caratterizzazione delle proprietà di scambio termico di PCM in presenza di additivi per il miglioramento dello scambio termico"*

Responsabile scientifico ENEA: Luigi Mongibello

Responsabile scientifico Dipartimento Energia DENERG - Politecnico di Torino: Eliodoro Chiavazzo

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	5
2.1 ANALISI DEL MATERIALE.....	5
2.1.1 <i>Metodologia sperimentale</i>	5
2.1.2 <i>Metodologia numerica</i>	9
2.1.3 <i>Risultati</i>	11
2.2 ANALISI DELL'IMPIANTO.....	14
2.2.1 <i>Metodologia numerica</i>	16
2.2.2 <i>Risultati</i>	19
3 CONCLUSIONI.....	21
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	22
APPENDICE: CURRICULUM SCIENTIFICO DEL GRUPPO DI LAVORO	23

Sommario

Le tecnologie di accumulo di energia termica richiedono soluzioni sempre più efficienti per poter soddisfare la crescente richiesta di domanda energetica globale. I materiali a cambiamento di fase (*Phase Change Materials* – PCM) rappresentano una delle soluzioni più promettenti e studiate, ma la loro applicazione è spesso limitata da valori non ottimali delle loro proprietà termofisiche. Un esempio rilevante è la bassa conducibilità termica dei PCM. Si rendono pertanto necessarie strategie per il miglioramento di tali proprietà. Una possibile soluzione per migliorare la conducibilità termica senza ridurre marcatamente le altre proprietà termo-fisiche, è rappresentata dall'aggiunta di nano-inclusioni altamente conduttive all'interno della matrice di PCM. Il lavoro svolto ha riguardato, in primo luogo, la continuazione dello sviluppo e la validazione del modello numerico per l'analisi della conducibilità termica effettiva di PCM additivati con micro o nano-inclusioni. Simulazioni agli elementi finiti, opportunamente validate da misure sperimentali, sono state effettuate per stimare il valore delle resistenze termiche alle interfacce tra additivi e PCM. Queste ultime sono state, successivamente, inserite in modelli di campo medio per il calcolo della conducibilità termica effettiva del composito in funzione della concentrazione di additivo all'interno del PCM. Le previsioni del modello numerico sono state confrontate con misure sperimentali effettuate durante un periodo di visita nel centro di ricerca di Enea Portici. Successivamente a questa analisi a livello del materiale, le proprietà effettive del PCM additivato sono state inserite come dati di ingresso in modelli analitici approssimati per il calcolo della propagazione del fronte di transizione di fase del PCM additivato. Tramite tali modelli, è stato possibile definire la concentrazione di additivo minima (che garantisce i completi transizioni di fase del PCM durante il tempo a disposizione dell'applicazione scelta) e quella ottimale (migliore compromesso tra energia e potenza specifica del PCM). Nello specifico, questa analisi è stata svolta per un'applicazione domestica giornaliera di accumulo di freddo. Sia nell'analisi per la previsione della conducibilità termica che nel calcolo della propagazione del fronte di transizione di fase sono stati analizzati due differenti layout: nel primo un PCM sfuso, additivato con *Graphene NanoPlatelets* (GNP), è inserito in un serbatoio shell & tube; il secondo consiste in bottiglie di alluminio con all'interno PCM micro-incapsulato, additivato con fiocchi di grafite, inserite in un serbatoio di acqua. Tramite questa analisi di ottimizzazione è possibile, dunque, trarre delle linee guida in merito alla scelta dei materiali (PCM e nano-inclusioni) e le soluzioni impiantistiche specifiche per l'applicazione considerata.

1 Introduzione

A causa dell'intrinseco problema dell'intermittenza nella generazione di alcune forme di energia rinnovabile, le tecnologie per l'accumulo di energia termica (*Thermal Energy Storage* – TES) diventano uno strumento fondamentale per ottenere il disaccoppiamento tra le fasi di generazione e utilizzo dell'energia stessa. Le tecnologie TES richiedono soluzioni sempre più efficienti per poter tenere il passo della domanda energetica globale, per la quale è previsto un raddoppio nel prossimo decennio [1].

I materiali a cambiamento di fase sono tra le più promettenti e studiate tecnologie per il TES. Sfruttando una transizione di fase, i PCM sono in grado di accumulare, oltre la quota di calore sensibile, anche quella di calore latente, con una conseguente maggior densità di energia immagazzinata rispetto ai tradizionali sistemi basati solo sulla forma sensibile. Sia i PCM organici che quelli inorganici, però, possiedono una scarsa conducibilità termica, che ostacola il trasporto di energia all'interno del materiale, aumentando i tempi dei processi di carica e scarica. Durante le applicazioni, dunque, complete transizioni di fase all'interno degli impianti di accumulo sono difficili da ottenere, con conseguente peggioramento delle densità di energia accumulata [2]. Un aumento della conducibilità dei PCM, con una riduzione del calore latente accettabile, è ottenibile introducendo nano-additivi (dimensioni tra nanometri e micrometri) altamente conduttivi all'interno della matrice di PCM, generando così materiali compositi a cambiamento di fase (*Phase Change Composites* – PCC) [3].

In primo luogo, è stato ulteriormente approfondito il modello numerico per il calcolo della conducibilità termica effettiva di PCC sviluppato durante la precedente annualità [4]. Mettendo a confronto simulazioni numeriche e misure sperimentali, è stato possibile stimare il valore delle resistenze termiche alle interfacce [5] all'interno del PCC in funzione della quantità di additivo. Le misure sperimentali sono state svolte durante un periodo di visita nel centro di ricerca di ENEA Portici, nel quale diversi additivi (fino al 4% di contenuto in peso) sono stati aggiunti a una matrice di PCM commerciale. Sono state analizzate sia le conducibilità termiche effettive ottenute con i diversi additivi, sia l'impatto di diverse procedure di mescolamento sulla conducibilità termica del PCC. Successivamente, i valori delle resistenze termiche precedentemente calcolati sono stati inseriti all'interno di un modello semi-analitico di campo medio [6], ottenendo la stima dell'impatto della quantità (e tipologia) di additivo sulla conducibilità effettiva del PCC per quantità di additivo maggiori di quelle misurate sperimentalmente.

In seguito a questa analisi, la conducibilità termica effettiva del PCC, insieme ad altre proprietà effettive, è stata utile per condurre uno studio sulle prestazioni attese di due serbatoi per l'accumulo di energia refrigerante per un'applicazione domestica giornaliera. Il focus di questo studio è stata la definizione di soglie minime di quantità di additivo in funzione del layout e dell'applicazione sperimentale considerata. Due soglie sono state definite: il contenuto di nano-additivo minimo con il quale si ottengono le complete transizioni di fase durante i processi di carica e scarica del PCC, e il contenuto di nano-additivo ottimale, con il quale si ha, secondo l'analisi di Pareto, il miglior compromesso tra energia e potenza specifica. Durante questa analisi, è stata sviluppata una soluzione analitica monodimensionale al problema di Stefan, per descrivere la propagazione nel tempo del fronte di transizione di fase [7]. Se nel periodo totale di scarica (carica) del PCC, la propagazione del fronte di solidificazione (fusione) raggiunge la distanza target, il materiale viene considerato totalmente solido (liquido) all'interno del serbatoio. È stato, inoltre, utilizzato il metodo ϵ -NTU per tenere in conto la variazione spaziale tra la sezione di ingresso e quella di uscita del valore orario di temperatura del fluido termovettore [8].

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Analisi del materiale

Nella prima fase del lavoro svolto, è stato ulteriormente sviluppato il modello numerico per il calcolo della conducibilità termica effettiva di PCC in funzione del contenuto di nano-inclusioni. Al contempo, è stata svolta una campagna di misure sperimentali presso il centro di ricerca di ENEA Portici, volta a validare le stime delle simulazioni numeriche.

2.1.1 Metodologia sperimentale

Le misure sperimentali sono state effettuate per quantificare l'impatto del contenuto di nano-additivi sulla conducibilità termica effettiva del PCC, in modo da ottenere la validazione del modello numerico. In particolare, la matrice di PCM, PureTemp PT15, possiede una temperatura di fusione nominale di 15 °C e conducibilità termiche di 0.15 W/mK allo stato liquido e 0.25 W/mK allo stato solido. I nano-additivi utilizzati (GNP) e le loro rispettive proprietà sono riassunte in **Tabella 1**.

Tabella 1. Nano-inclusioni inserite nella matrice di PCM nelle misure sperimentali per aumentarne la conducibilità termica effettiva. Il fattore di forma (*Aspect Ratio* – AR) è il rapporto tra il diametro e lo spessore della nano-inclusione.

Nome	Diametro [m]	Spessore [m]	AR [-]
GNP25	25e-6	7e-9	3571
GNP15	15e-6	7e-9	2143
GNP5	5e-6	7e-9	714

La strumentazione utilizzata per le misure è formata da:

- Agitatore magnetico Orma AG5D (velocità ancorotta magnetica da 100 a 1500 rpm), **Figura 1**.



Figura 1. Agitatore magnetico

- Ultrasonificatore GTSONIC-GT3 (frequenza massima 40kHz), **Figura 2**.



Figura 2. Ultrasonificatore

- Bilancia RADWAG 220/C/2 (ripetibilità 0.1 mg), **Figura 3**.



Figura 3. Bilancia

- Misuratore della conducibilità termica TCi C-THERM, (accuratezza minore del 5% e precisione minore dell'1 %), **Figura 4.**

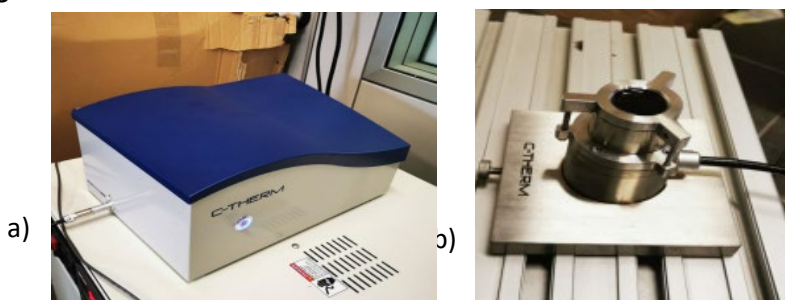


Figura 4. Misuratore della conducibilità termica. a) analizzatore, b) sensore

- Camera climatica Tenney TPS Junior (range di temperatura tra -68 °C e 180 °C), **Figura 5.**



Figura 3. Camera climatica

Le misure sono state effettuate inserendo le differenti nano-inclusioni all'interno della matrice di PCM, secondo la seguente procedura:

1. Calibrazione del provino: vengono effettuate cinque misure per ottenere il valore medio del peso del provino, consistente in una provetta con un volume di 25 ml.
2. Il PCM viene aggiunto al provino e viene misurato il peso totale, ottenendo il peso del PCM all'interno del provino.
3. Le nano-inclusioni vengono aggiunte al PCM e, misurando nuovamente il peso totale, si trova il contenuto percentuale dell'additivo.

