



Ricerca di Sistema elettrico

Selezione e caratterizzazione di sali e nanoparticelle per lo sviluppo di sistemi innovativi a proprietà termiche incrementate e identificazione dei metodi di sintesi

A. Miliozzi, A. Spadoni, E. Veca, S. Sau, R. Liberatore, M. Lanchi

Selezione e caratterizzazione di sali e Nanoparticelle per lo sviluppo di sistemi innovativi a proprietà termiche incrementate e identificazione dei metodi di sintesi

A. Miliozzi, A. Spadoni, E. Veca, S. Sau, R. Liberatore, M. Lanchi (ENEA)

Dicembre 2019

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 – 1^a annualità

Obiettivo: *Tecnologie*

Progetto: Progetto 1.9 Solare Termodinamico

Linea di attività: LA 1.12 - *Selezione e caratterizzazione di sali e Nano-Particelle per la realizzazione di nuovi materiali a proprietà termiche incrementate*

Responsabile del Progetto: Alberto Giaconia, ENEA

Indice

SOMMARIO	4
1 INTRODUZIONE	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI	7
2.1 I MATERIALI A CAMBIAMENTO DI FASE.	7
2.2 LE NANOPARTICELLE.....	16
2.3 I METODI DI PRODUZIONE	18
2.3.1 <i>Metodo ad un passo</i>	18
2.3.2 <i>Metodo a due passi</i>	18
2.3.3 <i>Scelta del metodo</i>	19
2.4 STRUMENTI PER LA CARATTERIZZAZIONE	22
2.5 SELEZIONE DI MATERIALI E METODI PER IL PROGETTO	27
2.5.1 <i>I sali</i>	27
2.5.1.1 Sali con temperature di fusione medio-basse (120-200°C)	27
2.5.1.2 Sali con temperature di fusione medie (200-350°C).....	27
2.5.1.3 Sali con temperature di fusione medio-alte o alte (>350°C)	28
2.5.2 <i>Le nanoparticelle</i>	29
2.5.3 <i>Il metodo di sintesi</i>	29
2.5.4 <i>La caratterizzazione</i>	29
3 CONCLUSIONI	31
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	33
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI	35

Sommario

Il presente documento descrive il lavoro svolto nell'ambito della Linea di Attività LA12 (PAR 2019) del pacchetto di lavoro WP1 "Sviluppo e caratterizzazione di fluidi termici avanzati per CSP" relativo al Tema di Ricerca 1.9 "Solare termodinamico" del Piano Triennale per la Ricerca di Sistema Elettrico 2019-2021.

L'affermazione della tecnologia solare a concentrazione (CSP) nel contesto delle tecnologie energetiche rinnovabili passa anche attraverso lo sviluppo di fluidi termici incrementati al fine di trasferire e/o immagazzinare calore in modo efficiente ed economicamente sostenibile. Di recente l'attenzione della comunità scientifica internazionale è stata rivolta allo sviluppo dei Nanofluidi, materiali innovativi caratterizzati da migliorate proprietà termofisiche (elevato calore specifico e diffusività termica) ed affidabilità, allo scopo di incrementare la compattezza dei sistemi energetici e di aumentarne l'efficienza.

Ad oggi, le caratteristiche dei Nanofluidi (NF) e/o materiali a cambiamento di fase a proprietà incrementate (NEPCM) a media e alta temperatura sono dimostrate solo su scala di laboratorio. Per poter promuovere l'applicazione dei nanofluidi nel settore CSP e portarli ad un utilizzo diffuso su scala commerciale si rende necessaria una attività di sviluppo, ottimizzazione, caratterizzazione e infine dimostrazione su prototipi di dimensioni reali, con particolare attenzione all'aspetto della stabilità termica e al costo di produzione. Tale percorso di sviluppo rappresenta la linea d'azione della presente attività di ricerca, articolata nel triennio 2019-2021.

In questo primo anno di attività è stata svolta un'estensiva analisi teorica su nuovi possibili materiali per la produzione di NF, costituiti da fluido base e Nanoparticelle, da utilizzare per il trasferimento e la conservazione del calore in impianti CSP in vari intervalli di temperatura operativa (medio-bassa, 120-200°C; media, 200-350°C; alta, >350°C). In particolare l'attenzione è stata rivolta alla macro-categoria dei sali fusi, da utilizzare sia come fluido base che come PCM, in virtù delle buone caratteristiche termiche (capacità, conducibilità, effusività, diffusività, ..) e del basso costo. Sono state inoltre investigate le possibili metodologie di sintesi dei NF, che influenzano fortemente le proprietà finali del materiale, con l'identificazione di una categoria di metodi che garantisca una diretta scalabilità dei processi e una rapida industrializzazione.

Le proprietà termofisiche dei sali selezionati in questa prima annualità, quali la capacità termica, la conducibilità, l'effusività e la diffusività saranno successivamente incrementate attraverso l'uso di opportune nanoparticelle per realizzare nuovi NF o NEPCM. Un altro fattore che sarà oggetto di indagine è la viscosità del mezzo alla temperatura di lavoro, determinante a stabilire la pompabilità del NF e l'insorgere dei moti convettivi all'interno del NEPCM. Sarà inoltre valutata la durabilità (mantenimento nel tempo delle proprietà termiche) dei nuovi materiali.

I risultati del presente lavoro, in termini di selezione dei materiali e dei processi di interesse per la produzione di NF a proprietà termiche incrementate per il trasferimento e l'accumulo di calore in impianti CSP, forniranno le indicazioni per la successiva attività di sintesi e caratterizzazione sperimentale di innovativi NF che verrà svolta in collaborazione con l'Università di Perugia nel biennio 2020-2021.

1 Introduzione

Il presente documento descrive il lavoro svolto nell'ambito della Linea di Attività LA12 (PAR 2019) del pacchetto di lavoro WP1 "Sviluppo e caratterizzazione di fluidi termici avanzati per CSP" relativo al Tema di Ricerca 1.9 "Solare termodinamico" del Piano Triennale per la Ricerca di Sistema Elettrico 2019-2021.

Una delle principali attività di ricerca in corso a livello internazionale sulla tecnologia solare a concentrazione (CSP) riguarda lo sviluppo e la caratterizzazione termo-fisica di nuovi fluidi termici atti al trasferimento e alla conservazione del calore per l'incremento dell'efficienza di conversione termo-elettrica e la riduzione dei costi operativi di impianto [1].

Tipicamente gli impianti CSP commerciali usano oli sintetici ($T_{max}:400^{\circ}C$) come fluido termovettore (HTF) e sali fusi come mezzo di accumulo del calore (HSM). Tale concetto è stato superato da ENEA agli inizi degli anni 2000 attraverso lo sviluppo di una nuova tecnologia di collettori parabolici lineari in cui l'HSM ed il HTF sono costituiti dallo stesso fluido, il sale solare, ossia una miscela binaria di nitrati di sodio e potassio, stabile fino a $550^{\circ}C$, per perseguire i seguenti obiettivi (Figura 1): i) incremento della temperatura operativa massima del campo solare fino a $550^{\circ}C$; ii) aumento della densità di energia dell'accumulo termico per effetto dell'incremento della temperatura operativa massima (accumulo più compatto); iii) incremento dell'efficienza del ciclo termodinamico per effetto dell'incremento della temperatura operativa massima; iv) riduzione dei costi del sistema di accumulo a seguito dei ridotti volumi e dell'assenza di uno scambiatore HTF-HSM (accumulo diretto).

Il principale limite di tale tecnologia risiede nell'elevata temperatura di solidificazione dei sali ($240^{\circ}C$), che richiede una tracciatura elettrica del circuito ed una gestione attenta dei punti freddi.

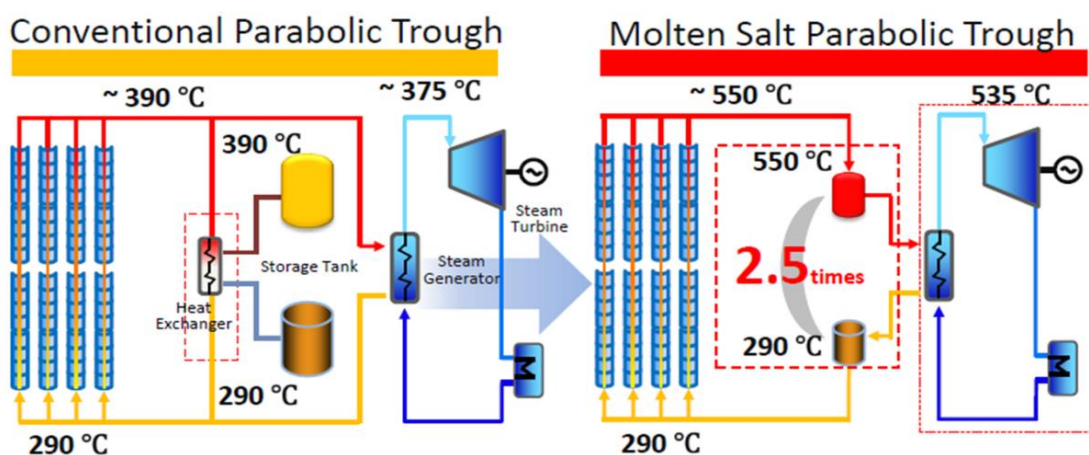


Figura 1- Confronto tra il concetto classico di CSP e quello sviluppato da ENEA.

La tecnologia ENEA è stata dimostrata e validata attraverso la realizzazione e l'esercizio di diversi prototipi su scala reale (Impianto Archimede Enel [2], impianto MATS [3], impianto Demo ASE [4]), in cui l'utilizzo dei sali fusi come fluido termovettore e come mezzo di accumulo termico è stato verificato sperimentalmente, con l'identificazione dei vantaggi e dei limiti intrinseci delle associate proprietà termofisiche.

Un possibile sviluppo della tecnologia riguarda il miglioramento di tale materiale attraverso la modifica della composizione della miscela o l'aggiunta di nanoparticelle per ottenere Nanofluidi (NF) e/o materiali a cambiamento di fase a proprietà incrementate (PCM, NEPCM) [5].

Tale attività richiede, chiaramente, tre differenti fasi successive: misura delle proprietà termofisiche, caratterizzazione fluidodinamica e di trasferimento del calore e, infine, simulazione fluido-dinamica e termica dei componenti.

La presente attività è dedicata alla selezione di opportune formulazioni di sali fusi da poter utilizzare per la sintesi di nuovi NF atti al trasferimento e alla conservazione del calore prodotto in impianti CSP funzionanti a medio-bassa (120-200°C), media (200-350°C) ed alta (>350°C) temperatura, e finalizzati sia all'incremento dell'efficienza di scambio termico durante l'assorbimento e il trasferimento del calore, sia all'incremento della dispacciabilità dell'energia termica disponibile.

Le proprietà termiche dei sali selezionati saranno successivamente migliorate (biennio 2020-2021) attraverso l'aggiunta di piccole quantità di opportune nanoparticelle (NP) per ottenere Nano-Fluidi o Nano PCM avanzati [6]. Le principali caratteristiche termofisiche, che verranno verificate sperimentalmente, sono la capacità, la conducibilità, l'effusività e la diffusività. Verrà attentamente valutata anche la viscosità del mezzo alla temperatura di lavoro in quanto determinante per la pompabilità del NF o per l'innesco dei moti convettivi all'interno del NEPCM. Sarà inoltre verificata la durabilità (mantenimento nel tempo delle proprietà termiche) dei nuovi materiali.

Nell'ambito del presente lavoro sono inoltre analizzati differenti metodi di sintesi al fine di individuare l'opzione più vantaggiosa in termini di proprietà del materiale e di scalabilità del processo produttivo. I risultati della presente analisi (formulazione dei sali, tipologia di NP e metodi di sintesi) rappresenteranno i dati di input per le successive attività di realizzazione e caratterizzazione dei nuovi materiali che verranno svolte in collaborazione con l'Università di Perugia.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 I materiali a cambiamento di fase.

Per realizzare un nuovo NF o NEPCM è innanzitutto necessario selezionare un adeguato mezzo di base [7] tenendo conto di diversi aspetti e caratteristiche tecniche quali le temperature operative, la capacità termica, l'efficienza di trasmissione termica, la stabilità termica e chimica, la sicurezza, la compatibilità ambientale, la completa reversibilità nei cicli di carico/scarico, il costo, la disponibilità e la riciclabilità. Il requisito inizialmente determinante nella selezione di un mezzo di base per una specifica applicazione è la temperatura di fusione (T_m), che deve essere compatibile con i livelli termici dell'utenza: essa deve essere largamente inferiore alla temperatura minima dell'utenza nel caso di NF o all'interno dell'intervallo termico operativo nel caso di NEPCM. In Figura 2 e Figura 3 sono rappresentate alcune classi di PCM distinte in base alla temperatura e alla entalpia di fusione. Come è facile osservare, i sali nitrati e i loro eutettici sono applicabili per temperature di fusione medio-basse/medie mentre per alte temperature di fusione si deve ricorrere a sali carbonati o cloruri.

