

Ricerca di Sistema elettrico



Ottimizzazione di calcestruzzi e mEPCM per sistemi SHTES e sviluppo di calcestruzzi auto-riscaldanti. Ottimizzazione dell'accoppiamento tubo-calcestruzzo in sistemi TES/Concrete

F. Dominici, R. Petrucci, J.M. Kenny, L. Torre



OTTIMIZZAZIONE DI CALCESTRUZZI E MEPCM PER SISTEMI SHTES E SVILUPPO DI CALCESTRUZZI AUTO-RISCALDANTI. OTTIMIZZAZIONE DELL'ACCOPPIAMENTO TUBO-CALCESTRUZZO IN SISTEMI TES/CONCRETE

F. Dominici, R. Petrucci, L. Torre

Università degli studi di Perugia. Dipartimento di Ingegneria Civile ed Ambientale

Dicembre 2024

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica -ENEA Piano Triennale di Realizzazione 2022-2024

Obiettivo: Decarbonizzazione

Progetto: 1.2 Progetto Integrato Tecnologie di accumulo elettrochimico e termico

Linea di attività: LA 4.10

Responsabile del Progetto: dr. Vincenzo Antonucci, CNR

Responsabile del Progetto per ENEA: dr.ssa Margherita Moreno, ENEA

Responsabile del Work Package: ing. Raffaele Liberatore, ENEA

Responsabile Linea di Attività: ing. Luigi Torre, Università di Perugia

Mese inizio previsto: Gennaio 2023 Mese inizio effettivo: Gennaio 2023

Mese fine previsto: Dicembre 2024 Mese fine effettivo: Dicembre 2024

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Studio di calcestruzzi auto-riscaldanti ed accoppiamento tubo-calcestruzzo per sistemi TEES/Concrete."

Responsabile scientifico ENEA: Adio, Miliozzi

Responsabile scientifico Co-beneficiario: Luigi, Torre

Indice

1	Contenuti del rapporto tecnico	4
2	Risultati attesi.....	4
3	Risultati ottenuti	5
4	Prodotti attesi.....	6
5	Prodotti ottenuti	7
6	Analisi degli scostamenti su attività e risultati	11
7	Sintesi delle attività svolte	11
8	Dettaglio delle attività svolte	11
8.1	Sviluppo di nuovi mix-design del calcestruzzo.....	11
8.2	Nuovo metodo di incapsulamento dei PCM.....	12
8.3	Materiali a cambio di fase potenziati	12
8.4	Produzione mEPCM.....	13
8.5	Sviluppo di nuovi mix-design integrati con mEPCM	13
8.6	Realizzazione compositi a matrice cementizia auto-riscaldanti per TEES.....	13
8.7	Ottimizzazione accoppiamento termico tubo di scambio termico e materiali di accumulo.....	14
9	Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte	15
10	Pubblicazioni scientifiche	15
11	Eventi di disseminazione	15
11.1	Nano Innovation 2023 – Conference & Exhibition – 18-22 Settembre 2023 – La Sapienza – Roma	15
11.2	Nano Innovation 2024 – Conference & Exhibition – 9-13 Settembre 2024 – La Sapienza – Roma	16
11.3	Nano Innovation 2024 – Conference & Exhibition – 9-13 Settembre 2024 – La Sapienza – Roma	16
11.4	Workshop: Agenda ENEA – RdS Prog 1.2 PTR 22-24 – 18 Aprile 2024, C.R. ENEA Casaccia, Roma	16
12	Posizionamento della ricerca rispetto allo stato dell’arte internazionale	16

Indice delle figure

Figura 1. Fasi di preparazione dei provini di CLS per SH/LH TES.....	8
Figura 2. Calorimetria a scansione differenziale. Termogrammi: a.NEPCM e b.mE-NEPCM	9
Figura 3. Processo di micro-incapsulamento dei materiali a cambio di fase mEPCM	9
Figura 4. Campioni SHM per test di conducibilità ed autoriscaldamento	10
Figura 5. Settori di intervento del piano di decarbonizzazione PT 2022-24.....	18
Figura 6. a. Schema di una Batteria di Carnot, b. Schema di funzionamento P2H2P	20