4. Il mescolamento magnetico (circa 10 minuti) e la sonicazione (circa 20 minuti) vengono effettuati per ottenere una miscela omogenea. In **Figura 6** viene mostrato il provino contenente PCM e nano-inclusioni prima e dopo questo processo.

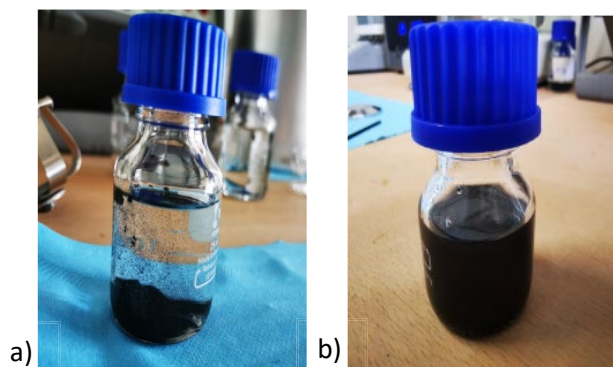


Figura 4. Provino con PCM e nano-inclusioni a) prima e b) dopo il processo di mescolamento.

5. Una porzione del PCC (circa 1 ml) viene versato all'interno dello stampo del sensore e viene misurata la conducibilità termica del PCC a temperatura ambiente (stato liquido). Al contempo, viene misurato nuovamente il peso del provino per definire la quantità di composito rimasto.
6. Il sensore viene inserito all'interno della camera climatica, che si trova a temperatura costante (5°C). Viene, dunque, effettuata la misura della conducibilità termica effettiva del composito nella fase solida.
7. Lo stampo viene pulito e riportato a temperatura ambiente e la procedura riparte dal punto 3.

Le misure della conducibilità termica effettuate sono riassunte in **Tabella 2**.

Tabella 2. Elenco delle misure della conducibilità termica effettuate durante la campagna sperimentale nel centro di ricerca di ENEA Portici

Matrice	Nano-inclusione	% nano-inclusione	Misura fase liquida	Misura fase solida
PT15	GNP25	0.266 %	X	X
		0.619 %	X	X
		1.36 %	X	X
		3.53 %	X	
	GNP15	0.132 %	X	X
		0.533 %	X	X
		1.11 %	X	X
		2.92 %	X	
	GNP5	0.213 %	X	X
		0.808 %	X	X
		1.79 %	X	X
		2.68 %	X	

Sono state effettuate ulteriori misure, su alcuni provini, per determinare l'impatto del tempo di sonicazione sulla conducibilità termica effettiva. Dai risultati ottenuti si evince che i nano-compositi sonicati per minor tempo mostrano una maggiore conducibilità termica, a causa di una parziale precipitazione delle nano-inclusioni. Aumentando il tempo di sonicazione, infatti, si ha una diminuzione della conducibilità termica misurata, con una differenza massima del 10% nel caso di PCM additivato con GNP25. L'aumento della conducibilità causato dalla precipitazione dei nano-additivi è dovuto allo specifico funzionamento del sensore, che misura la conducibilità nello strato inferiore del materiale al suo interno: a causa della continua precipitazione delle nano-inclusioni, il materiale a ridosso del sensore presenta una concentrazione sempre

maggiore di GNP, con conseguente aumento della conducibilità termica rilevata. La precipitazione aumenta passando da GNP5 a GNP15 a GNP25, poiché inclusioni più grandi precipitano maggiormente. Inoltre, misure aggiuntive effettuate sui provini con la percentuale maggiore di filler (3.53 % per GNP25, 2.92 % per GNP15 e 2.68 % per GNP5) sono state effettuate a distanza di almeno un giorno dal processo di mescolamento per valutare la precipitazione dei nano-additivi. Queste misure hanno evidenziato una notevole precipitazione per tutti e tre i compositi, specialmente i PCC additivati con GNP25 e GNP15, che possiedono valori di conducibilità prossimi a quello della matrice. A causa della quasi totale precipitazione delle nano-inclusioni, infatti, il composito versato dal provino all'interno del sensore risulta privo di inclusioni.

2.1.2 Metodologia numerica

Per ottenere un modello numerico che possa predire con accuratezza la conducibilità termica effettiva del composito, esso deve considerare numerose caratteristiche, come la natura chimica e fisica dei materiali, la forma, il fattore di forma, la dispersione e l'orientamento della nano-inclusioni all'interno della matrice.

Il modello proposto si basa su preliminari simulazioni di campo medio volte a definire l'impatto dell'AR della nano-inclusione sulla conducibilità termica effettiva del PCC. Da questa analisi si evince come i valori di conducibilità ottenuti con il modello di campo medio possano essere approssimati da una funzione logaritmica rispetto al fattore di forma (*aspect ratio* – AR), come mostrato in **Figura 7**. Questo preliminare

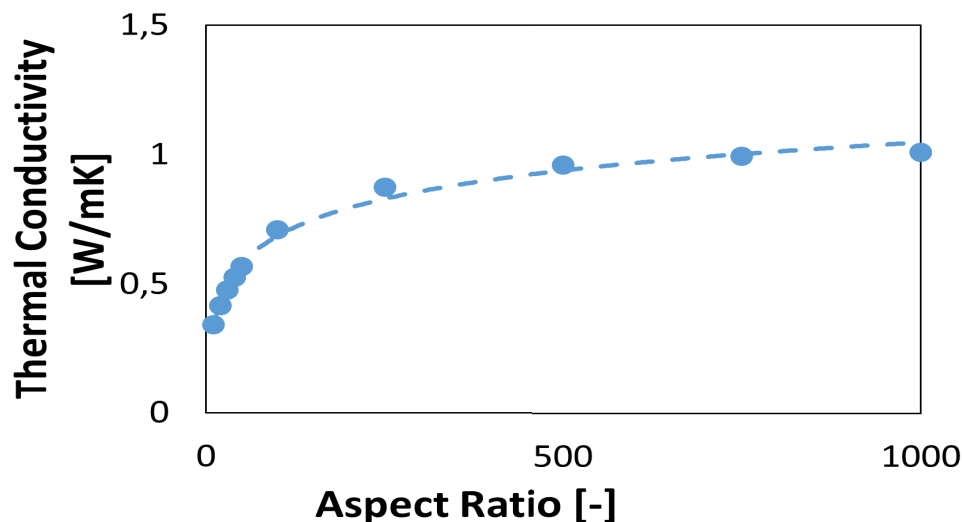


Figura 5. Valori di conducibilità termica ottenuti nelle simulazioni di campo medio in funzione dell'AR (cerchi). La linea tratteggiata rappresenta l'approssimazione logaritmica.

studio è stato svolto nell'ottica di effettuare le simulazioni agli elementi finiti con nano-inclusioni a ridotti AR. Per diminuire il costo computazionale, infatti, vengono effettuate alcune simulazioni a elementi finiti con le nano-inclusioni con ridotti fattori di forma, seguiti da un'estrapolazione logaritmica per ottenere il valore della conducibilità termica per l'AR reale.

Le simulazioni di campo medio sono state effettuate tramite Digimat-MF [6], un modulo che utilizza omogeneizzazioni di campo medio semi-analitiche per calcolare la conducibilità termica di un PCC in funzione della sua microstruttura e delle proprietà dei materiali che lo compongono. Il software genera un elemento di volume rappresentativo del materiale (*Representative Volume Element* – RVE) che contiene tutte le informazioni geometriche delle nano-inclusioni all'interno della matrice, come la grandezza, l'orientamento e la posizione. Nel modello viene utilizzata l'omogeneizzazione di campo medio proposta da Mori e Tanaka [9], basata su un'approssimazione della soluzione di Eshelby [10], la quale considera il comportamento di ogni inclusione presente nell'RVE come fosse isolata nella matrice. Tale approssimazione è considerata adatta a predire accuratamente i valori di conducibilità termiche effettive di compositi con frazioni moderate di additivo (minori del 25%) [6]. L'orientazione di ciascuna nano-inclusione viene descritta da un versore funzione di due angoli sferici e, nel caso di PCC con inclusioni con differenti orientamenti, viene utilizzata un'omogeneizzazione in due step. L'RVE iniziale, contenente le inclusioni disallineate, viene sostituito da un

RVE equivalente, all'interno del quale vengono unite in pseudo-grani le nano-inclusioni con lo stesso orientamento. Ciascuno di questi pseudo-grani presenta, dunque, un determinato orientamento e una

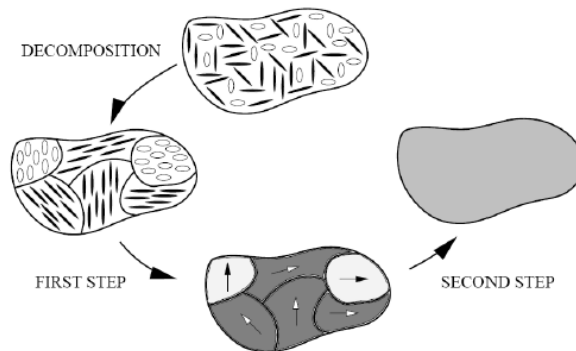


Figura 6. Omogenizzazione in due step per geometrie nelle quali inclusioni con diverse orientazioni sono presenti. Credit: Digimat documentation [6]

determinata frazione di inclusioni e viene omogenizzato seguendo il modello di Mori e Tanaka. Sfruttando il modello di Voigt vengono, infine, omogenizzati gli pseudo-grani, con l'ottenimento di un componente omogeneo equivalente. La procedura utilizzata da Digimat-MF è riassunta in **Figura 8**.

Le simulazioni agli elementi finiti, invece, sono effettuate tramite Digimat-FE [6]. Dopo aver generato la mesh dell'RVE (analogo a quello utilizzato nelle simulazioni di campo medio), il modulo impone un flusso termico tra facce parallele dell'RVE, seguito dal calcolo della conducibilità termica effettiva del PCC per mezzo della legge di Fourier. Vengono, inoltre, imposte condizioni al contorno periodiche lungo le tre coordinate poiché l'RVE rappresenta una casuale porzione del PCC. Una descrizione riassuntiva della procedura seguita nelle simulazioni a elementi finiti è in **Figura 9**.