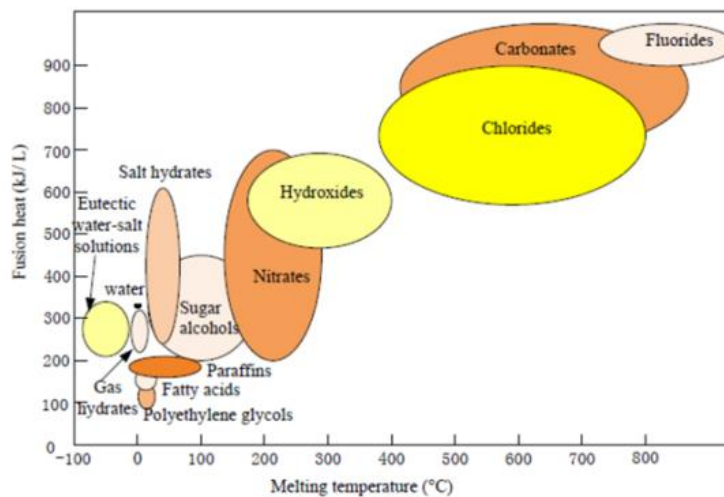


Figura 2- Classi di PCM con l'intervallo tipico di temperature e l'entalpia di fusione (ZAE Bayern) [8]

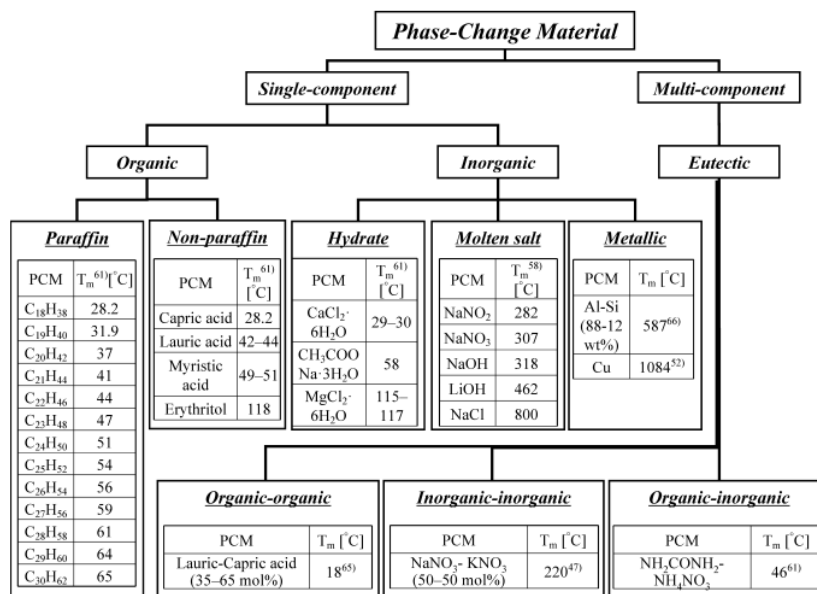


Figura 3- Classificazione dei PCM con esempi di PCM candidate e dei loro punti di fusione[10]

Non esistono in letteratura dati esaustivi sui calori latenti delle miscele ma è possibile stimare il loro valore al variare della composizione della miscela utilizzando le equazioni per le entalpie di eccesso descritte in diversi lavori [9-12].

La selezione del tipo di sale è condizionata non solo dai livelli termici caratteristici dell'applicazione, ma anche da altre proprietà termo-fisiche quali la densità (ρ), il calore specifico (c_p), il calore latente (ΔH) e la conducibilità termica (k) (Figura 4 e Figura 5).

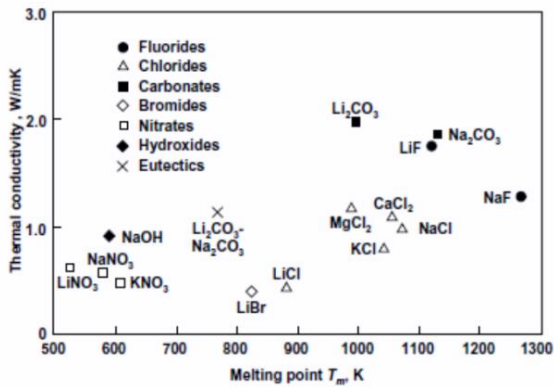


Figura 4- Conducibilità termica di alcune categorie di sali [13]

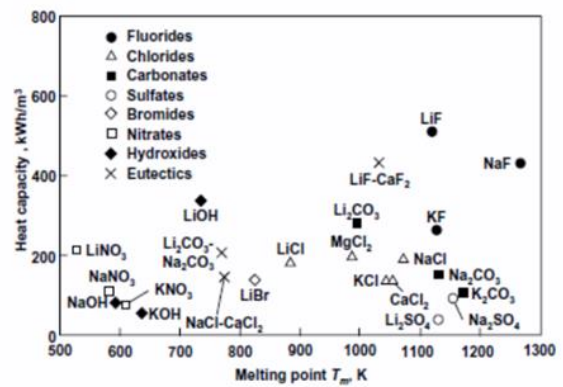


Figura 5- Capacità termica di alcune categorie di sali[13]

Infine, altro parametro fondamentale per la selezione dei PCM è il costo: in Figura 6 viene riportato il costo per kWh termico accumulabile di diversi materiali a cambiamento di fase.

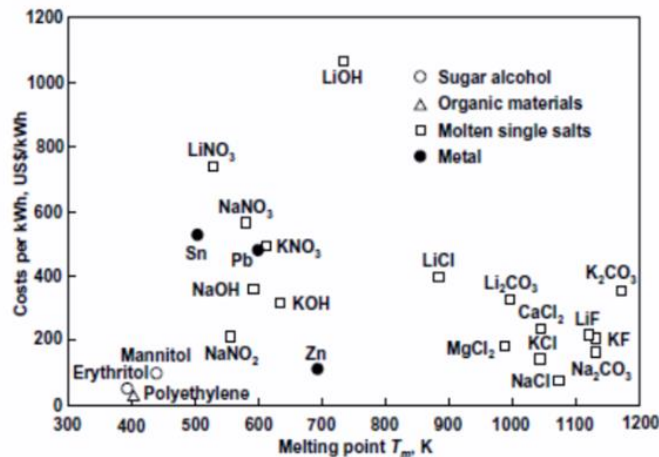


Figura 6- Costo indicativo di alcuni PCM [13]

Facendo riferimento alla temperatura di fusione dei sali e, di conseguenza, alla temperatura operativa di diverse tipologie di impianti CSP, possiamo suddividere sali in tre classi principali:

- sali con temperature di fusione medio-basse (120-200°C);
- sali con temperature di fusione medie (200-350°C);
- sali con temperature di fusione medio-alte o alte (>350°C)

In Tabella 1, Tabella 2 e Tabella 3 sono riportate le principali proprietà termofisiche di alcuni sali fusi suddivisi secondo le tre categorie precedenti. Tali dati sono stati reperiti dalla letteratura [6,14-28].

Per gli impianti solari che lavorano a temperature medie (generalmente tra 150 e 350°C), i "sali solari", ossia una miscela di $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ (60:40%wt) con transizione di fase solido-liquido tra 220 e 230°C, mostrano eccellenti caratteristiche sia come HTF che come HSM/PCM. Ovviamente, come molti PCM, i sali nitrati sono caratterizzati da una bassa conduttività termica (0,5 W/m°C).

Per gli impianti solari a media/medio-alta temperatura sono disponibili diversi tipi di sali nitrati da destinare ad applicazioni industriali (calore di processo) o generazione di energia, come evidenziato in Figura 7.

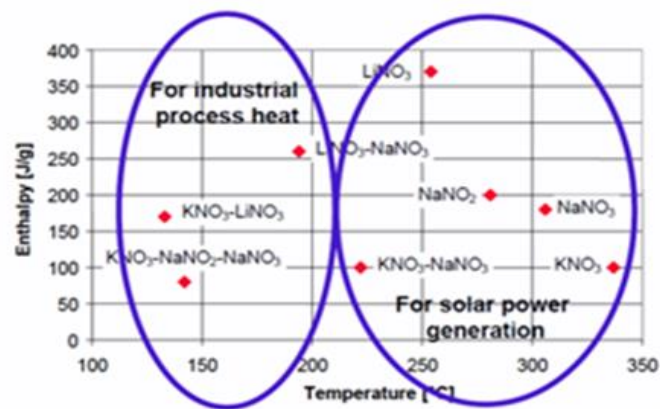


Figura 7- Sali nitrati per applicazioni solari a media temperatura [29]

Tabella 1 – Proprietà termo-fisiche di sali con temperature di fusione medio-basse (120-200°C)

Mezzo di accumulo	a) wt% b) mol%	Densità (kg/m ³)		Var vol %	T. fusione (°C)		Cal. Spec. (kJ/kg/C)		Cal. Lat. (kJ/kg)	Conducibilità (W/m/C)		Visc. din. kg/m/s	Costo unitario €/kg	Cap. volu kWh/m ³	Costo €/kWh
		Solido	Liquido		Inizio	Fine	Solido	Liquido		Solido	Liquido				
MgCl ₂ /6H ₂ O		1450	1450		117	117			168.60	0.694	0.57				
LiNO ₃ /KNO ₃ /NaNO ₃ (30/50/20)	a	1720	1720		120	120	1.50	2.32	155	0.45	0.45		3.50	110.56	54.45
LiNO ₃ /KNO ₃ (33/67)	a			13.50	133	133			170						
LiNO ₃ /KNO ₃ (31.7/68.3)	a				135	135			136						
KNO ₃ /NaNO ₂ /7NaNO ₃ (53/40/7)	a	1980	1980		142	142	1.30	1.57	80	0.50	0.48		2.30	75.57	60.26
LiNO ₃ /NaNO ₃ /KCl (55.4/4.5/40.1)	a				160	160			266						
LiNO ₃ /KCl (58.1/41.9)	a				166	166			272						
NaOH/KOH (50/50)	b				170	170			207						
LiNO ₃ /LiCl/NaNO ₃ (47.9/1.4/50.7)	a				180	180			265						
LiNO ₃ /NaNO ₃ (57/43)	a				193	193			248						
LiNO ₃ /NaNO ₃ (49/51)	a			13	194	194			265	0.54	0.54				
LiNO ₃ /NaNO ₃ /8Sr(NO ₃) ₂ (45/47/8)	a				200	200			199						

Tabella 2 – Proprietà termo-fisiche di sali con temperature di fusione medie (200-350°C)

Mezzo di accumulo	a) wt% b) mol%	Densità (kg/m ³)		Var vol %	T. fusione (°C)		Cal. Spec. (kJ/kg/C)		Cal. Lat. (kJ/kg)	Conduc. (W/m/C)		Visc. din. kg/m/s	Costo uni Euro/kg	Cap. volu kWh/m ³	Costo E/kWh
		Solido	Liquido		Inizio	Fine	Solido	Liquido		Solido	Liquido				
LiNO ₃ /NaCl (87/13)	a				208	208			369						
LiOH/NaOH (30/70)	b				213	213			305						
NaNO ₃ /KNO ₃ (54/46)	a	1850	1850		222	222	1.51	1.55	117	0.5	0.55	0.0025		91.58	
NaNO ₃ /KNO ₃ (60/40)	a	2008	1920	4.6	223	223	1.43	1.54	105	0.78	0.45	0.0025	1	89.67	21.90
NaNO ₃ /KNO ₃ (54/46)	a				228	228			100						
Ca(NO ₃) ₂ /NaNO ₃ (45/55)	a				230	230			110						
NaNO ₂ /NaOH (80/20)	b				232	232			252						

ZnCl ₂ /KCl (32/68)	a		2480		235	235			198		0.8				
NaOH/NaNO ₂ (73/27)	b				237	237			272						
NaNO ₃ /NaCl/NaOH (18.3/3.6/78.1)	b				242	242			242						
NaNO ₃ /NaCl/NaOH (40.2/4.2/55.6)	b				247	247			213						
NaNO ₃ /NaOH (70/30)	b				247	247			158						
NaNO ₃ /NaOH (72/28)	b				247	247			237						
LiNO ₃		2163	1780	21.5	253	253	1.7	2.1	373	0.6	0.7			245.45	
LiNO ₃ /NaCl (93.6/6.4)	a				255	255			354						
LiCl/CsCl/KCl/RbCl (28.7/44/13.9/13.4)	b				256	256			377						
NaNO ₃ /NaOH (18.5/81.5)	b				257	257			292						
LiCl/LiOH (37/63)	a				262	262			485						
NaNO ₂ -NaOH	b				265	265			313						
NaNO ₃ /NaOH (41/59)	b				266	266			278						
Ca(NO ₃) ₂ /LiCl (40.85/59.15)	b				270	270			167						
NaNO ₂		2109	1810	16.5	270	270	1.65	1.77	180	0.53	0.67			135.09	
NaNO ₃ /2NaOH	b				270	270			295						
NaNO ₃ /NaOH	b				271	271			265						
LiOH/LiCl (65.5/34.5)	b				274	274			339						
LiOH/LiCl/KCl (62/36.5/1.5)	b				282	282			300						
NaOH/NaCl/Na ₂ CO ₃ (85.8/7.8/6.4)	b				282	282			316						
NaOH/NaCl/Na ₂ CO ₃ (88.3/5.3/6.4)	b				282	282			279						
NaNO ₃ /NaCl/Na ₂ SO ₄ (86.3/8.4/5.3)	b				287	287			177						
NaF/NaNO ₃ -NaCl (5/87/8)	b				288	288			224						
NaCl/NaF/NaNO ₃ (8/5/87)	b				288	288			224						
NaOH/NaCl/Na ₂ CO ₃ (87.3/6.1/6.6)	b				291	291			283						
NaOH/NaCl/Na ₂ CO ₃ (85.8/7.8/6.4)	b				298	298			286						
NaNO₃		2112	1908	10.7	306	306	1.78	1.7	175	0.6	0.51	0.0028	0.2	136.62	2.94