Indice delle tabelle

Tabella 1. a. Mix-design CLS per SH/LH TES, b. Risultati della caratterizzazione	8
--	---

1 Contenuti del rapporto tecnico

Ottimizzazione di calcestruzzi e mEPCM per sistemi SHTES e sviluppo di calcestruzzi auto-riscaldanti. Ottimizzazione dell'accoppiamento tubo-calcestruzzo in sistemi TES/Concrete

2 Risultati attesi

L'attività svolta riguarda la "Ottimizzazione di calcestruzzi e mEPCM per sistemi SHTES e sviluppo di calcestruzzi auto-riscaldanti; ottimizzazione dell'accoppiamento tubo-calcestruzzo in sistemi TES/Concrete".

I principali risultati attesi sono:

1. Sviluppo di nuovi mix-design del calcestruzzo con materiali a basso costo o riciclati, in ottica di Economia Circolare ed Eco Design;

Per i sistemi di accumulo termico a calore sensibili (SHTES) si intende ottimizzare il mix-design di un calcestruzzo (CLS) con buone capacità di accumulo termico senza l'utilizzo di materiali a cambio di fase (PCM). Inoltre, si intende produrre materiali a cambio di fase micro-incapsulati mEPCM che, grazie alla stabilizzazione in mezzi porosi, possono essere integrati nella formulazione di CLS per migliorare le prestazioni di accumulo termico grazie alla quota di calore latente (LHTES). Materiali a base di CLS con caratteristiche finalizzate all'accumulo di calore sensibile e latente (SH/LH TES) possono essere prodotti con l'aggiunta di mEPCM nel mix-design. Tutto ciò viene sviluppato nell'ottica di Economia Circolare e di Eco Design dei prodotti. Le formulazioni che si ottengono dal mix-design ottimizzato vengono analizzate per caratterizzare le proprietà di resistenza, conducibilità e capacità di accumulo termico.

2. Sviluppo PCM micro-incapsulati potenziati con nanocariche;

I mEPCM possono essere migliorati effettuando l'ottimizzazione delle proprietà dei PCM incapsulati, sia incrementandone le prestazioni con nanotecnologie (Nano Enhanced PCM, NEPCM), che analizzandone gli aspetti produttivi per grandi quantitativi (industrial scale) con nuove tecniche di micro-incapsulamento ecosostenibile. Un quantitativo di mEPCM necessario (almeno 5 kg di mEPCM) alla produzione dei campioni SH/LH TES viene prodotto per la realizzazione dei campioni SH/LH TES da caratterizzare.

3. Studio e realizzazione di compositi a matrice cementizia auto-riscaldanti innovativi per applicazioni in accumuli Termo-Elettrici (TEES);

In relazione ai sistemi di accumulo di energia termo-elettrico (TEES) vengono studiate innovative formulazioni di materiali a matrice cementizia con proprietà auto-riscaldanti per mezzo di fenomeni conduttivi/dissipativi (effetto Joule) per la conversione power-to-heat e di accumulo termico. La prima fase di studio considera l'utilizzo di cariche carboniose micro e nanometriche (es. nanotubi, CNT, fibre di carbonio, CF, etc.) per produrre compositi a matrice di malta cementizia auto-riscaldanti (SHM); particolare attenzione è prestata alla progettazione delle formulazioni e dei processi di produzione adeguati a superare la soglia di percolazione ed ottenere percorsi elettronici tortuosi opportuni a realizzare l'effetto conduttivo/dissipativo. I risultati più significativi ottenuti

con le formulazioni a base di malte SHM vengono estesi ai calcestruzzi autoriscaldanti (SHC) in relazione al diverso contenuto di aggregati inerti ed altri componenti. Viene verificata la possibilità di utilizzare additivi e trattamenti compatibilizzanti/disperdenti che agiscono sulle matrici e sulle cariche ed altre tipologie di cariche per aumentare l'effetto Joule e di conseguenza migliorare capacità e resistività dei materiali studiati.