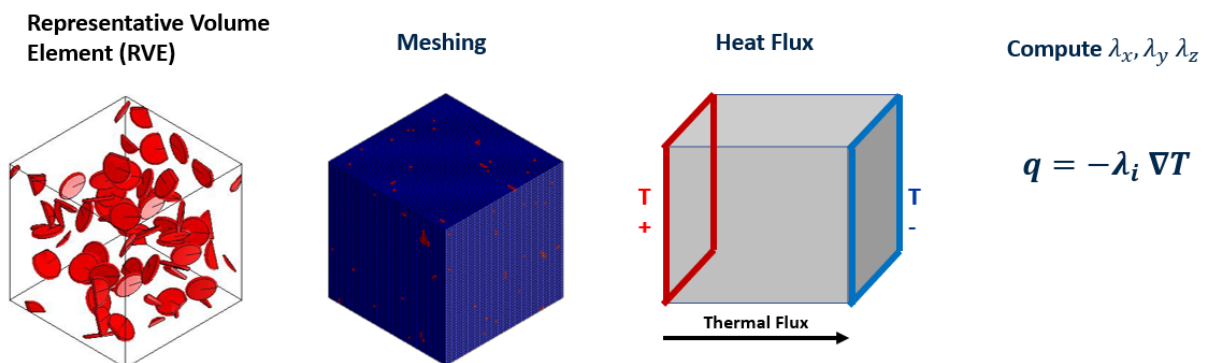


Figura 7. Procedura delle simulazioni agli elementi finiti effettuata dal software di Digimat-FE. λ_x, λ_y e λ_z sono le conducibilità termiche nelle tre direzioni, q il flusso termico per unità di area e ∇T il gradiente della temperatura.

Per quantificare le resistenze termiche all'interfaccia, che nella precedente versione erano il parametro libero del modello, è stato utilizzato un approccio sinergico tra simulazioni agli elementi finiti e misure sperimentali. Una analisi di sensitività delle simulazioni numeriche rispetto alle resistenze termiche alle interfacce è stata, infatti, confrontata con le misure sperimentali, ottenendo una stima del valore delle resistenze termiche alle interfacce in funzione del contenuto di nano-inclusioni. Per implementare le resistenze termiche all'interfaccia all'interno del modello, sono state utilizzate le conducibilità termiche modificate delle nano-inclusioni proposte da Chu [11], mostrate in **Equazione 1**. λ_{radial} e λ_{axial} sono le conducibilità termiche della nano-inclusioni rispettivamente nelle direzioni radiali e assiali, R_{ck} rappresenta il valore delle resistenze termiche alle interfacce, D e t sono il diametro e lo spessore della nano-inclusione.

$$\lambda_{radial} = \frac{\lambda_{filler}}{2 \cdot \frac{R_{ck} \lambda_{filler}}{D} + 1} \quad \lambda_{axial} = \frac{\lambda_{filler}}{2 \cdot \frac{R_{ck} \lambda_{filler}}{t} + 1} \quad (1)$$

Le resistenze termiche all'interfaccia variano con il contenuto di nano-inclusioni. In PCC con percentuali di additivo minori del valore di percolazione, ovvero il contenuto con il quale si ottiene statisticamente un contatto diretto tra le inclusioni, le resistenze termiche sono governate quasi totalmente dalle interfacce tra inclusione e matrice (regime diluito). Aumentando il contenuto di nano-inclusioni, le interfacce tra le stesse diventano sempre più frequenti, con una conseguente variazione del valore complessivo della resistenza termica (regime percolativo) [5].

La stima delle resistenze termiche viene, infine, implementata in simulazioni di campo-medio, effettuate tramite Digimat-MF, per stimare la conducibilità termica effettiva in un range di contenuto maggiore di quello sperimentalmente misurato. La variazione delle resistenze termiche in funzione del contenuto di additivo è presa in considerazione tramite il modello di percolazione del modulo di Digimat-MF (**Equazione 2**). L'esponente della curva α , rappresenta il parametro libero che considera la non-linearità causata dalla variazione delle resistenze termiche alle interfacce, $\frac{1}{AR}$ è il valore di percolazione [12], V è il contenuto in volume di inclusioni, λ_{eff} è la conducibilità termica effettiva del PCC mentre λ_{matrix} è quella della PCM.

$$\frac{\lambda_{eff}}{\lambda_{matrix}} \sim \left(\frac{V - \frac{1}{AR}}{1 - \frac{1}{AR}} \right)^\alpha \quad for \quad V \geq \frac{1}{AR} \quad (2)$$

La procedura numerica completa è riassunta in **Figura 10**.

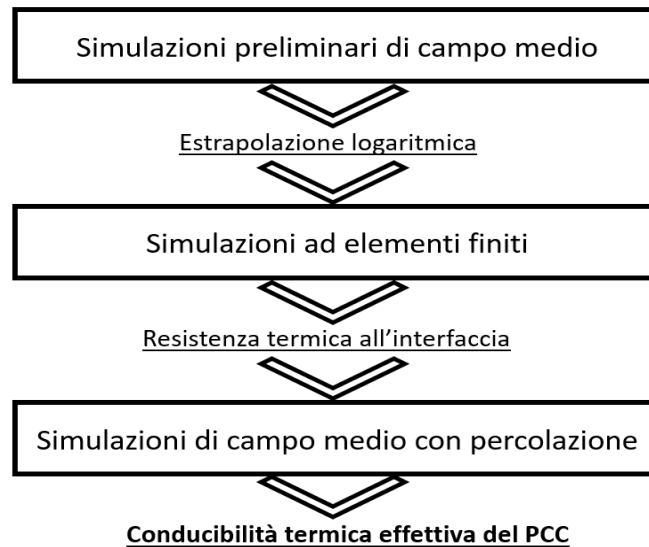


Figura 8. Descrizione dell'iter completo per la definizione della conducibilità termica effettiva del PCC in funzione del contenuto di nano-inclusioni.

2.1.3 Risultati

In questa sezione verranno presentati i risultati delle misure sperimentali e delle simulazioni numeriche effettuate seguendo le procedure descritte nelle sezioni precedenti.

L'analisi di sensitività delle simulazioni numeriche rispetto alle resistenze termiche alle interfacce viene confrontata con le misure sperimentali, in modo da ottenere una stima del valore delle resistenze stesse in funzione del contenuto di nano-inclusioni. Vengono, dunque, considerati i PCC con i tre additivi misurati sperimentalmente nella fase liquida:

- **PT15 + GNP25:**

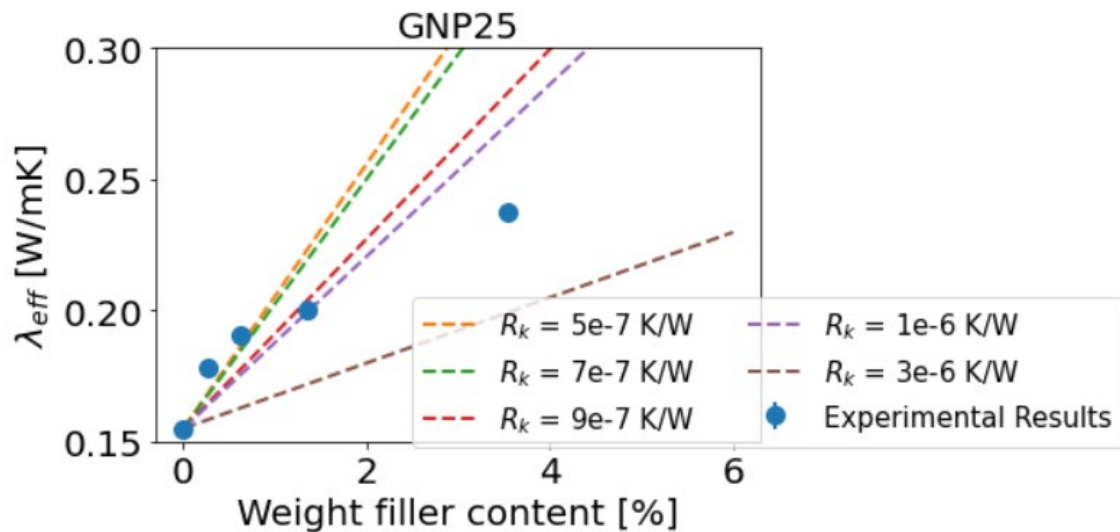


Figura 9. Misure sperimentali della conducibilità termica in funzione del contenuto in peso di nano-inclusioni (cerchi) e simulazioni numeriche effettuate con diverse resistenze termiche alle interfacce (linee tratteggiate) nel caso di PT15 additivato con GNP25.

In questo caso, il valore delle resistenze termiche all'interfaccia cresce all'aumentare del contenuto di GNP25, passando da $5e-7$ K/W a $2e-6$ K/W circa, come mostrato in **Figura 11**. L'aumento del valore complessivo delle resistenze causa una diminuzione del miglioramento della conducibilità termica effettiva.

- **PT15 + GNP15:**

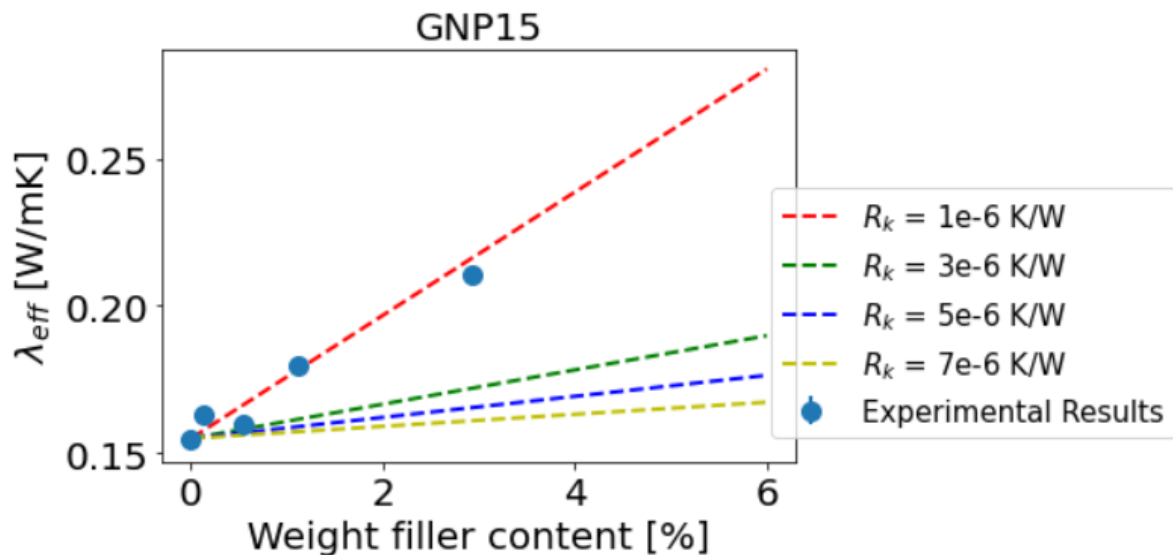


Figura 10. Misure sperimentali della conducibilità termica in funzione del contenuto in peso di nano-inclusioni (cerchi) e simulazioni numeriche effettuate con diverse resistenze termiche alle interfacce (linee tratteggiate) nel caso di PT15 additivato con GNP15.