LiOH/KOH (40/60)	a				314	314			341						
NaOH		2106	1785	18	318	318	2.15	2.15	165	0.92	0.92			135.66	
NaOH/NaCl/Na ₂ CO ₃ (77.2/16.2/6.6)	b				318	318			290						
LiCl/BaCl ₂ /KCl (54.2/6.4/39.4)	b				320	320			170						
KNO ₃ /KCl (95.5/4.5)	a	2100	2100		320	320	1.21	1.21	74					71.40	
KNO₃		2106	1880	12	335	335	1.43	1.38	116	0.5	0.42		0.3	95.35	6.27
LiCl/LiVO ₃ /LiF/Li ₂ SO ₄ /Li ₂ CrO ₄ (41,5/16.4/7.0/11.6/35.1)	b				340	340			177						
KNO ₃ /KBr/KCl (80/10/10)	a				342	342			140						
NaCl/KCl/LiCl (33/24/43)	a				346	346			281						
LiCl/KCl (58/42)	b				348	348			170						
KCl/MnCl ₂ /NaCl (28.7/45/26.3)	b				350	350			215						

Tabella 3 – Proprietà termo-fisiche di sali con temperature di fusione medio-alte o alte (>350°C)

Mezzo di accumulo	a) wt% b) mo%	Densità (kg/m ³)		Var vol %	T. fusione (°C)		Cal. Spec. (kJ/kg/C)		Cal. Lat. (kJ/kg)	Conduc. (W/m/C)		Visc din kg/m/s	Costo uni Euro/kg	Cap. volu kWh/m ³	Costo E/kWh
		Solido	Liquido		Inizio	Fine	Solido	Liquido		Solido	Liquido				
LiF/LiCl/LiVO ₃ /Li ₂ SO ₄ /Li ₂ MoO ₄ (16.2/42.0/17.4/11.6/11.6)	b				363	363			284						
NaOH/NaCl (80/20)	a				370	370			370						
KOH		2044	2044		380	380	1.4	1.4	149	0.5	0.5		1	116.39	17.56
MgCl ₂ /NaCl/KCl (60/19.6/20.4)	a	1800	1800		380	380	0.96	0.96	400				0.6	219.20	4.93
MgCl ₂ /NaCl/KCl (63/22.3/14)	a				385	385			461						
KCl/MnCl ₂ -NaCl (45.5/34.5/20)	b				390	390			230						
KCl/MgCl ₂ -NaCl (20/50/30)	b	1800	1800		396	396	0.87	0.87	291				0.6	162.90	6.63
Li₂CO₃/K₂CO₃/Na₂CO₃ (32/35/33)	a				397	397			276						
KCl/MnCl ₂ /NaCl (37.7/37.3/25)	b				400	400			235						
LiCl/LiF/Li ₂ SO ₄ /Li ₂ MoO ₄ (51.5/16.2/16.2/16.2)	b				402	402			291						
CuCl					423	423			112				67.8		
LiF/KF/KCO ₄ /KCl (17.6/33.2/40/8.2)	a				424	424			410						
LiF/LiOH (20/80)	b				427	427			1163						

LiF/LiVO ₃ /Li ₂ SO ₄ /Li ₂ MoO ₄ (25.0/43.8/14.8/16.5)	b				428	428			260					
LiF/LiOH (80/20)	b				430	430			528					
NaCl/MgCl ₂ (56/44)	b				430	430			320					
KCl/ZnCl ₂ (54/46)	a				432	432			218					
KCl/MgCl ₂ (61/39)	a	2110	2110		435	435	0.8	0.96	351		0.81			226.36
LiF/BaF ₂ /KF/NaF (45.7/1.8/41.2/11.3)	b				438	438			332					
NaCl/MgCl ₂ (56.2/43.8)	b	2074	1750	18.5	442	442	0.874	1.1	325	0.5	0.5			193.36
LiF/KF/NaF/KCl (44/42/11/3)	b				444	444			687					
LiCl/Li ₂ SO ₄ /Li ₂ MoO ₄ (58.5/23.6/17.9)	b				445	445			327					
LiCl/Li ₂ SO ₄ /LiVO ₃ (49.0/12.75/38.25)	b				449	449			450					
LiF/NaF/KF/MgF ₂ (27.1/11.9/55.1/5.9)	a				449	449			699					
KCl/MnCl ₂ (35/65)	b				450	450			237					
NaCl/MgCl ₂ (60/40)	b				450	450			328					
NaClMgCl ₂ (50/50)	a	2230	2230		450	450	0.92	1	429		0.95			289.53
LiF/NaF/KF (29.2/11.7/59.1)	a				454	454			414					
LiF/KF/NaF (46.5/42/11.5)	b				454	454			325					
CaCl ₂ /KCl/NaCl/NaF (47.6/8.1/41.3/2.9)	b				460	460			231					
CaCl ₂ /KCl/MgCl ₂ /NaCl (41.6/2.2/8.8/47.4)	b				460	460			245					
Li/NaF/KF (29/12/59)	a				463	463			442					
CaCl ₂ /KCl/NaCl (50/7.25/42.75)	b				465	465			245					
KCl/MgCl ₂ (36/64)	a	2190	2190		470	470	0.84	0.96	388		0.83			257.93
BaCl ₂ /KCl/MgCl ₂ /NaCl (8.7/52.3/18.2/20.7)	b				475	475			248					
BaCl ₂ /CaCl ₂ /KCl/NaCl (13.1/16.9/47.3/22.7)	b				478	478			208					
BaCl ₂ /CaCl ₂ /KCl/NaCl (9.3/22.2/42.7/25.8)	b				479	479			217					
LiCl/LiF/MgF ₂ (69.5/26.5/4)	b				484	484			157					
LiF/LiCl (73.6/26.4)	b				485	485			403					
KF/LiCl (50/50)	b				487	487			344					
KCl/CaCl ₂ /MgCl ₂ (25/27/48)	a	2530	2530		487	487	0.8	0.92	342		0.88			264.53
Li ₂ CO ₃ /K ₂ CO ₃ (47/53)	a				488	488			342					
CaCl ₂ /CaF ₂ /NaF (50/1.5/48.5)	b				490	490			264					
Li ₂ CO ₃ /K ₂ CO ₃ (47/53)	a				491	491			321					
LiF/KF (33/67)	a				493	493			458					

ACCORDO DI PROGRAMMA MISE-ENEA

LiF/LiVO ₃ /Li ₂ MoO ₄ (18.0/53.0/29.0)	b				493	493			297						
Na ₂ CO ₃ /Li ₂ CO ₃ (56/44)	a				496	496			368						
Li ₂ CO ₃ /K ₂ CO ₃ (28/72)	a				498	498			263						
Li ₂ CO ₃ /K ₂ CO ₃ (28.5/71.5)	a				498	498			316						
Li ₂ CO ₃ /Na ₂ CO ₃ (44.3/55.7)	a				498	498			393						
CaCl ₂ /NaCl (52.8/47.2)	b				500	500			239						
NaCl/CaCl ₂ (33/67)	a	2160	2160		500	500	0.84	1	281		1.02			190.68	
PbCl ₂					501	501			265				15.19		
KCl/NaCl/CaCl ₂ (5/29/66)	a	2150	2150		504	504			279						
KCl/NaCl/SrCl ₂ (13/19/68)	a				504	504			223						
Li ₂ CO ₃ /K ₂ CO ₃ (35/65)	a				505	505			344						
NaF/ZrF ₄ (20.1)-79.9	a				510	510			255						
K ₂ CO ₃ /NaF/KCl (62/17/21)	a				520	520			274						
NaCl/NaBr/Na ₂ MoO ₄ (5/40/55)	b				524	524			215						
K ₂ CO ₃ /KCl/KF (37/40/23)	a				528	528			283						
MgCl ₂ /SrCl ₂ (37/63)	a				535	535			239						
LiF/NaF/CaF ₂ /BaF/BaMoO ₄ (36.1/34/18.5/3.3/8.1)	b				536	536			653						
KCl/NaCl/BaCl ₂ (28/19/53)	a	3020	3020		542	542	0.63	0.8	221		0.86			209.39	
Li ₂ CO ₃ /Na ₂ CO ₃ /K ₂ CO ₃ (20/60/20)	a				550	550			283						
KCl/BaCl ₂ /CaCl ₂ (24/47/29)	a	2930	2930		551	551	0.67	0.84	219		0.95			202.82	
NaCl/NiCl ₂ (95.2/4.8)	b				573	573			558						
LiCl/MgF ₂ (94.5/5.5)	b				573	573			131						
KF/KBr (40/60)	b				576	576			315						
Li ₂ CO ₃ /Na ₂ CO ₃ -K ₂ CO ₃ (22/16/62)	a				580	580			288						
CdCl ₂					589	589			71				340		
LiF/NaF/CaF ₂ /MgF ₂ (25.67/36.45/27.0/10.63)	a				594	594			513						
CuCl ₂					598	598			595				78		
LiCl					610	610							34		
CsCl					646	646			482				145		
MnCl ₂					650	650			379				23.23		
FeCl ₂					677	677			244				63.2		
LiF/MgF ₂ /KF (64/30/6)	b				710	710			782						
MgCl ₂		2228	1675	33	714	714	0.798	0.974	454	0.6	1.2		8	265.03	58.90
Li ₂ CO ₃					732	732			509						
CoCl ₂					737	737			338				75.8		
LiF/CaF ₂ (80.5/19.5)	b	2390	2390		767	767	1.77	1.77	790	3.8	1.7			571.48	
KCl					771	771			467				9.8		
CaCl ₂					775	775			453				12.38		

NaCl		2160	2160		802	802			353	5	5		0.15		
CrCl ₃					827	827			76				56.25		
Na ₂ CO ₃		2533	2533		854	854				2	2		0.2		
SrCl ₂					874	874			253				55.65		
K ₂ CO ₃		2290	2290		897	897				2	2		0.6		
BaCl ₂					961	961			102				12		
NiCl ₂					1031	1031			354				26.69		

2.2 Le nanoparticelle

Nell'ambito delle nanotecnologie, una nanoparticella (NP) è definita come la più piccola unità elementare in cui si conservano inalterati i comportamenti macroscopici del materiale bulk in termini di trasporto e proprietà termo-fisiche. Le nanoparticelle, caratterizzate da un diametro/dimensione compreso tra 1 e 100 nanometri, sono state di recente considerate come additivi per i fluidi deputati al trasferimento e all'accumulo del calore per migliorarne le proprietà termo-fisiche: l'aggiunta di nanoparticelle in un liquido può aumentarne il calore specifico e/o la conducibilità termica. Di fatto qualsiasi materiale noto può essere utilizzato in forma di nanoparticelle: molecole (fullereni, nanotubi di carbonio, grafene, nanoscroll, dendrimeri), nanoparticelle morbide (aggregati di tensioattivi, nanoparticelle polimeriche, microemulsioni, nanoparticelle organiche) e confinamento quantico (nanoparticelle metalliche: Au, Ag, Cu, Pt, Pd, ma anche Si, C; nanoparticelle di semiconduttori: ZnS, secd, TECD; nanoparticelle di ossidi: ZnO, SiO₂, TiO₂, ZrO₂, Fe₃O₄). La Tabella 4 mostra un elenco non esaustivo delle principali nanoparticelle mentre in Figura 8 sono riportate le immagini SEM di nanoparticelle sferiche di silice (SiO₂, 7 nm), allumina (Al₂O₃, 13 nm) e miscela di silice-allumina (SiO₂-Al₂O₃, circa 20 nm).