4. Ottimizzazione delle modalità di accoppiamento termico ed elettrico tra tubo di scambio termico e PCM e di conversione elettro-termica (effetto Joule) del tubo stesso.

In parallelo, viene analizzato ed ottimizzato il comportamento del tubo di scambio termico del sistema di accumulo che può operare sia come scambiatore di calore che come conduttore elettrico; l'ottimale accoppiamento termico ed elettrico tra tubo e mezzo di accumulo (TES/TEES) assicura l'efficace trasmissione del calore e l'efficiente conversione elettro-termica per effetto Joule del sistema di accumulo elettrotermico e termico.

3 Risultati ottenuti

1. Per quanto riguarda i sistemi di accumulo termico a calore sensibili (SHTES), si è proceduto all'ottimizzazione del mix-design del calcestruzzo da utilizzare nei dispositivi per TES.

Con gli obiettivi di realizzare CLS più economici, ecosostenibili e performanti sono stati scelti e reperiti nuovi ingredienti che rispettassero tali criteri. In particolare, sono stati utilizzati cementi ecosostenibili dotati di certificazione EPD, fibre di carbonio provenienti dal riciclo di scarti tessili, fibre conduttive residue di filtraggio di TNT, filler da scoria di acciaieria, strips micrometriche di acciaio al cromo e fibre di acciaio a Basso Tenore di Carbonio (BTC). Le formulazioni progettate sono state utilizzate per produrre i provini che, dopo maturazione e dopo trattamento termico per simulare le condizioni di esercizio, sono state sottoposte a caratterizzazione delle proprietà di resistenza, conducibilità e capacità di accumulo termico. I nuovi materiali hanno mostrato di soddisfare i criteri di resistenza e la caratterizzazione termica ha evidenziato miglioramenti sia nella conducibilità (+6.3%) che soprattutto nella capacità di accumulo termico (+11.2%) rispetto al campione di riferimento. La formulazione ottimizzata con BTC (S6) è stata individuata come meglio performante per applicazioni SHTES.

I mEPCM sono stati utilizzati per produrre le formulazioni di CLS migliorati con mEPCM per (SH/LH TES) che al calore sensibile delle nuove formulazioni SHTES aggiungono la quota di calore latente scambiato dai mEPCM durante la transizione di fase; l'impiego di questi nuovi materiali nel range di temperature opportuno (220-245 °C) permette un rilevante incremento della capacità termica (+40%) di questi sistemi ibridi SH/LH rispetto ai sistemi SHTES.

2. Una nuova tecnica ecosostenibile, con ridotto consumo di energia e reagenti meno costosi ed inquinanti, è stata utilizzata per produrre oltre 5 kg di materiali a cambio di fase (Sali solari) micro-incapsulati con mEPCM dimostrandone la scalabilità anche a produzioni industriali grazie alla geometria di incapsulamento multilivello con vantaggi di risparmio energetico, di costo di impianto e di impatto ambientale.

I PCM sono stati migliorati con nanotecnologie (NEPCM) basate su strutture metallorganiche (MOF) e successivamente micro-incapsulati. I nuovi mE-NEPCM hanno mostrato miglioramenti in termini di entalpia di trasformazione (+5.5%) e di range di temperature di utilizzo (63%).