A differenza del caso precedente, la variazione della resistenza termica risulta meno marcata; esclusa la terza misura, infatti, si evince una resistenza costante di circa $1e-6$ K/W, come mostrato in **Figura 12**.

- **PT15 + GNP5:**

Come nel caso precedente, la variazione di resistenza in funzione del contenuto di additivo è limitata. La resistenza termica, infatti, ha un valore circa costante di $3e-7$ K/W. La costanza nella resistenza termica denota una dipendenza lineare della conducibilità termica effettiva dal contenuto di additivo, come mostrato dalle misure sperimentali in **Figura 13**.

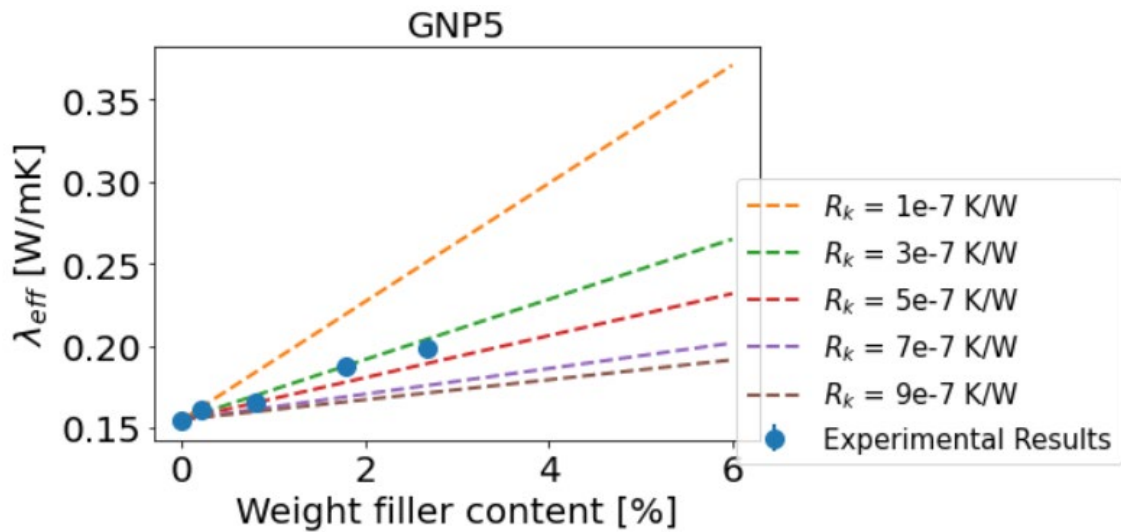


Figura 11. Misure sperimentali della conducibilità termica in funzione del contenuto in peso di nano-inclusioni (cerchi) e simulazioni numeriche effettuate con diverse resistenze termiche alle interfacce (linee tratteggiate) nel caso di PT15 additivato con GNP5.

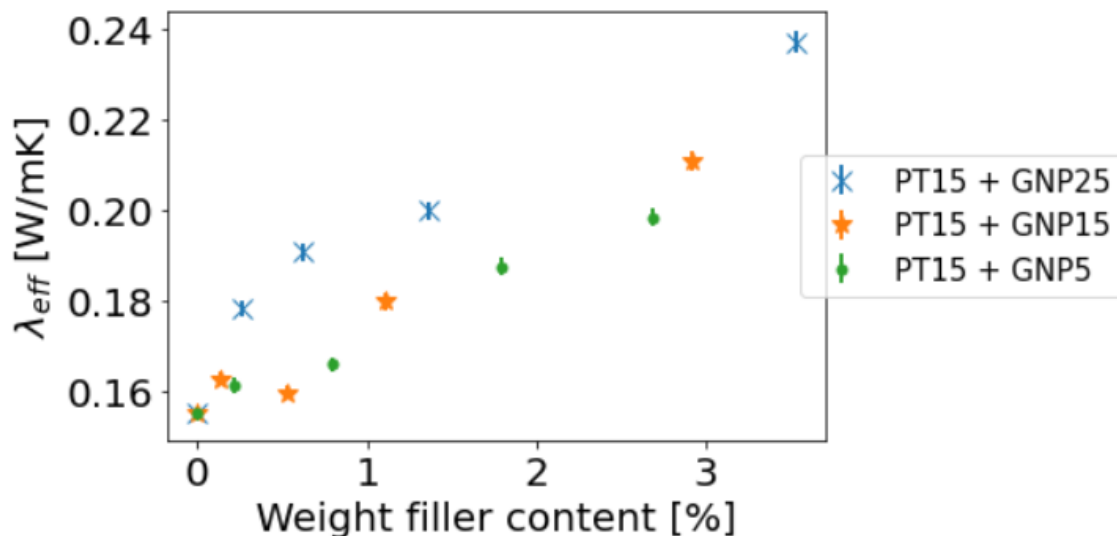
Il valore delle resistenze termiche alle interfacce, dipendendo dal contenuto di additivo, può essere stimato solamente nel range di contenuto nel quale si ha il confronto tra misure sperimentali e simulazioni agli elementi finiti.

I valori di resistenze termiche ottenuti sono riassunti in **Tabella 3**.

Tabella 3. Confronto tra le resistenze termiche all'interfaccia calcolate per i tre compositi. TIR (*Thermal Interface Resistance*) sono le resistenze termiche alle interfacce.

Matrice	Nano-inclusione	TIR massima [K/W]	TIR minima [K/W]
PT15	GNP25	2E-6	5E-7
	GNP15	1E-6	1E-6
	GNP5	3E-7	3E-7

In **Figura 14**, sono confrontate le misure sperimentali effettuate sui tre PCC in fase liquida. Il composito con GNP25 come additivo è il più performante dei tre, grazie al notevole fattore di forma.



Successivamente, i valori delle resistenze termiche all'interfaccia sono stati implementati nel modulo di Digimat-MF, per effettuare simulazioni di campo medio in un range di contenuto di inclusioni maggiore di quello sperimentalmente misurato. Questo modello, come descritto nella sezione precedente, tiene in considerazione anche la percolazione tramite la legge generale riportata in **Equazione 2**. I risultati ottenuti per i tre compositi sono mostrati in **Figura 15**.

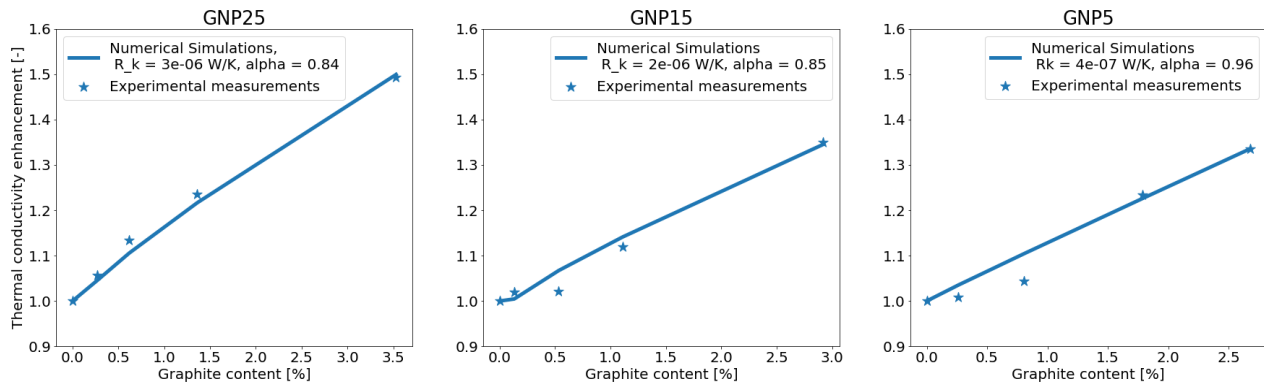


Figura 13. Confronto tra le simulazioni di campo medio e le misure sperimentali nella fase liquida. prodotti in funzione del contenuto di additivo.

In conclusione, tramite questa analisi si è ottenuta sia una stima dei valori delle resistenze termiche in funzione del contenuto di nano-inclusione, sia, successivamente, una previsione della conducibilità termica effettiva del PCC in funzione del contenuto di nano-inclusioni.