Tabella 4 – Lista di alcuni tipi di nanoparticelle

Tipo	Dimensione (nm)	Morfologia	T fus. (°C)	Densità (g/cm ³)
Nanoparticelle metalliche				
Au ^[a]	15			
Ag ^[a]	20-80	sferica		(Bulk) 0.25-06
Cu ^[a]	60-100	sferica		(Bulk) 0.8
Ti ^[a]	60	sferica		(Bulk) 0.54
Ni ^[a]	30-100	cubica	1455	8.89
Si ^[a]	50-1000	fiocco		(Bulk) 0.08
C ^[a]	20-50	esagonale		3.02-3.30
Grafite ^[a]	1.5-3 3-4	sferica		1.2-2.8
Nanoparticelle di ossidi				
SiO ₂ ^[b]	7	sferica		
TiO ₂ ^[c]	20			
ZrO ₂ ^[a]	20,40,40-60	mono/tetragonale		
Al ₂ O ₃ ^[d]	13	sferica		
Fe ₃ O ₄ ^[d]	15-20	sferica		(T) 4.8 (B) 0.85
ZnO	15,30,50	sferica		B 0.15,0.5,0.4
CuO	40-60		1326	
SiO ₂ -Al ₂ O ₃ ^[b]	2-200	sferica		
CeO ₂ ^[d]	10-30	esagonale	2600	(B)0.8 (T)7.13
ATO (SnO ₂ :Sb ₂ O ₃ =90:10) ^[d]	30		655	B<0.95
AZO (Ossido Zinco Dopato con 2wt% Ossido Alluminio) ^[d]	15		1975	
ITO (In ₂ O ₃ :SnO ₂ =90wt%:10wt%) ^[d]	20-70			(B)0.83 (T)7.14
Nanotubi di carbonio				
SWCNT ^[d] (50-200 w/mk)	di 0.8-1.6; de 1-2	L 1-3 um		2.1
MWCNT ^[e]	di 5-15; de 3-5	L 0.1-10 um		2.1
Nanoparticelle di nitrati				
AlN ^[f] ^[d] buon conduttore termico	65-75	esagonale	2473	3.26
BN ^[d] buon conduttore termico	70-80	esagonale	2700	2.29
TiN ^[d] buon conduttore termico	20	cubico	2950	5.22
Altre tipologie				
ZrC ^[d] buon conduttore termico	20	cubico	2700	(B) 0.08 (T)6.7
ZrB ₂ ^[d]	43	esagonale	3040	(T)6.08

[a] <http://www.nanoparticles-microspheres.com>

[b] www.evonik.com/

[c] <http://www.sachtleben.de/>

[d] <http://www.us-nano.com/home>

[e] <http://www.graphistrength.com>

[f] <http://www.nanoshel.com>

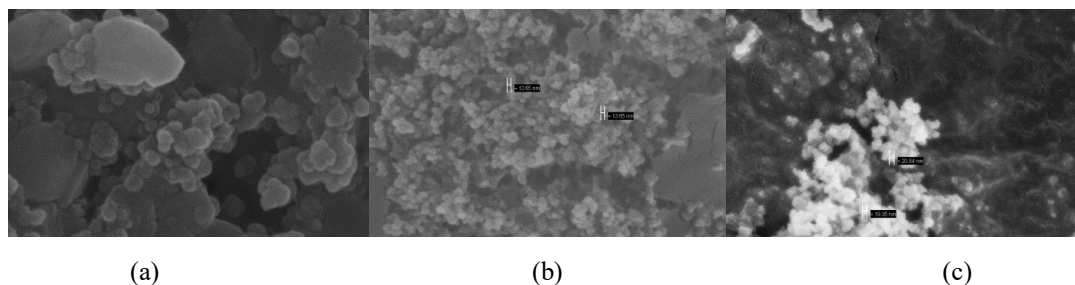


Figura 8- Immagini SEM per le nanoparticelle di silica (a), allumina (b) e silica-allumina (c)

La morfologia delle nanoparticelle determina la loro applicazione: ad esempio i lunghi nanotubi di carbonio sono utilizzati per costruire ponti su giunzioni elettriche. Le nanoparticelle ad alto rapporto di forma sono i nanotubi e i nanofili, con varie configurazioni (eliche, zig-zag o bande). Quelle a basso rapporto di forma includono forme sferiche, ovali, cubiche ecc. (Figura 9).

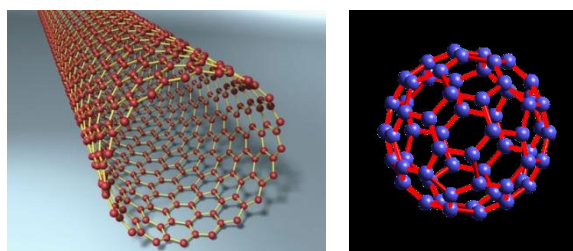


Figura 9- Esempi di nano strutture di tipo cilindrico (nano tubi – NT) e sferico cavo (nanosfere – NB)

Le nanoparticelle costituiscono un ponte tra i materiali macroscopici e le strutture atomiche o molecolari. Un materiale macroscopico ha proprietà fisiche che sono indipendenti dalla dimensione e dalla quantità considerata. Invece, proprietà dipendenti dalla dimensione sono spesso osservate su scala nanometrica, quando la quantità di atomi sulla superficie del materiale diventa significativa rispetto alla quantità di atomi presenti nel volume considerato: le proprietà interessanti e talvolta inattese delle nanoparticelle sono dovute principalmente alla grande superficie del materiale che prevale sul contributo derivante dalla sua bassa massa. Il calore specifico dei nanofluidi è tipicamente superiore rispetto al fluido base poiché è stato dimostrato che le nanoparticelle possiedono calore specifico più elevato rispetto alla massa dello stesso materiale per effetto della loro superficie estremamente elevata in rapporto al volume. I parametri descrittivi delle nanoparticelle sono di seguito elencati: area superficiale e porosità, solubilità, distribuzione granulometrica, aggregazione, estensione superficie idratata, potenziale Zeta, bagnabilità, potenziale di adsorbimento, forma e dimensione della superficie interattiva. La loro caratterizzazione viene effettuata utilizzando una varietà di tecniche derivate principalmente dalla scienza dei materiali. Le tecniche più comuni sono: Microscopio elettronico (Electron microscope-TEM,SEM,FESEM), Microscopio a forza atomica (Atomic force microscope-AFM), Diffusione dinamica della luce (Dynamic Light Scattering-DLS), Spettroscopia fotoelettronica a raggi X (X-ray photoelectron spectroscopy-XPS), Diffrazione a raggi X su polveri (Powder X-ray diffraction-XRD), Spettroscopia a infrarossi con trasformazione di Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy-FTIR), Desorbimento/ionizzazione laser assistito da matrice (Matrix-assisted laser desorption/ionization-MALDI), Spettrometria di massa del tempo di volo (Time-of-flight mass spectrometry-TOF), Spettroscopia ultravioletta/visibile (Ultraviolet/visible spectroscopy), Interferometria a doppia polarizzazione (Dual polarization interferometry), Risonanza Magnetica Nucleare (Nuclear Magnetic Resonance-NMR). Inoltre, sulla base di una teoria nota da oltre un secolo, sviluppata dal botanico Robert Brown nel 1827, che consente il monitoraggio delle nanoparticelle (NTA, analisi di tracciamento delle nanoparticelle) è possibile il rilevamento diretto del moto Browniano e, quindi, il controllo delle singole nanoparticelle in soluzione.

2.3 I metodi di produzione

La miscelazione del fluido di base (sale) e delle nanoparticelle è il passo più importante nella preparazione di un nanofluido.

Choi et al.[30] furono i primi ad affrontare il problema della preparazione dei nanofluidi. Successivamente, sono state rapidamente sviluppate diverse tecniche per la loro sintesi [31,32]. Ad oggi, tuttavia, non è stato identificato un metodo di preparazione standard ma sono stati investigati diversi approcci.

Le sospensioni stabili delle nanoparticelle nei fluidi convenzionali per il trasferimento di calore possono essere prodotte attraverso due tecniche: metodo a un passo e metodo a due passi. Il metodo a singolo passaggio produce e disperde simultaneamente le nanoparticelle direttamente nel fluido base mentre il metodo a due passaggi prevede inizialmente la produzione delle nanoparticelle e successivamente la dispersione nel fluido di base. In entrambi i casi, è necessario ottenere un nanofluido ben miscelato e uniformemente disperso per produrre o riprodurre con successo materiali a proprietà avanzate, i cui comportamenti siano interpretabili e riproducibili sulla base dei dati sperimentali.

2.3.1 Metodo ad un passo

Il processo ad un passo consiste nel produrre e disperdere simultaneamente le particelle nel fluido di base. In questo caso, pertanto, non sono necessari i processi di essiccazione, conservazione, trasporto e dispersione delle nanoparticelle. L'agglomerazione di nanoparticelle è ridotta al minimo e la stabilità dei fluidi è ottimale. Questa metodica viene utilizzata principalmente nel caso di particelle altamente reattive che possono cambiare composizione o aggregarsi al di fuori del fluido di base. Ad esempio le nanoparticelle metalliche (Cu, Ag, Au) hanno un'alta affinità con l'ossigeno e possono essere parzialmente ossidate se entrano in contatto con l'aria, anche per un breve periodo. Diversi ossidi mostrano un'alta tendenza all'aggregazione, a meno che non siano immersi in un disperdente disciolto.

Attraverso questo metodo, le nanoparticelle possono essere prodotte fisicamente o chimicamente nel fluido di base, *in situ* e in presenza di tensioattivi, mediante la condensazione del metallo dal vapore o attraverso una reazione chimica. Poiché il metodo fisico ad un solo passaggio non è in grado di sintetizzare i nanofluidi su larga scala e anche il costo è elevato, il metodo chimico ad un passaggio si sta sviluppando rapidamente. La Figura 10 mostra lo schema concettuale di una preparazione ad un solo passaggio di nanofluidi basata sul processo chimico.

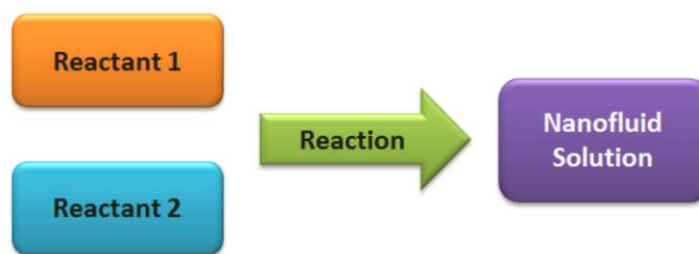


Figura 10- Preparazione ad un passo di nanofluidi (processo chimico)

Il vantaggio principale di questo processo è la purezza e l'uniformità dimensionale delle nanoparticelle mentre il maggior limite è l'impossibilità di realizzare produzioni su larga scala, poiché il nanofluido è preparato in situ principalmente a lotti: ciò preclude una produzione massiva dei nanofluidi in processi industriali già commercialmente disponibili.

2.3.2 Metodo a due passi

Il metodo a due passi è economicamente più vantaggioso per la produzione di nanofluidi su larga scala poiché le nanoparticelle possono essere sintetizzate separatamente attraverso processi industriali già disponibili ed economici. Tale metodo è pertanto ampiamente utilizzato nella sintesi di nanofluidi.

Le nanoparticelle, le nanofibre, i nanotubi o altri nanomateriali sono inizialmente prodotti come polveri secche con metodi chimici o fisici. Successivamente la polvere nanometrica viene dispersa in un fluido con l'aiuto di una intensa forza di agitazione magnetica o ad ultrasuoni, di una miscelazione ad alto effetto di taglio, di una omogeneizzazione o di una macinazione con sfere, per ridurre l'agglomerazione delle particelle. Le nanoparticelle tendono infatti ad aggregarsi, sia in forma di polvere nonché in sospensione, anche in un ambiente inerte, a causa dell'elevata area superficiale e attività. Tipicamente le nanoparticelle sono prodotte in forma di polvere, confezionate in un ambiente inerte e poi trasportate nel luogo di utilizzo dove vengono miscelate con il fluido di base. I processi di imballaggio e trasporto possono causare l'aggregazione delle nanoparticelle, mentre l'esposizione delle nanoparticelle alle condizioni di laboratorio prima della miscelazione può causare l'ossidazione o l'alterazione chimica delle stesse. Infine, la miscelazione con il fluido di base può indurre un'ulteriore aggregazione. Nella maggior parte dei nanofluidi preparati con il processo a due passi, la formazione degli agglomerati è inevitabile e, pertanto, le nanoparticelle vengono disperse solo parzialmente: la stabilità di tali nanofluidi è il principale limite associato a questa metodica preparativa. L'utilizzo di tensioattivi può mitigare questo problema ma può indurne altri, specialmente per le applicazioni ad alta temperatura. La sfida del metodo a due passi consiste quindi nella individuazione di processi di trasporto, miscelazione e dispersione idonei alla produzione di una sospensione omogenea di nanoparticelle sottili non aggregate. Lo schema concettuale di un tipico metodo a due passi è mostrato in Figura 11.

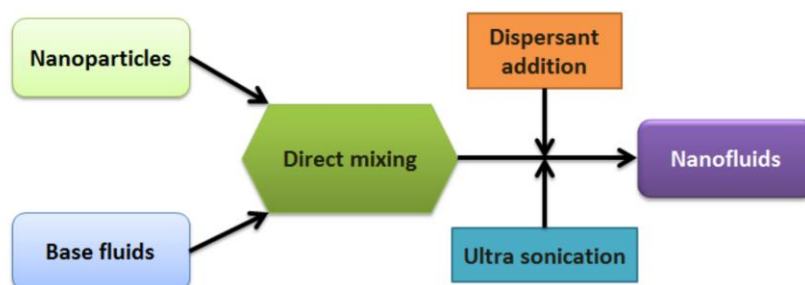


Figura 11- Processo di preparazione in due passi dei nanofluidi

2.3.3 Scelta del metodo

Come precedentemente menzionato, un fattore determinante per la diffusione commerciale dei nanofluidi è il costo di preparazione e distribuzione. Con il metodo ad un passo è possibile produrre piccole quantità di nanofluido in processi batch, mentre il metodo a due passi prevede processi di produzione continui, idonei ad una razionalizzazione/ottimizzazione dell'uso della materia prima e alla riduzione dei costi. Pertanto con la metodica a due passaggi è possibile produrre in modo economicamente sostenibile grandi quantità di nanofluidi per diverse applicazioni.

Entrambi i processi per la preparazione di nanofluidi dipendono fortemente dall'uso di tensioattivi (surfattanti) per la stabilizzazione delle nanoparticelle nel fluido di base. I tensioattivi comuni si degradano in modo significativo a temperature superiori a 60°C, limitando di fatto l'uso di questo tipo di nanofluidi come mezzi di trasferimento del calore.

Il metodo a due passi è il protocollo più utilizzato per la produzione di nanofluidi idonei al trasferimento/accumulo di calore: in tal caso la sintesi del NF o NEPCM avviene secondo lo schema generale riportato in Figura 12, in cui sono evidenziate le singole fasi di produzione a partire dal fluido base (sale) e dalla NP. Una delle fasi più critiche risiede proprio nel miscelamento della soluzione di sale e nanoparticelle che potrà essere effettuato con l'ausilio di un solvente liquido (generalmente acqua).

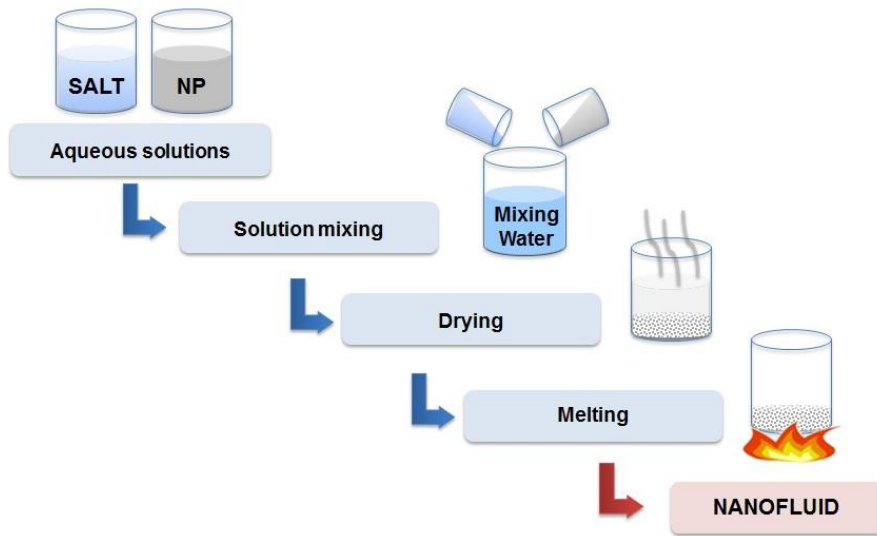


Figura 12- Schema generale del processo di preparazione dei nanofluidi Sale e Nanoparticelle [33]

Un metodo di miscelamento molto utilizzato a livello di laboratorio è basato sull'utilizzo di un apparecchio per la sonicazione (ultrasuoni, Figura 13) e consiste nei seguenti passaggi: i) dosaggio di sale e nanoparticelle; ii) dissoluzione dei prodotti chimici in solvente (es: acqua distillata); iii) miscelamento per sonicazione della soluzione fluida tramite ultrasuoni per un tempo adeguato; iv) evaporazione della base acquosa; v) fusione e eventuale successiva solidificazione del sale e delle NP con sintesi finale del nanofluido.

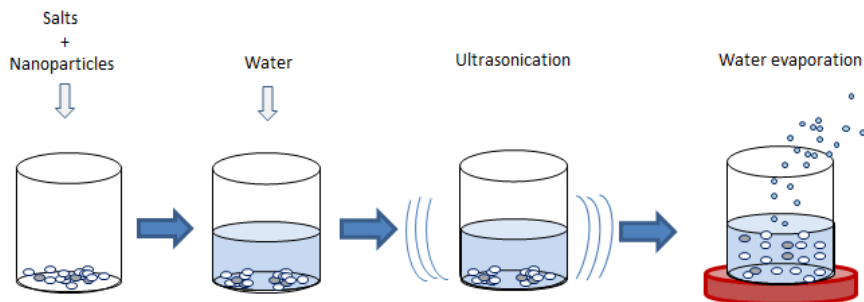


Figura 13- Processo di sintesi dei nanofluidi con miscelamento ad ultrasuoni[34-36]

Il principale limite della miscelazione per sonicazione, peraltro uno dei metodi più efficaci, è la difficile applicabilità a processi di produzione industriale in continuo. Per superare questo problema sono stati indagati diversi metodi alternativi di sintesi [37-41] basati su miscelamenti di tipo meccanico ad alta velocità di rotazione e con generazione di forti azioni di taglio. Ad esempio la miscelazione in soluzione acquosa può essere effettuata utilizzando un agitatore ad asta (Figura 14), in cui l'asta è provvista di palette adibite alla generazione di una elevata turbolenza del fluido e, quindi, una migliore dispersione delle nanoparticelle. Tipiche velocità di rotazione possono essere di circa 500 rpm per una durata di 100 minuti.

In alternativa la miscelazione può essere effettuata tramite un estrusore bi-vite co-rotante (illustrato in Figura 15). Questo strumento, sviluppato nell'ambito della tecnologia dei polimeri (miscelazione ed estrusione dei polimeri), può essere vantaggiosamente applicato anche per la produzione di nanofluidi, grazie all'elevato grado di miscelamento ottenibile tra sali e nanoparticelle. Tale dispositivo contiene un vano di miscelazione dotato di doppia vite, lungo il quale si può stabilire un profilo variabile di temperatura. Ovviamente per l'applicazione di interesse la temperatura impostata deve essere superiore a quella di

fusione del PCM, introdotto in polvere nel dispositivo insieme alle nanoparticelle. Il processo viene condotto a differenti velocità e tempi per garantire dapprima la fusione del PCM e successivamente la sua perfetta miscelazione con le NP. Il principale vantaggio di questo metodo è l'assenza di una base acquosa e, quindi, di una fase evaporativa energeticamente dispendiosa, mentre il limite risiede nella difficile scalabilità del processo e, quindi, nel rischio di una impossibile industrializzabile.

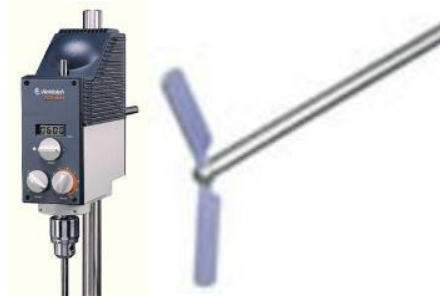


Figura 14- Esempio di un agitatore a palette (tipo Heidolph RZR 2041) [37-39]

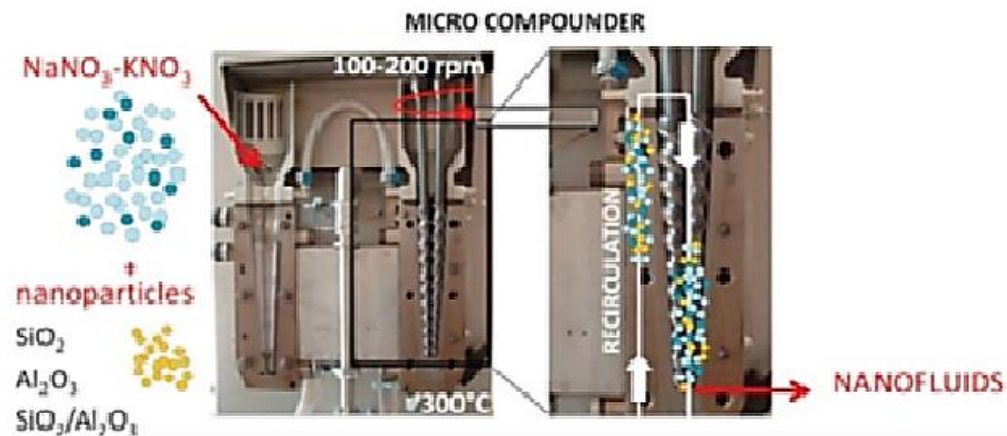


Figura 15- Esempio di un estrusore bi-vite co-rotante (mod. Xplore15 Compounder prodotto da DSM) [34,40,41]

2.4 Strumenti per la caratterizzazione

Per caratterizzare i NF o NEPCM è necessario effettuare una serie di misure. Alcune di queste riguardano le seguenti grandezze: Analisi morfologica; Calore specifico solido/liquido; Conducibilità termica solido/liquido; Viscosità; Temperatura di fusione; Calore latente di fusione/solidificazione; Stabilità termica e chimica; Durabilità. A tal fine, sono necessari diversi strumenti di misura. Una lista non esaustiva può essere la seguente:

- Analisi Morfologica
 - Scanning Electron Microscope (SEM) con microanalisi mediante Energy-dispersive X-ray (EDX) analysis

La caratterizzazione morfologica delle nanoparticelle sintetizzate viene eseguita mediante un Microscopio Elettronico a Scansione (SEM). Tale strumento emette fasci di elettroni e consente di analizzare i segnali prodotti dall'interazione degli elettroni con il campione in esame. Per quanto riguarda l'apparato sperimentale, il SEM è schematicamente costituito dai seguenti elementi mostrati in Figura 16:

- colonna elettronica, dove viene generato il fascio di elettroni;
- camera da vuoto, in cui il fascio elettronico interagisce con il campione;
- vari tipi di rivelatori, che acquisiscono i segnali dell'interazione fascio-campione e li trasferiscono agli elaboratori;
- schermo, in cui si ricostruisce l'immagine del campione in base ai segnali ricevuti.

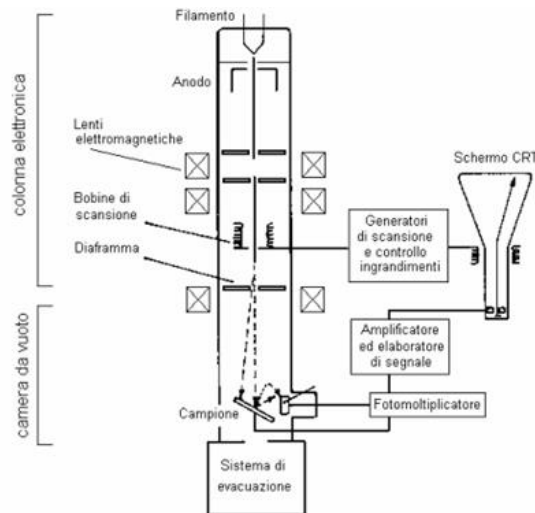


Figura 16- Schema generale di un microscopio elettronico a scansione (SEM)

- Transmission Electron Microscope (TEM)
- In esso gli elettroni che costituiscono il fascio attraversano una sezione nella quale, in precedenza, è stato creato il vuoto, per poi passare completamente attraverso il campione. Questo, dunque, deve avere uno spessore estremamente ridotto, compreso tra 50 e 500 nm. Il potere di risoluzione (la minima distanza fra due punti per la quale si possono distinguere come tali e non come uno solo) è di circa 0,2 nm, cioè circa 500 mila volte maggiore di quello dell'occhio umano. Questo tipo di microscopio è fornito, lungo l'asse elettro-ottico, di complessi sistemi che sfruttando la modificazione di campi elettrici e magnetici, sono di conseguenza in grado di pilotare gli elettroni attraverso "lenti" magnetiche necessarie ad allargare considerevolmente il fascio di elettroni, già passati attraverso il campione, per far sì che l'immagine risulti ingrandita. Il campione consiste in

sezioni, come si è detto, molto sottili, appoggiate su di un piccolo dischetto in rame o nichel (del diametro di pochi millimetri) fenestrato con un "retino" in modo che la sezione possa essere osservata tra le sue maglie senza interposizione di vetro (a differenza del microscopio ottico) che non sarebbe attraversato dagli elettroni. Questi ultimi infatti non possono attraversare materiali spessi. Il fascio di elettroni colpisce uno schermo fluorescente (sensibile agli stessi) proiettando su di esso un'immagine reale e fortemente ingrandita della porzione di campione precedentemente attraversata. Questo microscopio fornisce le immagini in bianco e nero, però molte volte si trovano immagini ottenute dallo stesso che sono state successivamente elaborate digitalmente migliorando l'immagine.

- Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM)

Un FESEM è costituito da un campione metallico sotto forma di una punta acuminata e da uno schermo fluorescente conduttore racchiuso in un vuoto ultra elevato. Il raggio di punta utilizzato è in genere dell'ordine di 100 nm. È composto da un metallo con un alto punto di fusione, come il tungsteno. Il campione è tenuto ad un grande potenziale negativo (1–10 kV) rispetto allo schermo fluorescente. Questo fa sì che il campo elettrico vicino all'apice della punta sia dell'ordine di 10^{10} V/m, che è abbastanza alto da consentire l'emissione sul campo di elettroni. Gli elettroni emessi dal campo viaggiano lungo le linee del campo e producono chiazze chiare e scure sullo schermo fluorescente, fornendo una corrispondenza uno a uno con i piani di cristallo dell'emettitore emisferico. Le facce strettamente affollate hanno funzioni di lavoro più elevate rispetto alle regioni atomicamente ruvide, e quindi appaiono nell'immagine come punti scuri sullo sfondo più luminoso. La risoluzione spaziale di questa tecnica è dell'ordine di 2 nm ed è limitata dal momento degli elettroni emessi paralleli alla superficie della punta, che è dell'ordine della velocità di Fermi dell'elettrone nel metallo. È possibile impostare un FEM con un foro della sonda nello schermo al fosforo e un collettore di tazze Faraday dietro di esso per raccogliere la corrente emessa da un singolo piano. Questa tecnica consente la misurazione della variazione della funzione di lavoro con orientamento per un'ampia varietà di orientamenti su un singolo campione. La FEM è stata anche utilizzata per studiare i processi di adsorbimento e diffusione superficiale, sfruttando il cambiamento della funzione di lavoro associato al processo di adsorbimento.

- Calorimetria

- Differential Scanning Calorimetry (DSC, es.:Mettler-Toledo DSC)

Il calorimetro differenziale DSC (Differential Scanning Calorimetry), in Figura 17 a, b,c viene usato per la determinazione della capacità termica, del calore latente e dei punti di fusione (liquidus – solidus) dei sali puri e delle loro miscele con nanoparticelle.

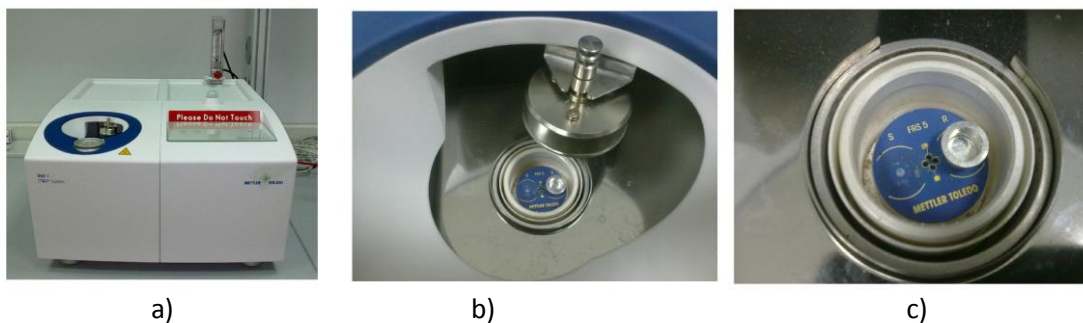


Figura 17. a) DSC-calorimetro differenziale a scansione (DSC1, Mettler Toledo); b) fornello del DSC c) dettaglio del fornello che mostra l'alloggiamento per il riferimento (crogiolo R, a destra) e del campione (crogiolo S, a sinistra)

Tale tecnica misura i flussi di calore e la temperatura associati a transizioni del materiale sottoposto a riscaldamento in atmosfera controllata. Il materiale in esame viene sottoposto a cicli di riscaldamento e/o raffreddamento controllati: si va a monitorare la differenza di flusso termico tra il campione in esame ed uno di riferimento, che rimane inerte al variare della temperatura, mentre entrambi sono vincolati al medesimo trattamento termico. Ogni variazione di temperatura tra i due è dovuta a fenomeni che insorgono nel materiale da analizzare: una reazione esotermica innalzerà la temperatura del campione mentre una endotermica farà l'opposto. Il campione può essere in vari stati e forme: liquido, solido, in polvere, in film o in granuli, ma comunque presente in piccole quantità (circa 40 mg nel nostro caso, utilizzando crogioli sigillabili di alluminio da 100 µl). I punti di fusione si determinano mediante la determinazione dei valori di onset, cioè dei valori di temperatura per i quali la miscela inizia a fondere durante una rampa di riscaldamento (solidus point), ed a solidificare durante una rampa di discesa della temperatura, (liquidus point). I calori latenti di fusione (endotermico) e solidificazione (esotermico) si determinano integrando l'area del picco rilevato dallo strumento durante la fusione o solidificazione del campione. Solidi metallici come ad esempio indio e stagno si usano come standard per calibrare il DSC sia per i punti di fusione che per il calore latente. In generale le strumentazioni per la misura del calore specifico attraverso il DSC effettuano le misure in linea con i diversi standards di misura DIN, ISO, ASTM.

○ Analisi termica differenziale (DTA/TGA)

Analisi termica differenziale (DTA)/TGA Per la caratterizzazione termica di sali fusi in cui vengono incorporate le nanoparticelle, l'analisi termogravimetrica permette di ricavare le informazioni sul comportamento del materiale per temperature superiori a 600°C, operando in modalità DTA secondo gli stessi principi della DSC. La termogravimetria è un metodo di analisi nel quale si effettua la registrazione continua delle variazioni di massa di un campione, in atmosfera controllata, in funzione della temperatura o del tempo. Il risultato dell'analisi viene espresso solitamente con un termogramma che riporta in ascissa la temperatura o il tempo e sulle ordinate la variazione di massa come valore assoluto o percentuale; tale grafico viene anche definito curva di decomposizione termica.

Generalmente la strumentazione è composta da quattro parti: una bilancia termica; un forno; un sistema di gas di spurgo che assicura un ambiente inerte o reattivo a seconda del caso; un computer per il controllo dello strumento.

In Figura 18 è mostrata la foto di una tipica termobilancia (TGA).



Figura 18. Esempio di una TGA (METTLER TOLEDO TGA1 STAR SYSTEM).

- Conducibilità termica, Diffusività termica

La conoscenza della conducibilità e della diffusività termica è essenziale per il dimensionamento e design di apparecchiature per lo scambio termico. I vari metodi sperimentali (alcuni esempi in Figura 19 e Figura 20) per la determinazione del coefficiente di conducibilità termica e di diffusività sono riconducibili a due categorie, metodi stazionari e non stazionari. Nella primo metodo il campione da analizzare è sottoposto ad un profilo di temperatura che non varia nel tempo e la conducibilità termica è determinata direttamente misurando il flusso termico per unità di superficie ed il gradiente di temperatura dopo che l'equilibrio è stato raggiunto. Nei metodi non stazionari (transienti e periodici) la distribuzione della temperatura nel campione varia nel tempo. Durante un test viene misurata la velocità con cui cambia la temperatura lungo il campione, questi metodi normalmente determinano la diffusività termica del campione stesso oggetto di analisi. La scelta appropriata del metodo di misura dipende da diversi fattori, quali la natura fisica del materiale ed anche dalla sua geometria, dal range di temperatura di analisi ed inoltre dalla velocità della misura e dalla accuratezza del risultato.



Figura 19- Sistema ISOMET hot disk



Figura 20. Componenti dello strumento TPS3500 della HotDisk AB (Transient Plate Source)

- Viscosità

- Reometro rotazionale

La determinazione della viscosità viene eseguita mediante l'utilizzo di un reometro. Ne esistono di diverse tipologie e sono disponibili varie geometrie in funzione delle caratteristiche del fluido e dell'intervallo di viscosità di interesse.

Quando si effettua una misura il campione è posizionato in maniera omogenea dentro un piatto di acciaio inossidabile fisso montato sulla base (statore); un altro piatto solidale con la parte superiore del reometro, trasferisce al campione il moto rotazionale del mandrino (rotore); il tutto è racchiuso in una fornace solidale al reometro stesso piatto superiore può ruotare a velocità angolare fissa o variabile

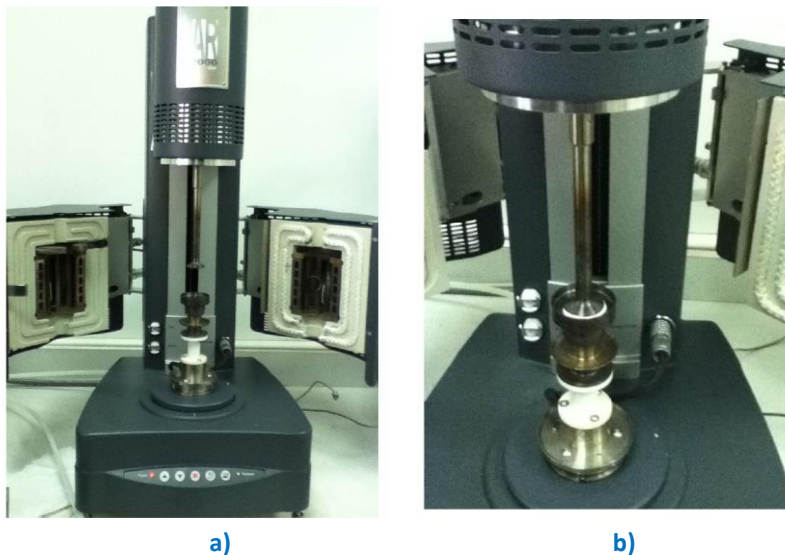


Figura 21. a) Reometro; b) Particolare dello statore (sotto) e del rotore (sopra) con il campione fra i due elementi

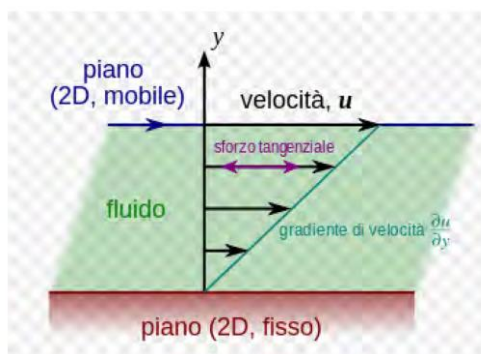


Figura 22. Rappresentazione schematica di un fluido che scorre a contatto di una parete

Il metodo utilizzato per la misura della viscosità di un campione consiste nella misura dello sforzo ad una certa velocità di rotazione (Figura 22). Per cui lo strumento, misurata la coppia prodotta per scorrimento della superficie del rotore su quella del campione, è in grado di calcolare la viscosità del materiale sotto esame. Le misure vengono eseguite a pressione atmosferica ed il sistema dei piatti con il campione viene scaldato nella fornace e mantenuto a temperatura costante, la viscosità si misura fino ad un valore massimo di temperatura per cui sia garantita la stabilità termica delle miscele analizzate.

- Analisi chimica dei componenti dei Sali.
 - Cromatografia ionica (Metrohm)
 - ICP (Agilent)
 - Gas-cromatografia per la determinazione e l'analisi dei gas svolti durante i test di stabilità ad alta temperatura (Varian)

2.5 Selezione di materiali e metodi per il progetto

Sulla base di quanto illustrato precedentemente è possibile identificare i materiali e i metodi da adottare nel prosieguo dell'attività per ottenere nuovi materiali con caratteristiche potenziate (NF e NEPCM) idonei all'utilizzo come fluidi termici in impianti solari termodinamici.

2.5.1 I sali

Tra i sali elencati in precedenza sono stati selezionati quelli che per tipologia e caratteristiche termo-fisiche rispondono ai requisiti richiesti per i fluidi termici operativi in impianti CSP, oltre ad essere facilmente reperibili e manipolabili. Di seguito vengono elencati e descritti i sali selezionati sulla base delle temperature di fusione e, quindi, delle possibili applicazioni. L'identificazione definitiva dei materiali di interesse rappresenta il passo successivo del presente lavoro, supportato dall'analisi di ulteriori importanti parametri quali il costo, la disponibilità, la gestione.

2.5.1.1 Sali con temperature di fusione medio-basse (120-200°C)

Tra i sali basso-fondenti proposti in letteratura sono stati selezionati quelli costituiti da miscele binarie e ternarie di nitrati di litio, sodio e potassio e di nitrito di sodio (elencati in Tabella 5). Quest'ultimo è meno costoso del nitrato di litio ma sicuramente più difficile da maneggiare.

Tabella 5 – Sali selezionati con temperature di fusione medio-basse (120-200°C)

Mezzo di accumulo (wt%)	Densità (kg/m ³)		Var vol %	T. fusione (°C)		Cal. Spec. (kJ/kg/C)		Cal. Lat. (kJ/kg)	Conduc. (W/m/C)		Visc din kg/m/s	Cap. vol kWh/m ³
	Solido	Liquido		Inizio	Fine	Solido	Liquido		Solido	Liquido		
LiNO ₃ /KNO ₃ /NaNO ₃ (30/50/20)	1720	1720		120	120	1.50	2.32	155	0.45	0.45		110.56
LiNO ₃ -KNO ₃ (33/67)			13.5	133	133			170				
KNO ₃ -NaNO ₂ -NaNO ₃ (53/40/7)	1980	1980		142	142	1.30	1.57	80	0.50	0.48		75.57
LiNO ₃ -NaNO ₃ (49/51)			13	194	194			265	0.54	0.54		

2.5.1.2 Sali con temperature di fusione medie (200-350°C)

Tra i sali medio-fondenti proposti in letteratura sono stati selezionati quelli costituiti dai nitrati di litio, sodio e potassio, dal nitrito di sodio e dalla miscela binaria KNO₃/NaNO₃ (40/60wt%) (Tabella 6).