2.2 Analisi dell'impianto

Dopo aver realizzato l'analisi della conducibilità termica del nano-composito, quest'ultima è stata utilizzata come dato di ingresso nella stima della propagazione del fronte di transizione di fase. Tale analisi viene effettuata per determinare se avvenga o meno la completa transizione di fase durante il tempo a disposizione per l'applicazione considerata, consistente in un serbatoio per l'accumulo di energia refrigerante collegato ad un'utenza domestica giornaliera. Oltre alla conducibilità termica effettiva, i dati di input dell'analisi sono ulteriori proprietà termo-fisiche effettive del PCC, quali densità, calore specifico e calore latente, e i valori orari giornalieri di temperatura e portata in massa del fluido termovettore (acqua)

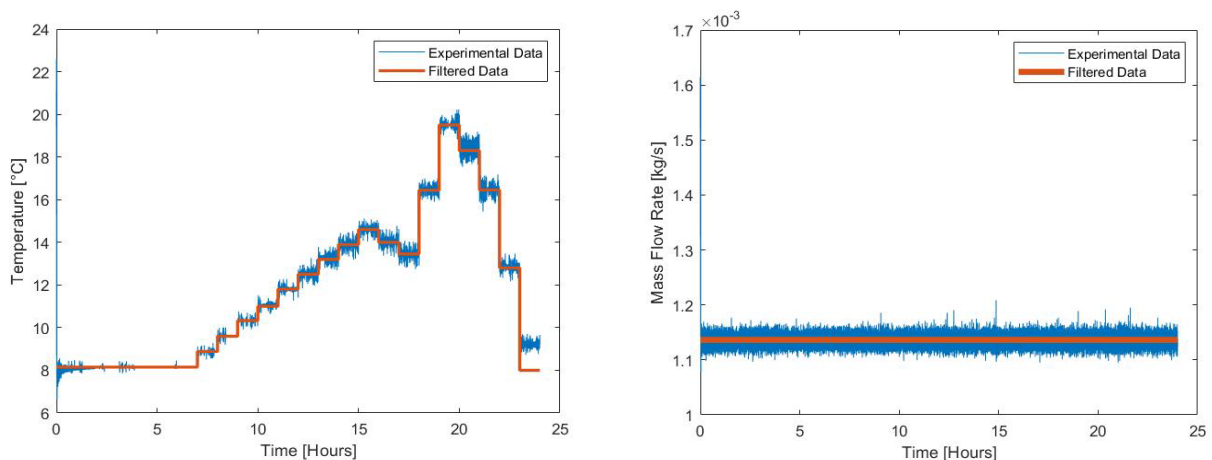


Figura 14. Profili giornalieri della temperatura e della portata in massa del liquido termovettore (acqua) all'interno dei serbatoi. Le linee blu rappresentano i dati misurati sperimentalmente, quelle arancioni le loro medie orarie. La temperatura nella ventiquattresima ora è stata ridotta a 8°C per ottenere la periodicità giornaliera del profilo.

nella sezione di ingresso del serbatoio (**Figura 16**). Le proprietà termo-fisiche effettive, ad eccezione della conducibilità termica, sono state calcolate tramite medie pesate tra il PCM e l'additivo.

Due serbatoi sono stati analizzati:

- Layout shell & tube: il fluido termovettore, passando attraverso i tubi, causa un cambiamento di temperatura nel PCM, come mostrato in **Figura 17**.

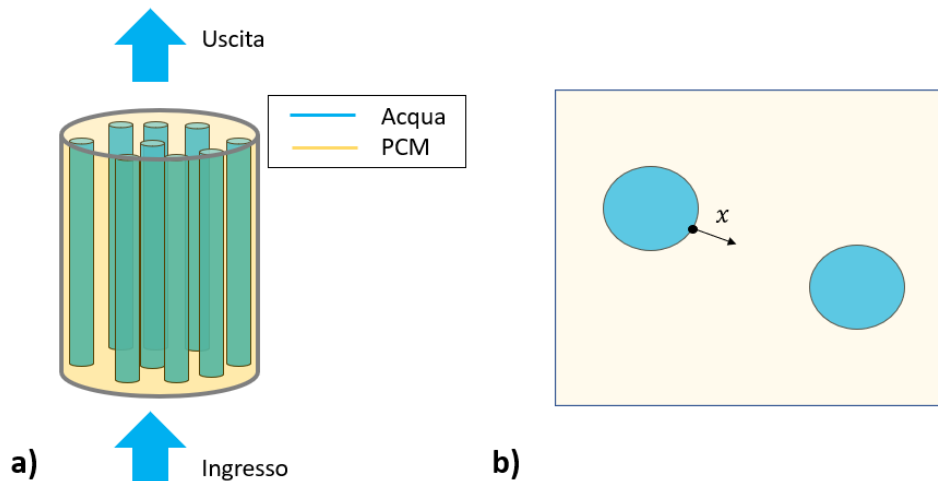


Figura 15. a) Rappresentazione semplificata del layout shell and tube e b) porzione di sezione radiale del serbatoio, nella quale si evince la direzione di propagazione del fronte considerata.

- Bottiglie con all'interno il PCM, inserite in un serbatoio d'acqua: il fluido termovettore entra nel serbatoio, dove sono presenti, uniformemente distribuite, 200 bottiglie di alluminio (volume 1.1 l) con all'interno PCM micro-incapsulato (**Figura 18**).

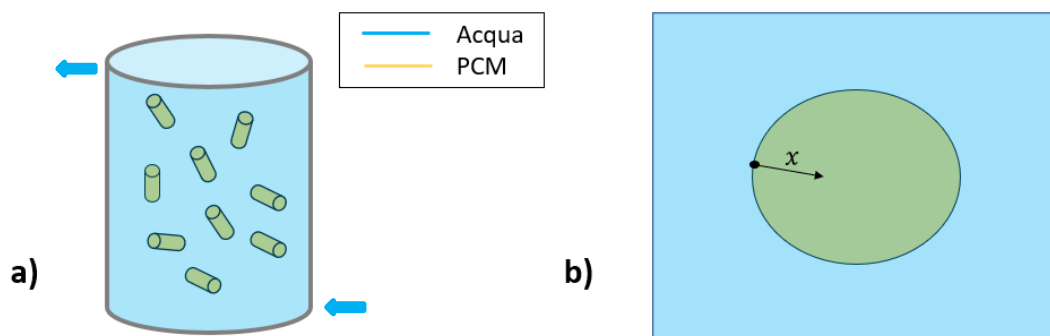


Figura 16. a) Rappresentazione semplificata del secondo layout e b) porzione di sezione radiale della bottiglia, nella quale si evince la direzione di propagazione del fronte considerata.

Mentre nel serbatoio shell & tube vengono inseriti i materiali analizzati nella sezione precedente (PT15 come matrice e GNP25 come nano-inclusioni), nel secondo layout viene utilizzato un PCM micro-incapsulato (MicroCaps-PCM15), additivato con fiocchi di grafite. La conducibilità termica effettiva di tale composito (nel range 0-20% di contenuto in massa di grafite) è stata precedentemente caratterizzata tramite misure sperimentali.

Lo scopo di questa analisi è stata la stima della propagazione del fronte di solidificazione e fusione in funzione del contenuto di additivo, per definire contenuti ottimali di additivi specifici per la determinata applicazione considerata. Se, al termine del processo di scarica (carica) del PCC, il fronte di solidificazione (fusione) ha

raggiunto la distanza target del determinato layout, il materiale è completamente solidificato (fuso) all'interno del serbatoio. Le distanze target considerate sono la metà dell'interasse massimo tra tubi adiacenti, per il layout shell & tube (**Figura 17b**), e il raggio della bottiglia, per il layout con bottiglie all'interno di un serbatoio cilindrico (**Figura 18b**).

Due contenuti ottimali di nano-inclusioni sono stati considerati:

- Contenuto minimo: rappresenta la soglia minima di additivo con la quale si raggiungono le complete transizioni di fase durante l'applicazione giornaliera.
- Contenuto ottimale: rappresenta il miglior compromesso (secondo l'analisi di Pareto) tra potenza ed energia specifica.

2.2.1 Metodologia numerica

I problemi di transizione di fase sono problemi di trasferimento di calore che includono la fusione (o la solidificazione) del materiale: in essi l'interfaccia tra la fase solida e quella liquida è in movimento ed è parte della soluzione al problema. In questo lavoro è stato utilizzato l'approccio semplificato di Stefan, nel quale la transizione di fase è guidato dall'assorbimento (o dal rilascio) del calore latente all'interfaccia tra le due fasi. Soluzioni esatte sono presenti solamente per casi ideali e soggetti a condizioni al contorno ed iniziali semplificate. In questa analisi, invece, è stata considerata una soluzione analitica per un caso monodimensionale. La direzione di propagazione del fronte considerata è quella radiale, con il fronte uscente dalla superficie laterale del tubo nel primo layout (**Figura 17b**), ed entrante dalla superficie laterale della bottiglia nel secondo (**Figura 18b**). I PCM considerati, non essendo sostanze pure, possiedono una transizione di fase in un range di temperatura; per tenere in conto questa proprietà, nel modello è inserita la temperatura media del range. Le temperature di inizio e fine transizione di fase, la media aritmetica e la temperatura nominale di fusione per i due PCM analizzati sono riassunte in **Tabella 4**.

Tabella 4. Riassunto delle temperature chiave dei due PCM analizzati nello studio.

PCM	T fusione nominale	T inizio fusione	T fine fusione	T media
PT15	15 °C	10 °C	15 °C	12.5 °C
Microcaps-PCM15	15°C	10 °C	16 °C	13 °C

Prendendo il caso della solidificazione a titolo esemplificativo, le ipotesi iniziali del problema di Stefan sono:

- Il PCM si trova omogeneamente ad una temperatura iniziale T_i maggiore di quella di solidificazione.
- La coordinata x rappresenta la direzione radiale, con inizio sulla superficie laterale del tubo (primo layout, **Figura 17b**) o della bottiglia (secondo layout, **Figura 18b**).
- Al tempo t_0 , viene imposto che la temperatura a $x = 0$ sia uguale a quella del fluido termovettore durante la prima ora di solidificazione. Durante le ore successive, tale condizione al contorno varierà in funzione del profilo orario della temperatura del fluido termovettore.

La solidificazione, dunque, inizia al tempo t_0 dalla superficie di contorno $x = 0$ con la propagazione del fronte in direzione radiale, uscente dal tubo nel primo layout o entrante nella bottiglia nel secondo, (**Figure 17b-18b**).

Le temperature del liquido e del solido sono governate dall'equazione di diffusione (**Equazione 3**), dove per semplicità si trascura la geometria radiale del problema reale. Inoltre, l'approccio di Stefan non tiene in considerazione la convezione della fase liquida ma solamente la conduzione nella fase solida. T_s , T_l , α_s e α_l , rispettivamente le temperature e le diffusività termiche nelle fasi solida e liquida.

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 T_s(x, t)}{\partial x^2} &= \frac{1}{\alpha_s} \cdot \frac{\partial T_s(x, t)}{\partial t} & \text{se } 0 < x < s(t) \\ \frac{\partial^2 T_l(x, t)}{\partial x^2} &= \frac{1}{\alpha_l} \cdot \frac{\partial T_l(x, t)}{\partial t} & \text{se } x > s(t) \end{aligned} \quad (3)$$

Imponendo la conservazione dell'energia all'interfaccia $s(t)$ si ottiene l' **Equazione 4**, nella quale λ_s e λ_l sono le conducibilità termiche del solido e del liquido, ρ è la densità media tra solido e liquido ed L è il calore latente per unità di massa.

$$\lambda_l \frac{\partial T_l}{\partial x} + \rho \cdot L \cdot \frac{ds(t)}{st} = \lambda_s \frac{\partial T_s}{\partial x} \quad x = s(t) \quad e \quad t > 0 \quad (4)$$

Inoltre, è imposta la continuità della temperatura all'interfaccia, mostrata in **Equazione 5**.

$$T_s(x = s, t) = T_{fusione} = T_l(x = s, t) \quad (5)$$

Tramite le tre equazioni è, dunque, possibile ottenere i profili di temperatura della fase solida e liquida e la posizione nel tempo dell'interfaccia solido-liquido.

Per ottenere quest'ultima, dunque, viene considerata la soluzione di Neumann al problema di Stefan [7]. Combinando le equazioni e le condizioni al contorno e iniziali sopra descritte si ottiene **Equazione 6**.

$$s(t) = 2 \cdot k \cdot \sqrt{\alpha_s \cdot t} \quad (6)$$

k viene determinato tramite l'equazione di conservazione dell'energia (**Equazione 4**), che nel caso specifico diventa un'equazione trascendentale, mostrata in **Equazione 7**, dove T_{water} è la temperatura imposta ad ogni ora ad $x = 0$ uguale alla temperatura del fluido termovettore all'ingresso e c_s è il calore specifico del solido.

$$\frac{e^{-k^2}}{\text{erf}(k)} + \frac{\lambda_l}{\lambda_s} \sqrt{\frac{\alpha_s}{\alpha_l}} \frac{T_{fusione} - T_i}{T_{fusione} - T_{water}} \frac{e^{-k^2 \cdot (\frac{\alpha_s}{\alpha_l})}}{\text{erfc}\left(k \cdot \sqrt{\frac{\alpha_s}{\alpha_l}}\right)} = \frac{k \cdot L \cdot \sqrt{\pi}}{c_s(T_{fusione} - T_{water})} \quad (7)$$

Nel caso della fusione, seguendo un analogo procedimento si ottengono i risultati mostrati in **Equazione 8** ed **Equazione 9**, dove c_l è il calore specifico nella fase liquida.

$$s(t) = 2 \cdot k \cdot \sqrt{\alpha_l \cdot t} \quad (8)$$

$$\frac{e^{-k^2}}{\text{erf}(k)} + \frac{\lambda_s}{\lambda_l} \sqrt{\frac{\alpha_l}{\alpha_s}} \frac{T_{fusione} - T_i}{T_{fusione} - T_{water}} \frac{e^{-k^2 \cdot (\frac{\alpha_l}{\alpha_s})}}{\text{erfc}\left(k \cdot \sqrt{\frac{\alpha_l}{\alpha_s}}\right)} = \frac{k \cdot L \cdot \sqrt{\pi}}{c_l(T_{fusione} - T_{water})} \quad (9)$$

Una soluzione analitica esatta del problema di Stefan si ottiene con ulteriori ipotesi semplificative:

- La temperatura iniziale del PCM coincide con la sua temperatura di fusione
- Il numero di Stefan è minore di 0.1

In questo caso, k è definito dall'**Equazione 10**, dove Ste è il numero di Stefan, c è il calore specifico (solido a liquido a seconda che sia solidificazione o fusione) e ΔT è la differenza di temperatura tra il fluido termovettore e il PCM.

$$k = \sqrt{\frac{Ste}{2}} \quad \text{con } Ste = \frac{c\Delta T}{L} \quad (10)$$

Nella fase di scarica (carica), durante le ore successive alla prima, sarà presente uno strato di materiale già solidificato (fuso), che agisce da resistenza termica aggiuntiva per un'ulteriore propagazione del fronte di

transizione di fase. Per tenere in considerazione tale strato, il contributo alla propagazione del fronte di transizione di fase della i -esima ora è calcolato come descritto in **Equazione 11**. Esso, infatti, è calcolato come la differenza tra due termini. Il primo è il fronte che si otterrebbe con le condizioni al contorno della i -esima ora applicate a tutte le i ore, mentre il secondo rappresenta il fronte già solidificato nelle ore precedenti.

$$s(t_i) = 2 \cdot k_i \cdot \sqrt{\alpha_i \cdot (i \cdot 60 \cdot 60)} - \sum_{j=1}^{i-1} s(t_j) \quad (11)$$

Il fronte di transizione di fase totale sarà, infine, dato dalla somma dei contributi di ogni ora.

Per ottenere la completa transizione di fase all'interno del serbatoio shell and tube, deve essere verificata la completa solidificazione (o fusione) nella sua sezione critica, definita come la sezione con le condizioni maggiormente sfavorevoli. In questo layout, essa è rappresentata dalla sezione di uscita del fluido termovettore (**Figura 17a**). Il valore orario di temperatura dato come input, infatti, si riferisce alla sezione di entrata del fluido termovettore; poiché, per tutta la lunghezza del tubo, il fluido scambia calore con il PCM, nella sezione di uscita la differenza di temperatura tra acqua e PCM (il numeratore del numero di Stefan in **Equazione 10**) sarà minore rispetto a quella della sezione di entrata. In corrispondenza della sezione di uscita si avrà, dunque, un valore minore del numero di Stefan e quindi una propagazione più lenta del fronte. Le temperature nella sezione di uscita sono calcolate tramite il metodo $\epsilon - NTU$ [8], effettuato iterativamente. In questo modo, si ottiene la temperatura del fluido termovettore nella sezione di uscita, utile per il calcolo della propagazione del fronte. La procedura iterativa per ottenere la propagazione del fronte ad ogni ora è:

1. Prima ipotesi di un fronte medio orario, $s_{medio} = \frac{s_{max}}{2}$
2. Calcolo della resistenza termica totale durante lo scambio termico, somma della resistenza convettiva dell'acqua, resistenza conduttiva del tubo e resistenza conduttiva dello strato medio di PCM formato, mostrato in **Equazione 12**. h_f è il coefficiente di convezione dell'acqua, H è la lunghezza del tubo, r_{int} è il raggio interno del tubo, r_{ext} è quello esterno

$$R_{tot} = R_{conv} + R_{cond,tubo} + R_{cond,PCM}$$

$$R_{tot} = \frac{1}{h_f \cdot 2\pi H r_{int}} + \frac{\ln\left(\frac{r_{ext}}{r_{int}}\right)}{2\pi \lambda_{wall} H} + \frac{\ln\left(\frac{r_{ext} + s_{medio}}{r_{ext}}\right)}{2\pi \lambda_s H} \quad (12)$$

3. Tramite la resistenza termica totale si trova l'efficienza ϵ nel caso di materiali con cambiamento di fase: $\epsilon = 1 - e^{-NTU}$ con $NTU = \frac{1}{R_{tot} \cdot c_{p,water} \cdot mfr}$, dove mfr e $c_{p,water}$ sono la portata massica e il calore specifico dell'acqua
4. Per mezzo dell'efficienza ϵ , e applicando la conservazione dell'energia sul fluido termovettore, si calcola la temperatura dell'acqua nella sezione di uscita $T_{water,u}$ in funzione di quella della sezione di entrata $T_{water,i}$, e della temperatura di fusione (**Equazione 13**).

$$T_{water,u} = T_{water,i} + \epsilon \cdot (T_{fusione} - T_{wat,i}) \quad (13)$$

5. Inserendo la temperatura dell'acqua della sezione di uscita nel problema di Stefan si calcola il fronte orario in tale sezione.
6. Si ottiene il fronte medio orario come la media tra il fronte nella sezione di entrata e quello della sezione di uscita e lo si paragona al fronte medio utilizzato nell'ipotesi del punto 1. In caso di discrepanza, si torna al punto 2, inserendo il nuovo fronte medio trovato, fino a convergenza.

Il coefficiente convettivo dell'acqua di **Equazione 12** è funzione del numero di Nusselt, a sua volta funzione di parametri geometrici e dei numeri di Reynolds, Re , e Prandtl, Pr . In regime laminare, caso al quale appartiene questo layout, il calcolo del coefficiente convettivo viene effettuato come mostrato da **Equazione 14** [8].

$$h_{water} = \frac{Nu \cdot \lambda_{water}}{2 \cdot r_{int}} \quad \text{con} \quad Nu = 3.66 + \frac{0.0668 \cdot \frac{2 \cdot r_{int}}{H} \cdot Re \cdot Pr}{1 + 0.004 \cdot \left(\frac{2r_{int}}{H} \cdot Re \cdot Pr \right)^{2/3}} \quad (14)$$

Da un'analisi sulle tre resistenze di **Equazione 12**, si evince come la resistenza conduttiva del PCM, da pochi millimetri di spessore del fronte in poi, sia almeno un ordine di grandezza maggiore delle altre due resistenze presenti, come mostrato in **Figura 19**.

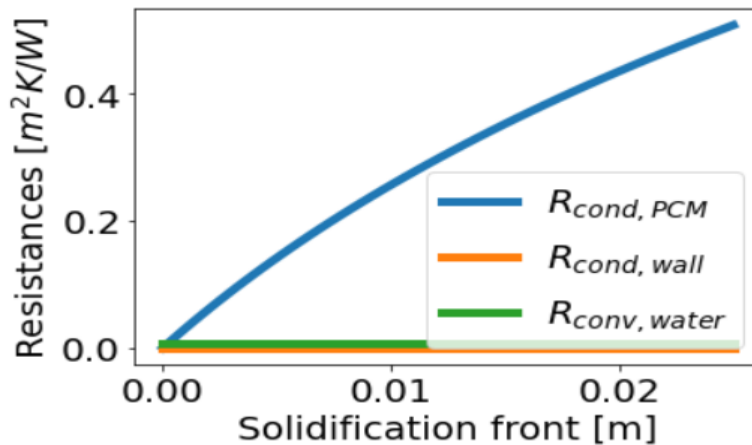


Figura 17. Confronto tra le resistenze presenti in Equazione 12 in funzione dello spessore del fronte di solidificazione di PCM del primo layout.

Implementando, in questa procedura, le proprietà effettive del PCC, si ottengono i fronti di transizione di fase totali nella sezione critica, ovvero la sezione di uscita dell'acqua, in funzione del contenuto di additivo, per definire le quantità minime e ottimali di additivo.

2.2.2 Risultati

Tramite l'analisi descritta nella sezione precedente, si definiscono le quantità di additivo minime (ove presenti) e ottimali nei due layout proposti durante i processi di carica e scarica dei PCC.

- Primo layout (shell & tube).