Anche in questo caso occorre tenere presente il basso costo ma la maggiore tossicità del nitrito di sodio rispetto al corrispondente nitrato. La miscela binaria (sale solare) è quella attualmente utilizzata come mezzo di accumulo negli impianti CSP e come fluido termovettore in impianti a torre o in quelli parabolici lineari della tecnologia ENEA. In generale, il nitrato di sodio e potassio e le relative miscele presentano un costo significativamente minore rispetto a litio nitrato e sodio nitrito.

Tabella 6 – Sali selezionati con temperature di fusione medie (200-350°C)

Mezzo di accumulo (wt%)	Densità (kg/m ³)		Var vol %	T. fusione (°C)		Cal. Spec. (kJ/kg/C)		Cal. Lat. (kJ/kg)	Conduc. (W/m/C)		Visc din kg/m/s	Cap. vol kWh/m ³
	Solido	Liquido		Inizio	Fine	Solido	Liquido		Solido	Liquido		
KNO ₃ /NaNO ₃ (40/60)	2008	1920	4.6	223	223	1.43	1.54	105	0.78	0.45	0.0025	89.67
LiNO ₃	2163	1780	21.5	253	253	1.7	2.1	373	0.6	0.7		245.45
NaNO ₂	2109	1810	16.5	270	270	1.65	1.77	180	0.53	0.67		135.09
NaNO ₃	2112	1908	10.7	306	306	1.78	1.7	175	0.6	0.51	0.0028	136.62
KNO ₃	2106	1880	12	335	335	1.43	1.38	116	0.5	0.42		95.35

2.5.1.3 Sali con temperature di fusione medio-alte o alte (>350°C)

Tra i sali medio/alto fondenti proposti in letteratura sono stati selezionati quelli principalmente costituiti da miscele di cloruri o da miscele binarie/ternarie di carbonato di litio, sodio e potassio (Tabella 7). Nella lista compare anche l'idrossido di potassio che mostra buone caratteristiche ma la cui manipolabilità va verificata. Inoltre molti dei sali selezionati sono caratterizzati da temperature di fusione elevate (> 500°C) che possono creare evidenti difficoltà di gestione in laboratorio e, perciò, potrebbero non essere oggetto di successivi test sperimentali.

Tabella 7 – Sali selezionati con temperature di fusione medio-alte o alte (>350°C)

Mezzo di accumulo (wt%)	Densità (kg/m ³)		Var vol %	T. fusione (°C)		Cal. Spec. (kJ/kg/C)		Cal. Lat. (kJ/kg)	Conduc. (W/m/C)		Visc din kg/m/s	Cap. vol kWh/m ³
	Solido	Liquido		Inizio	Fine	Solido	Liquido		Solido	Liquido		
KOH	2044	2044		380	380	1.4	1.4	149	0.5	0.5		116.39
Li ₂ CO ₃ -K ₂ CO ₃ -Na ₂ CO ₃ (32/35/33)				397	397			276				
Na ₂ CO ₃ -Li ₂ CO ₃ (56/44)				496	496			368				
Li ₂ CO ₃ -K ₂ CO ₃ (28/72)				498	498			263				
Li ₂ CO ₃ -Na ₂ CO ₃ -K ₂ CO ₃ (20/60/20)				550	550			283				
Li ₂ CO ₃ -Na ₂ CO ₃ -K ₂ CO ₃ (22/16/62)				580	580			288				
MgCl ₂ -NaCl-KCl (60/20/20)	1800	1800		380	380	0.96	0.96	400				219.20
MgCl ₂	2228	1675	33	714	714	0.798	0.974	454	0.6	1.2		265.03
Li ₂ CO ₃				732	732			509				
Na ₂ CO ₃	2533	2533		854	854				2	2		
K ₂ CO ₃	2290	2290		897	897				2	2		

2.5.2 Le nanoparticelle

Le nanoparticelle di potenziale interesse sono numerose e la scelta delle formulazioni più promettenti dipende fortemente dalle caratteristiche del materiale base che si vuole manipolare. Nel presente lavoro, in cui l'attenzione è rivolta ad una specifica categoria di fluidi base (sali), l'introduzione di NP è principalmente finalizzata all'incremento della capacità termica, ovvero il calore specifico, e, soprattutto, la diffusività (conducibilità) termica. In genere le nanoparticelle agiscono su entrambi ma non con la stessa efficacia.

Il calore specifico può essere incrementato principalmente utilizzando nanoparticelle di ossidi, come silice, allumina, titanio, etc. o loro combinazioni. Per aumentare la conducibilità termica è invece auspicabile l'utilizzo di nanoparticelle metalliche (rame, grafite, ...) o di nanotubi di carbonio (SWCNT, MWCNT). Per quanto concerne la diffusività, proporzionale al rapporto tra la conducibilità termica e la capacità termica, occorre individuare una tipologia di nanoparticelle che incrementi prevalentemente la conducibilità, limitando l'incremento del calore specifico.

Per quanto riguarda la quantità di nanoparticelle da utilizzare in aggiunta al fluido base, occorre tenere presente che l'incremento delle proprietà della miscela è direttamente proporzionale alla quota di NP solo per valori di concentrazione molto bassi [6]. Al di sopra di un valore soglia, variabile dipendentemente dalla tipologia di NP, le proprietà termo-fisiche tendono a ridursi per effetto della riaggregazione delle NP. Per i nanofluidi con nanoparticelle di ossidi o metalliche le migliori proprietà termo-fisiche si raggiungono intorno ad una concentrazione di NP pari a 1-2% (in peso). Nel caso dei nanotubi le migliori prestazioni si ottengono con una concentrazione di NP pari a circa lo 0.1-0.5% in peso.

2.5.3 Il metodo di sintesi

La scelta del metodo di sintesi da utilizzare nel prosieguo dell'attività dovrà necessariamente tenere conto sia della necessità di ottimizzare le principali proprietà termiche dei nuovi materiali (soprattutto capacità e conducibilità), sia dell'aspetto della scalabilità del processo ai fini dell'industrializzazione (garanzia per ottenere costi competitivi). Da quanto emerso in letteratura e sulla base delle esperienze maturate, il metodo a due passi sembra l'opzione più promettente. In particolare il ricorso ad una miscelazione "umida", con sale e nanoparticelle disperse in una base acquosa, sembra essere la soluzione migliore per massimizzare i risultati.

Tra i metodi di miscelazione "umida" sarà necessario individuare la soluzione di compromesso tra la sonicazione, che, pur garantendo migliori risultati, è principalmente un metodo applicabile su scala laboratorio, e la miscelazione meccanica, che è facilmente industrializzabile, seppur meno efficace.

2.5.4 La caratterizzazione

La caratterizzazione dei nuovi materiali richiederà una serie di misure sperimentali necessarie a determinare proprietà e grandezze fondamentali in relazione al tipo di applicazione di interesse.

In particolare dovranno essere effettuate le seguenti analisi/misure sperimentali:

- analisi morfologica: capace di evidenziare cosa è accaduto a livello molecolare, ovvero se le nanoparticelle hanno correttamente interagito con le molecole di sale o se, al contrario, si sono aggregate in strutture non più nanometriche perdendo la loro funzione. Ciò è chiaramente collegato alla efficacia del metodo di sintesi e/o dei parametri di processo adottati;
- calore specifico: un suo cospicuo aumento coincide con un incremento di densità di energia acquisita (capacità termica), ovvero di un incremento delle prestazioni dell'impianto solare ed una riduzione dei volumi occupati;
- conducibilità termica: insieme con la capacità termica determina l'andamento dell'effusività e diffusività, ovvero della capacità di scambiare e trasportare il calore da parte del NF o NEPCM;
- viscosità: per effetto della capacità di adesione delle NP tale grandezza potrebbe crescere in modo sensibile con la concentrazione delle NP. La viscosità incide direttamente sulla potenza di

pompaggio del NF e può condizionare le prestazioni del NEPCM se utilizzato per l'accumulo termico; in quest'ultimo caso infatti una elevata viscosità può limitare l'insorgenza di moti convettivi all'interno del PCM fuso, riducendo lo scambio termico globale che da conduttivo/convettivo tornerebbe ad essere prevalentemente conduttivo.

Altre analisi a completamento della caratterizzazione sperimentale saranno finalizzate ad individuare:

- temperatura di fusione: l'aggiunta di NP non sembra modificare sensibilmente la temperatura di fusione, se non in termini di riduzione di pochi gradi [6] e quindi la presenza delle NP non dovrebbe alterare la caratteristica del PCM;
- calore latente: in alcuni lavori si è dimostrato che l'aggiunta di NP potrebbe comportare un lieve incremento del calore latente macroscopico nel NEPCM, contribuendo all'aumento della densità di energia conservata;
- stabilità termica: in linea generale, la presenza di nanoparticelle dovrebbe incrementare la stabilità termica del composto;
- durabilità: il mantenimento delle proprietà del nuovo materiale nel tempo è prevalentemente funzione della possibilità di riaggregazione e precipitazione delle nanoparticelle, ovvero della efficacia del metodo di sintesi adottato;
- corrosività: anche in questo caso, la presenza di nanoparticelle dovrebbe incrementare la stabilità chimica del composto riducendo la capacità corrosiva del nuovo materiale.

3 Conclusioni

L'affermazione della tecnologia solare a concentrazione (CSP) nel contesto delle tecnologie energetiche rinnovabili passa anche attraverso lo sviluppo di fluidi termici incrementati al fine di trasferire e/o immagazzinare calore in modo efficiente ed economicamente sostenibile.

Di recente l'attenzione della comunità scientifica internazionale è stata rivolta allo sviluppo dei Nanofluidi, materiali innovativi caratterizzati da migliorate proprietà termofisiche (elevato calore specifico e diffusività termica) ed affidabilità, allo scopo di incrementare la compattezza dei sistemi energetici e di aumentarne l'efficienza.

Ad oggi, le caratteristiche e le prestazioni dei Nanofluidi (NF) e/o materiali a cambiamento di fase a proprietà incrementate (NEPCM) a media e alta temperatura sono dimostrate solo su scala di laboratorio, mentre per le basse temperature esistono già impianti dimostrativi e prototipi commerciali. La stabilità e i costi di produzione dei nanofluidi sono i principali fattori che ostacolano l'affermazione e la penetrazione commerciale di questa tecnologia. Per promuovere l'applicazione dei nanofluidi nel settore CSP e portarli ad un utilizzo diffuso su scala commerciale si rende necessaria una attività di sviluppo, ottimizzazione, caratterizzazione e infine dimostrazione su prototipi di dimensioni reali, con particolare attenzione all'aspetto della stabilità termica e al costo di produzione. Tale percorso di sviluppo rappresenta la linea d'azione della presente attività di ricerca, articolata nel triennio 2019-2021.

Per ottenere un NF o NEPCM con proprietà termiche incrementate, la selezione di idonee nanoparticelle è uno step fondamentale. La tipologia, la forma e le dimensioni delle nanoparticelle determinano la natura della loro interazione con il fluido di base e, di conseguenza, l'effetto sulle proprietà termiche macroscopiche della miscela. Un altro importante aspetto di cui tener conto nello sviluppo di un NF o NEPCM è la quantità di nanoparticelle da aggiungere al fluido base: una concentrazione di NP molto bassa potrebbe non apportare modifiche apprezzabili al comportamento termico dei NF, mentre una concentrazione troppo alta potrebbe favorire la loro aggregazione e la conseguente instabilità del composto.

Da rilevante sperimentale è emerso, ad esempio, che la concentrazione ottimale di nanoparticelle metalliche è nell'ordine dell'1-2% in peso, mentre per i nanotubi di carbonio è dello 0.1-0.3%. Anche se la ricerca sui nanofluidi ha prodotto ad oggi risultati promettenti, non sono ancora chiari i meccanismi di interazione tra NP e fluido base, e i dati sperimentali disponibili in letteratura non consentono di interpretare in modo univoco i fenomeni di trasporto che si verificano all'interno delle miscele.

E' pertanto necessario approfondire lo studio dei fattori che influenzano le prestazioni dei nanofluidi per poter "progettare" un materiale dalle proprietà termo-fisiche ottimali per ciascuna specifica applicazione. A tale scopo la ricerca applicata sui nanofluidi richiede un approccio più rigoroso, basato su teorie fondamentali, perché allo stato attuale esiste una grave mancanza di capacità di modellazione delle proprietà termiche dei nanofluidi. Le teorie e i modelli proposti in letteratura infatti non sono in grado di interpretare e correlare tutti i risultati sperimentali.

Per descrivere e predire il comportamento reale dei NF è richiesto un approccio articolato, basato sia su modelli teorici sviluppati ad-hoc, sia su misurazioni sperimentali accurate su scala macroscopica e nanometrica e a diversi livelli termici.

In questo primo anno di attività è stata svolta un'estensiva analisi teorica su nuovi possibili materiali per la produzione di NF, costituiti da fluido base e Nanoparticelle, da utilizzare per il trasferimento e la conservazione del calore in impianti CSP in vari intervalli di temperatura operativa (medio-bassa, 120-200°C; media, 200-350°C; alta, >350°C).