La distanza target da raggiungere in questo layout per ottenere la solidificazione è di 2.5 cm, ovvero metà dell'interasse tra tubi adiacenti (**Figura 17b**).

- Solidificazione: data la temperatura di solidificazione di 12.5°C, le ore disponibili per la solidificazione sono tredici. Il fronte di solidificazione del PCM non additivato è pari a 1.89 cm nella sezione di ingresso e 1.53 cm in quella di uscita. Entrambi i valori sono minori della distanza target e, dunque, la completa solidificazione non avverrà. Inserendo GNP25 all'interno del PCM, si ottiene un aumento del fronte di solidificazione in funzione della quantità di additivo, come mostrato, per le sezioni di ingresso e uscita, in **Figura 20**.

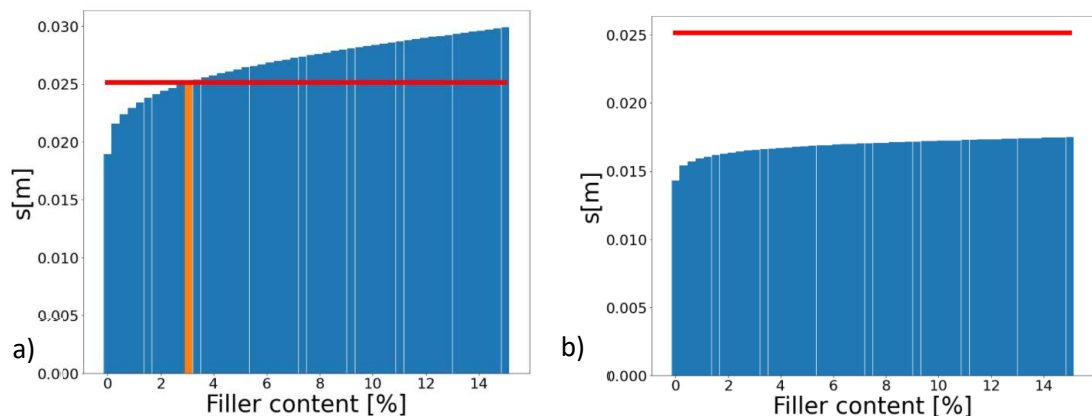


Figura 18. Fronte di solidificazione totale in funzione del contenuto di nano-inclusioni, a) nella sezione di ingresso e b) nella sezione di uscita

Il fronte raggiunge la distanza target nella sezione di entrata per contenuti di GNP25 maggiori di 3.06%. Nella sezione di uscita, invece, il fronte totale sarà sempre minore della distanza target (nel range di contenuto considerato), con conseguente incompleta solidificazione nel serbatoio durante il processo di scarica. In **Figura 21**, è mostrata l'analisi di Pareto per la definizione del contenuto di additivo ottimale. Come ascissa è presente il calore latente effettivo del PCC, indice dell'energia specifica, mentre come ordinata è presente la diffusività termica effettiva, indice della potenza specifica.

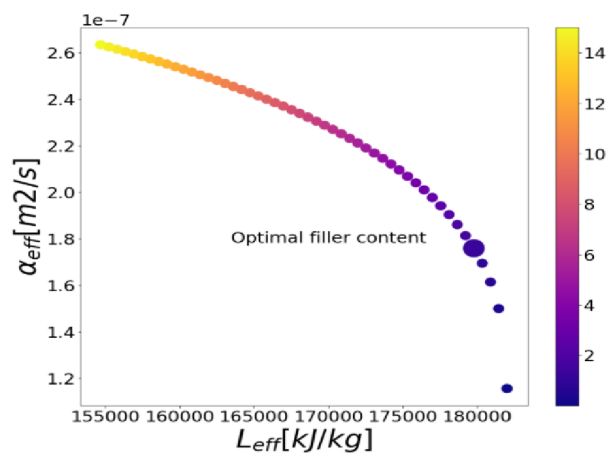


Figura 19. Analisi di Pareto dell'energia e della potenza specifica, nel caso del layout shell & tube, dove il PT15 è additivato con GNP25.

- Fusione: data la temperatura di fusione di 12.5 °C, undici ore sono disponibili per la fusione del PCM. Con il solo PCM, nella sezione di ingresso si ottiene un fronte totale di 1.88 cm, mentre in quella di uscita il fronte massimo è di 1.57 cm: essendo i due valori minori della distanza target la completa fusione non avviene. Inserendo GNP25 all'interno del PCM, si riesce a coprire una frazione maggiore della distanza target, nella sezione di entrata, a partire da un contenuto di nano-inclusione del 9.18%. Nuovamente, nella sezione di uscita, il fronte non raggiunge la distanza target nel range di nano-inclusioni considerato. La completa fusione, dunque, non avverrà neanche per il PCC durante il processo di carica.

È interessante considerare come, sia nel caso della solidificazione che in quello della fusione, non tutte le ore partecipino significativamente alla propagazione del fronte di transizione di fase. A causa dello strato di materiale già solidificato (o fuso) nelle ore precedenti, infatti, in alcune ore la

propagazione del fronte aggiuntivo è trascurabile. Ciò è dovuto sia al particolare valore orario di temperatura dell'applicazione considerata, sia alle proprietà termo-fisiche dei materiali utilizzati.

In **Tabella 5**, sono riassunti i risultati delle analisi effettuate sul primo layout.

Tabella 5. Sommario dei risultati ottenuti con il primo layout, nel quale GNP25 è stato inserito all'interno di una matrice di PT15.

Processo	Sezione	Ore totali disponibili	Ore effettive	Percentuale ottimale [%]	Percentuale minima [%]
Scarica	Ingresso	13	8	1.22 %	3.06 %
	Uscita	13	8	1.22 %	>15 %
Carica	Ingresso	12	5	3.98 %	9.18 %
	Uscita	11	5	3.98 %	>15 %

- Secondo layout (bottiglie con all'interno PCM micro-incapsulato inserite in un serbatoio d'acqua). In questo caso la distanza target è il raggio della bottiglia, ovvero 4.45 cm (**Figura 18b**). Considerando la solidificazione, nel caso del PCM non additivato, il fronte totale è maggiore della distanza target a partire dalla settima ora (delle 14 disponibili). Durante il processo di scarica avviene, dunque, la solidificazione completa del PCM micro-incapsulato all'interno della bottiglia. Anche nel caso della fusione, il fronte del PCM non additivato raggiunge una distanza maggiore di quella target, con conseguente completa fusione del PCM micro-incapsulato durante la fase di carica. Questo layout, con il PCM considerato, non necessita, dunque, nano-inclusioni per ottenere le complete transizioni di fase durante l'applicazione giornaliera considerata.

Nel secondo layout, nonostante la distanza target sia maggiore di quella del primo, avvengono le complete transizioni di fase. Ciò è dovuto alle differenze tra le proprietà termo-fisiche dei PCM considerati nei due layout. Il PCM micro-incapsulato, infatti, presenta una maggiore diffusività termica e, soprattutto, un rapporto calore specifico-calore latente notevolmente maggiore. Questo rapporto, moltiplicato per la differenza di temperatura, definisce il numero di Stefan, il quale è direttamente proporzionale alla propagazione del fronte di transizione di fase (**Equazione 10**). Vale la pena notare, però, che il rapporto è notevolmente maggiore poiché il calore latente del PCM micro-incapsulato è circa quattro volte minore di quello del PCM non micro-incapsulato.

3 Conclusioni

Il miglioramento del trasferimento di calore rappresenta un aspetto chiave per aumentare l'efficienza di PCM in applicazioni di accumulo termico. La complessità dei fattori che influenzano la conducibilità termica effettiva di un nano-composito rimane uno dei punti critici per il corretto sviluppo di un modello capace di predire la conducibilità termica effettiva partendo dalle proprietà dei materiali che compongono il nano-composito. Una delle proprietà più interessanti è rappresentata dal valore delle resistenze termiche alle interfacce tra matrice e inclusione, poiché governano il flusso di calore all'interno del composito. Una stima del loro valore in funzione del contenuto di additivo, effettuato grazie a confronti tra simulazioni numeriche e misure sperimentali, rappresenta un passo nella comprensione della non-linearità della conducibilità termica effettiva dei nano-compositi in funzione della quantità di nano-inclusioni. Un miglioramento del modello potrebbe nascere dal confronto tra un maggiore numero di campagne sperimentali e simulazioni numeriche, sia in termini di contenuto che di quantità di filler. In una visione più ampia, si potrebbero combinare i confronti tra campagne estensive di misura sperimentale (o dati di letteratura) e simulazioni numeriche con tecniche di *machine learning*, per definire correlazioni tra le resistenze termiche alle interfacce in funzione dei contenuti di inclusioni [17-20], in modo da ottenere modelli privi di parametri liberi.

Per lo sviluppo dei PCC in chiave applicativa, invece, una simulazione numerica che parta dalle proprietà dei materiali che compongono il nano-composito fino ad arrivare all'applicazione a livello dell'impianto rappresenta una linea guida per la scelta dei materiali stessi e delle soluzioni impiantistiche. Ulteriori passi in avanti sono rappresentati dalla validazione delle stime analitiche attraverso simulazioni di CFD o misure sperimentali.

Si potrebbero, inoltre, approfondire ulteriormente soluzioni per ottenere nano-compositi più stabili: la precipitazione delle inclusioni con il PCM in fase liquida, infatti, rimane un aspetto critico per questo tipo di materiali. Tra tali soluzioni, le procedure chimiche, come la funzionalizzazione delle superfici [13], sono le più promettenti e utilizzate. Uno studio della variazione delle resistenze termiche all'interfaccia in funzione di tali procedure porterebbe a scelte di procedure ottimizzate a seconda del layout. Per ovviare totalmente al problema della precipitazione, invece, si potrebbe considerare l'utilizzo di PCC formati da PCM che sfruttano transizioni tra fasi solide [15] anche se si tratta di soluzioni con maturità tecnologica ancora troppo bassa.

Per aumentare la frazione di PCC che solidifica (o fonde) durante l'applicazione, invece, un'ulteriore aggiunta di nano-inclusioni (oltre il 15%) sarebbe controproducente per l'elevata perdita di calore latente del PCM. Per ottenere, a parità di contenuto di additivo, maggiori conducibilità termiche, si potrebbero utilizzare differenti nano-inclusioni in contemporanea in modo da ottimizzare il flusso termico all'interno del composito [14]. Tralasciando l'uso di nano-inclusioni, la soluzione più semplice è rappresentata dall'utilizzo di scambiatori con maggiori aree di scambio termico. Un'ulteriore soluzione consiste nell'uso di PCM micro-incapsulati (come il materiale utilizzato nel secondo layout), detti *phase change slurries*: in questo modo si eviterebbe lo strato di materiale solido (o liquido) che riduce la velocità di trasferimento di calore. Si potrebbero, inoltre, inserire gli additivi all'interno del singolo micro-incapsulato, con una conseguente meno rilevante precipitazione delle nano-inclusioni. Tale soluzione, però, causa una diminuzione di calore latente ancora maggiore della nano-additivazione a parità di materiale: comuni miscele di *phase change slurries* sono composti solo dal 30% circa di PCM. Una soluzione con analoghi benefici e criticità consiste nelle cosiddette dispersioni a cambiamento di fase (*phase change dispersions*), ovvero emulsioni di PCM dispersi, stabilizzati tramite surfattanti, all'interno di una fase continua, solitamente acqua [16].

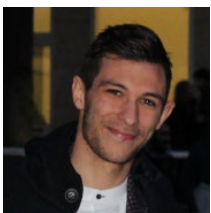
4 Riferimenti bibliografici

1. IRENA, "Innovation Outlook: Thermal Energy Storage", International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi, 2020.
2. M. Neri, E. Chiavazzo, L. Mongibello, "Numerical simulation and validation of commercial hot water tanks integrated with phase change material-based storage units", *Journal of Energy Storage*, vol.32 (2020).
3. V. Kumaresan, R. Velraj, S.K. Das, "The effect of carbon nanotubes in enhancing the thermal transport properties of PCM during solidification", *Heat Mass Transfer*, vol. 48, (2012), 1345–1355.
4. A. Ribezzo, M. Fasano, L. Bergamasco, L. Mongibello, E. Chiavazzo, "Multi-scale numerical modelling for predicting thermo-physical properties of phase-change nanocomposites for cooling energy storage", *TECNICA ITALIANA-Italian Journal of Engineering Science*, Vol. 65 (2021), 201-204.
5. R. J. Warzoha, A. S. Fleischer, "Effect of Graphene Layer Thickness and Mechanical Compliance on Interfacial Heat Flow and Thermal Conduction in Solid-Liquid Phase Change Materials", *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 6 (2014), 12868–12876.
6. Digimat, "User's Manual", Release 2020 FP1, e-Xstream (2020).
7. David W. Hahn, M. Necati Özişik, "Heat Conduction", (2012) John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, New Jersey.
8. Adrian Bejan, Allan D. Kraus, "Heat Transfer Handbook", Chapter 11 (2003), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey.
9. T. Mori, K Tanaka, "Average stress in the matrix and average elastic energy of materials with misfitting inclusions", *Acta Metall. Mater.*, vol. 21 (1973), 571-574.
10. J. D. Eshelby, R. E. Peierls, "The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion and related problems", *Proceedings of the Royal Society of London*, vol.24 (1957).

11. K. Chu, C. Jia, W. Li, "Effective thermal conductivity of graphene-based composites", *Applied Physics Letters*, vol. 101 (2012).
12. N. Shenogina, S. Shenogin, L. Xue, and P. Keblinski, "On the lack of thermal percolation in carbon nanotube composites", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87 (2005).
13. A. K. Mishra, B. B. Lahiri, and J. Philip, "Effect of Surface Functionalization and Physical Properties of Nanoinclusions on Thermal Conductivity Enhancement in an Organic Phase Change Material", *ACS Omega*, vol.3 (2018), 9487–9504.
14. G. He, X. Tian, Y. Dai, X. Li, C. Lin, Z. Yang, and S. Liu, "Bioinspired interfacial engineering of polymer based energetic composites towards superior thermal conductivity via reducing thermal resistance", *Applied Surface Science*, Vol. 493 (2019), 679-690.
15. A. Fallahi, G. Guldentops, M. Tao, S. Granados-Focil, S. Van Dessel, "Review on solid-solid phase change materials for thermal energy storage: Molecular structure and thermal properties", *Applied Thermal Engineering*, Vol. 127 (2017), 1427-1441.
16. P. O'Neill, L. Fischer, R. Revellin, J. Bonjour, "Phase change dispersions: A literature review on their thermo-rheological performance for cooling applications", *Applied Thermal Engineering*, Vol. 192 (2021).
17. M. Fasano, M. B. Bigdeli, M. R. V. Sereshk, E. Chiavazzo, P. Asinari, "Thermal transmittance of carbon nanotube networks: Guidelines for novel thermal storage systems and polymeric material of thermal interest", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 41 (2015), 1028-1036.
18. A. Khodayari, M. Fasano, M. B. Bigdeli, S. M. Nejad, E. Chiavazzo, P. Asinari, "Effect of interfacial thermal resistance and nanolayer on estimates of effective thermal conductivity of nanofluids", *Case Studies in Thermal Engineering*, Vol. 12 (2018), 454-461.
19. M. B. Bigdeli, M. Fasano, "Thermal transmittance in graphene based networks for polymer matrix composites", *International Journal of Thermal Sciences*, Vol. 117 (2017), 98-105.
20. S. M. Nejad, R. Srivastava, F. M. Bellussi, H. C. Thielemann, P. Asinari, M. Fasano, "Nanoscale thermal properties of carbon nanotubes/epoxy composites by atomistic simulations", *International Journal of Thermal Sciences*, Vol. 159 (2021).

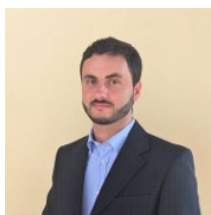
Appendice: Curriculum Scientifico del Gruppo di Lavoro

Alessandro Ribezzo



Ha ricevuto la Laurea Magistrale in Ingegneria Meccanica nel 2020, collaborando con il Barcelona Supercomputing Center per simulazioni RANS del profilo del vento in terreni complessi. Attualmente è Dottorando di Ricerca presso il Politecnico di Torino, con il tema principale dello studio di materiali a cambiamento di fase additivati tramite nano-inclusioni sia dal punto di vista delle simulazioni numeriche che da quello delle misure sperimentali.

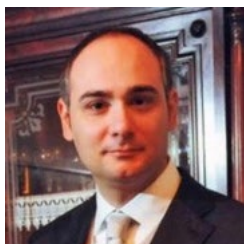
Matteo Fasano



Matteo Fasano è Ricercatore (RTDb) e co-direttore del Multi-Scale Modeling Laboratory - SMaLL presso il Politecnico di Torino. Ha completato il dottorato di ricerca in Energetica e Nanotecnologie presso il Politecnico di Torino nel 2015. Durante gli studi di dottorato, Matteo è stato ricercatore in visita per un anno presso il Department of Nanomedicine dello Houston Methodist Research Institute (Houston, TX-USA) e poi presso il Massachusetts Institute of Technology (Cambridge, MA-USA). Ha anche collaborato con scienziati dell'Imperial College (Londra, UK) e dell'Università del Minnesota (Minneapolis, MN-USA). La sua tesi di dottorato è stata premiata come miglior elaborato dal Dipartimento dell'Energia del Politecnico di Torino nel 2015 e dall'ENI Award nel 2017, considerato il più prestigioso premio per i giovani scienziati in campo energetico. Dal 2014 è (co) autore di oltre 50 pubblicazioni, inclusi articoli altamente citati su *Nature Communications*, *Nature Sustainability* e *Science Advances*. È attivo da più di dieci anni nella modellazione

del trasferimento di calore e massa in un'ampia varietà di applicazioni. In particolare, bio/nanotecnologie, sospensioni colloidali, compositi a base di polimeri e materiali nanoporosi per l'accumulo di energia termica sono stati studiati con vari approcci numerici, tra cui tecniche di modellazione atomistica (dinamica molecolare, Monte Carlo), mesoscopica e continua, così come strumenti di apprendimento automatico. Matteo Fasano è attualmente coinvolto in tre progetti di ricerca europei e due nazionali che si occupano di simulazioni multiscala di materiali nanostrutturati per applicazioni che spaziano dal campo ambientale a quello energetico.

Eliodoro Chiavazzo



Eliodoro Chiavazzo è il direttore del Multi-Scale Modeling Laboratory - SMaLL (www.polito.it/small) e Professore Associato (con abilitazione scientifica nazionale a professore ordinario) in Fisica Tecnica presso il Dipartimento di Energia del Politecnico di Torino. Il suo principale interesse di ricerca si concentra sulla modellazione dei fenomeni di trasporto in materiali e dispositivi per uso energetico a diverse scale: scala atomistica (tramite dinamica molecolare), scala mesoscopica e scala macroscopica (termo-fluidodinamica). Il Prof. Chiavazzo è autore o coautore di circa 80 articoli

internazionali sottoposti a peer review inclusi diversi articoli su prestigiose riviste multidisciplinari, nonché di 5 brevetti.

Il Prof. Chiavazzo ha ricevuto il dottorato di ricerca nel 2009 presso l'Istituto Federale Svizzero di Tecnologia (ETH-Zurigo) sulla modellazione multi-scala di meccanismi cinetici chimici complessi. Nel 2013 ha ricevuto una borsa Fulbright presso la università di Princeton. Il Prof. Chiavazzo è vice-coordinatore del corso di studi in Ingegneria Meccanica e membro del collegio dei docenti di dottorato di ricerca in Energetica presso il Politecnico di Torino. È inoltre docente titolare del corso di "Applicazioni avanzate di Fisica Tecnica" (250+ nuovi studenti / anno - programmi in inglese e italiano) e del corso di "Energy Storage" (100+ nuovi studenti / anno - programma in inglese).

Il Prof. Chiavazzo gestisce 4 progetti europei dove è Work Package Leader e Steering Board Member dei progetti: FET-OPEN Sofia (H2020) e NanoInformaTIX (H2020). È Task Leader in BIG-MAP (H2020) ed è inoltre coinvolto in VIMMP (H2020). Inoltre, il Prof. Chiavazzo è attualmente responsabile scientifico di due progetti di ricerca a livello nazionale (ovvero un PRIN 2017 ed un contratto di collaborazione scientifica con ENEA e finanziato dal MISE). È stato responsabile scientifico in progetti di ricerca sui materiali per applicazioni energetiche finanziati da industrie (GM, SMAT). È stato co-responsabile di progetti di collaborazione con il Massachusetts Institute of Technology. È membro del comitato editoriale di due riviste internazionali: Scientific Reports (Springer-Nature) ed Entropy (MDPI).