In particolare l'attenzione è stata rivolta alla macro-categoria dei sali fusi, da utilizzare sia come fluido base che come PCM, in virtù delle buone caratteristiche termiche (capacità, conducibilità, effusività, diffusività) e del basso costo. Sono state inoltre investigate le possibili metodologie di sintesi dei NF, che influenzano

fortemente le proprietà finali del materiale, con l'identificazione di una categoria di metodi che garantisca una diretta scalabilità dei processi e una rapida industrializzazione.

Le proprietà termofisiche dei sali selezionati in questa prima annualità, quali la capacità termica, la conducibilità, l'effusività e la diffusività, saranno successivamente incrementate attraverso l'uso di opportune nanoparticelle per realizzare nuovi NF o NEPCM.

Un altro fattore che sarà oggetto di indagine è la viscosità del mezzo alla temperatura di lavoro, determinante a stabilire la pompabilità del NF e l'innesco dei moti convettivi all'interno del NEPCM.

Sarà inoltre valutata la durabilità (mantenimento nel tempo delle proprietà termiche) dei nuovi materiali.

I risultati del presente lavoro, in termini di selezione dei materiali e dei processi di interesse per la produzione di NF a proprietà termiche incrementate per il trasferimento e l'accumulo di calore in impianti CSP, forniranno le indicazioni per la successiva attività di sintesi e caratterizzazione sperimentale di innovativi NF che verrà svolta in collaborazione con l'Università di Perugia nel biennio 2020-2021.

4 Riferimenti bibliografici

1. NREL Thermal Systems Group, CSP Capabilities, “Thermal Storage and Advanced Heat Transfer Fluids”, <https://www.nrel.gov/docs/fy10osti/48660.pdf>
2. Impianto Archimede (ENEL), sito ENEA, <https://www.enea.it/it/seguici/le-parole-dellenergia/solare-termodinamico/impianto-archimede>
3. MATS Project (Multipurpose Applications by Thermodynamic Solar), <http://www.mats.enea.it>
4. Maccari, D. Bissi, G. Casubolo, F. Guerrini, L. Lucatello, G. Luna, A. Rivaben, E. Savoldi, S. Tamano, M. Zuanella, Archimede Solar Energy molten salt parabolic trough demo plant: a step ahead towards the new frontiers of CSP, *Energy Procedia* 69 (2015) 1643 – 1651
5. Belén Muñoz-Sánchez, Javier Nieto-Maestre, Iñigo Iparraguirre-Torres, Ana García-Romero, Jose M. Sala-Lizarraga, “Molten salt-based nanofluids as efficient heat transfer and storage materials at high temperatures. An overview of the literature”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 82 (2018) 3924–3945
6. A. Miliozzi, M. Chieruzzi, L. Torre, J.M. Kenny, “Nanofluids with Enhanced Heat Transfer Properties for Thermal Energy Storage”, Ch10, *Intelligent Nanomaterials*, 2nd Edition, Wiley, Editors: A Tiwari, YK Mishra, H Kobayashi, APF Turner, pp.295-360, Nov 2016, ISBN: 978-1-119-24248-2
7. Kun Yang, Neng Zhu, Chen Chang, Daquan Wang, Shan Yang, Shengming Ma, “A methodological concept for phase change material selection based on multi-criteria decision making (MCDM): A case study”, *Energy* 165 (2018) 1085-1096
8. Dieckmann J., “Latent heat storage in concrete”, (2008) Technische Universität Kaiserslautern, Kaiserslautern, Germany, www.eurosolar.org.
9. Delise, T., Tizzoni, A.C., Votyakov, E.V., Turchetti, L., Corsaro, N., Sau, S., Licoccia, S., “Modeling the Total Ternary Phase Diagram of NaNO₃–KNO₃–NaNO₂ Using the Binary Subsystems Data”, (2020) *International Journal of Thermophysics*, 41 (1).
10. Nomura T, Okinaka N, Akiyama T., “Technology of latent heat storage for high temperature application: a review”, *ISIJ International* 2010;50:1229–39.
11. Delise, T., Tizzoni, A.C., Ferrara, M., Corsaro, N., D'Ottavi, C., Giaconia, A., Turchetti, L., Annesini, M.C., Telling, M., Sau, S., Licoccia, S., “New solid phase of KNO₃- NaNO₃ salt mixtures studied by neutron scattering and differential scanning calorimetry analysis”, (2018) *AIP Conference Proceedings*, 2033
12. Tizzoni, A.C., Sau, S., Corsaro, N., Giaconia, A., D'Ottavi, C., Licoccia, S., “Thermal fluids for CSP systems: Alkaline nitrates/nitrites thermodynamics modelling method”, (2016) *AIP Conference Proceedings*, 1734
13. Hoshi A, Mills DR, Bittar A, Saitoh TS., “Screening of high melting point phase change materials (PCM) in solar thermal concentrating technology based on CLFR”, (2005) *Solar Energy*, 79(3):332-9
14. A. Miliozzi, E. Veca, S. Sau, R. Grena, M. Celino, M. Falconieri, F. Rondino, “Individuazione e caratterizzazione di miscele di materiali a cambiamento di fase e nanoparticelle da impiegare come sistemi alternativi di accumulo termico”, Report RdS/2013/079
15. Francis Agyenim, Neil Hewitt, Philip Eames, Mervyn Smyth, “A review of materials, heat transfer and phase change problem formulation for latent heat thermal energy storage systems (LHTESS)”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14 (2010) 615–628
16. S. Sau, E. Veca, N. Corsaro, A. Tizzoni, “Nitrati fusi come fluido termovettore intermedio. Confronto fra miscela binaria ed una ternaria contenente calcio”, *Ricerca di Sistema Elettrico, Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico, PAR 2012, ENEA, Report RdS/2013/019, Set 2013*
17. S. Sau, N. Corsaro, A. Tizzoni, C. Felici, “Nitrati fusi come fluido termovettore intermedio. Caratterizzazione miscele ternarie e quaternarie”, *Ricerca di Sistema Elettrico, Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico, PAR 2013, ENEA, Report RdS/PAR2013/240, Set 2014*
18. S. Sau, N. Corsaro, A. Tizzoni, M. Agostini, A. Masci, “Nitrati fusi come fluido termovettore in caldaie alimentate a biomasse. Compatibilità di materiali con sali ternari contenenti litio e calcio”, *Ricerca di Sistema Elettrico, Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico, PAR 2014, ENEA, RdS/PAR2014/160, Set 2015*

19. Ullah, F., Ameen, M., Hasrat, K., "Experimental study on optimization of heat storage and melting salts of solar energy", 2019, *Journal of Food Processing and Preservation*, 43(1)
20. J.C. Gomez, "High-Temperature Phase Change Materials (PCM) Candidates for Thermal Energy Storage (TES) Applications", NREL/TP-5500-51446, September 2011
21. Bonk, A., Sau, S., Uranga, N., Hernaiz, M., Bauer, T., "Advanced heat transfer fluids for direct molten salt line-focusing CSP plants", 2018, *Progress in Energy and Combustion Science* - 67, pp. 69-87
22. Delise, T., Tizzoni, A.C., Ferrara, M., Corsaro, N., D'Ottavi, C., Sau, S., Licocchia, S., "Thermophysical, environmental, and compatibility properties of nitrate and nitrite containing molten salts for medium temperature CSP applications: A critical review", 2019, *Journal of the European Ceramic Society*, 39 (1), pp. 92-99.
23. S. Sau, N. Corsaro, T. Crescenzi, C. D'Ottavi, R. Liberatore, S. Licocchia, V. Russo, P. Tarquini, A.C. Tizzoni, "Techno-economic comparison between CSP plants presenting two different heat transfer fluids", 2016, *Applied Energy*, 168, pp. 96-109
24. M. Mehos, C.T.J. Vidal, M. Wagner, Z. Ma, C. Ho, W. Kolb, C. Andraka, A. Kruizenga, *Concentrating Solar Power Gen3 Demonstration Roadmap*, 2017, pp. 24–29. Technical Report NREL/TP.
25. T. Bauer, D. Laing, R. Tamme, "Overview of PCMs for concentrated solar power in the temperature range 200 to 350 °C", *Advances in Science and Technology Vol. 74* (2010) pp 272-277
26. M.M. Kenisarin, "High-temperature phase change materials for thermal energy storage", *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14 (2010) 955–970
27. M. Liu, W. Saman, F. Bruno, "Review on storage materials and thermal performance enhancement techniques for high temperature phase change thermal storage systems", *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16 (2012) 2118– 2132
28. P.D. Myers, D.Y. Goswami, "Thermal energy storage using chloride salts and their eutectics", July 2016, *Applied Thermal Engineering*, Volume 109, Part B, Pages 889-900
29. Bauer T, Tamme R, Christ M, Öttinger O., "PCM-graphite composites for high temperature thermal energy storage", (2006), *Proc of ECOSTOCK, 10th International Conference on Thermal Energy Storage*, Stockton, USA.
30. S.U.S. Choi, "Enhancing thermal conductivity of fluids with nanoparticles", In: Siginer DA, Wang HP, editors. *ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition Proceedings*. San Francisco (CA): ASME; 1995. p. 99-105.
31. W. Chamsa-ard, S. Brundavanam, C.C. Fung, D. Fawcett, G. Poinern, "Nanofluid Types, Their Synthesis, Properties and Incorporation in Direct Solar Thermal Collectors: A Review, *Nanomaterials*", 2017, 7, 131; doi:10.3390/nano7060131
32. Babita, S.K. Sharma, Shipra Mital Gupta, "Preparation and evaluation of stable nanofluids for heat transfer application: A review", *Experimental Thermal and Fluid Science* 79 (2016) 202–212
33. B. Muñoz-Sánchez, J. Nieto-Maestre, I. Iparragirre-Torres, J. A. Sánchez-García, J. E. Julia, and A. García-Romero, "The influence of mixing water on the thermophysical properties of nanofluids based on solar salt and silica nanoparticles", *AIP Conference Proceedings* 1734, 050031 (2016); doi: 10.1063/1.4949129
34. M. Chieruzzi, J. M. Kenny, A. Miliozzi, "Studio e sviluppo di un mezzo di accumulo a calore latente a media temperatura (200-400 °C) costituito da una miscela di sali e nanoparticelle", *RdS/2013/081, Ricerca di Sistema Elettrico*, 2013
35. M. Chieruzzi, G.F. Cerritelli, A. Miliozzi, J.M. Kenny, "Effect of nanoparticles on heat capacity of nanofluids based on molten salts as PCM for thermal energy storage", *SpringerOpen Jnl Nanoscale Research Letters* 2013, 8:448, <http://www.nanoscalereslett.com/content/8/1/448>, ISSN: 1556-276X
36. M. Chieruzzi, A. Miliozzi, T. Crescenzi, L. Torre, J.M. Kenny, "A New Phase Change Material Based on Potassium Nitrate with Silica and Alumina Nanoparticles for Thermal Energy Storage", *Nanoscale Research Letters* (2015),10:273, ISSN: 1556-276X
37. M. Chieruzzi, J.M. Kenny, "Studio, produzione e caratterizzazione di un nanoPCM, sia in forma massiva che micro incapsulata, con temperatura di fusione prossima a 220°C", *Report RdS/PAR2013/227*
38. M. Chieruzzi, J.M. Kenny, L. Torre, "Studio di nuovi materiali avanzati di accumulo termico a cambiamento di fase con proprietà termiche incrementate", *Report RdS/PAR2014/115*

- 39.M. Chieruzzi, A. Miliozzi, T. Crescenzi, J.M. Kenny, L. Torre, “Synthesis and Characterization of Nanofluids Useful in Concentrated Solar Power Plants Produced by New Mixing Methodologies for Large-Scale Production”, *J. Heat Transfer* 140(4), 042401 (Jan 10, 2018) (13 pages), paper No: HT-17-1053; doi: 10.1115/1.4038415; ISSN:0022-1481
- 40.A. Miliozzi, R. Liberatore, D. Nicolini, M. Chieruzzi, E. Veca, T. Crescenzi, L. Torre, “Heat exchange analysis on latent heat thermal energy storage systems using molten salts and nanoparticles as phase change materials”, in book “Advancements in Energy Storage Technologies”, INTECH, Edited by Wenping Cao, May 2018, ISBN: 978-1-78923-055-0
- 41.M. Chieruzzi, G.F. Cerritelli, A. Miliozzi, J.M. Kenny, L. Torre, “Heat capacity of nanofluids for solar energy storage produced by dispersing oxide nanoparticles in nitrate salt mixture directly at high temperature”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Volume 167, August 2017, Pages 60-69 , ISSN: 0927-0248

5 Abbreviazioni ed acronimi

PAR	Piano Annuale di Ricerca
CSP	Concentrated Solar Power
TES	Thermal Energy Storage
SHTES	Sensible Heat Thermal Energy Storage
LHTES	Latent Heat Thermal Energy Storage
HTF	Heat Transfer Fluid
HSM	Heat Storage Medium
PCM	Phase Change Material
NP	Nano Particle
NF	Nano Fluid
NEPCM	Nano Enhanced PCM