3. Per quanto riguarda i sistemi termo-elettrici di accumulo di energia (TEES) sono state studiate nuove formulazioni di materiali compositi a matrice cementizia con caratteristiche conduttive/dissipative (effetto Joule) in grado di conferire proprietà autoriscaldanti per applicazioni di conversione power-to-heat e di accumulo termico. Sono state utilizzate cariche carboniose micro e nanometriche con dosaggi, metodi di dispersione e produzione opportuni (additivi, trattamenti ultrasonici, vibro-compattazione) al fine di ottenere dei percorsi elettronici tortuosi all'interno dei compositi cementizi superando la soglia di percolazione ed avendo contemporaneamente effetti conduttivi e dissipativi. I compositi a base di malta cementizia così realizzati hanno mostrato una riduzione della resistività di due ordini di grandezza rispetto al materiale di partenza (10^{-5} - 10^{-3} $\Omega\cdot\text{m}$) risultando conduttivi/dissipativi e funzionando come malte auto riscaldanti (SHM). Tali materiali costituiscono una soluzione efficace ed economica allo stoccaggio di energia termoelettrica secondo il sistema delle batterie di Carnot. L'estensione delle formulazioni SHM ai calcestruzzi SHC ha confermato la riduzione al 40% dei benefici ottenuti con i compositi carboniosi a causa della consistente presenza di inerti con maggiore granulometria che danneggiano i percorsi conduttivi.
4. L'analisi del tubo di scambio termico, con eventuale funzione di elettrodo nei sistemi TEES, ha condotto all'ottimizzazione dell'accoppiamento tra sistema TES/TEES e tubo stesso per mezzo di materiali compositi conduttivi gommosi per alte temperature. I materiali compositi conduttivi per l'accoppiamento sono stati studiati per assicurare l'efficace trasmissione del calore, compensando le diverse dilatazioni termiche tra tubo metallico e involucro cementizio e l'efficiente conversione elettrotermica per effetto joule nei sistemi di accumulo termico ed elettrotermico TES/TEES. Sistemi poliuretanic bicomponenti e fluoroelastomeri sono risultati efficaci come matrici opportunamente caricate con consistenti quantità (25 phr) di cariche carboniose micro/nanometriche (grafite e carbon black) per ottenere un accoppiamento conduttivo, aderente, tenace e resistente alle condizioni di esercizio del sistema di accumulo.

4 Prodotti attesi

Scopo primario di questa attività è lo studio di sistemi di accumulo a base cementizia alimentato per via termica (TES) od anche per via termo-elettrica (TEES). I prodotti attesi sono materiali funzionali alle applicazioni studiate.

1. Il primo prodotto atteso per i sistemi TES è la formulazione di un calcestruzzo con mix-design ottimizzato, additivato con o senza PCM micro-incapsulato (mEPCM), che persegue l'obiettivo di utilizzare materiali a basso costo o riciclati, nell'ottica di una Economia Circolare e di un Eco Design del componente. Questo nuovo mix è caratterizzato in termini di resistenza, conducibilità termica e capacità di accumulo termico.

2. Per quanto concerne i mEPCM, si vuole ottenere un PCM con prestazioni migliorate per mezzo di nanotecnologie (NEPCM, Nano Enhanced PCM) ed un mEPCM che migliora gli aspetti di produzione industriale e utilizza innovative tecniche di micro-incapsulamento.
3. Una adeguata quantità (circa 5 kg) di mEPCM dovrà essere prodotta per consentire la realizzazione dei relativi prototipi.
4. Riguardo i sistemi TEES, si punta ad ottenere un materiale innovativo a base di cemento auto-riscaldante che provveda sia alla conversione "power-to-heat", attraverso fenomeni dissipativi (effetto Joule) che all'accumulo termico. Si prenderà in considerazione un composito a matrice cementizia di malta autoriscaldante (SHM) additivato con cariche carboniose di dimensione micro e nanometriche. L'attenzione della progettazione della formulazione e del processo produttivo permetteranno di superare la soglia di percolazione ed ottenere percorsi elettronici tortuosi con comportamento conduttivo/dissipativo. Successivamente, quanto fatto per la sola malta, verrà esteso anche al calcestruzzo, in cui sono presenti aggregati di vario tipo ed altri componenti con la possibilità di utilizzare additivi e trattamenti compatibilizzanti e disperdenti, che agiscano sulle cariche carboniose migliorandone capacità e resistività, cariche conduttive/resistive, per aumentare conducibilità ed effetto Joule come leghe o ossidi metallici o una carica inerte alternativa alla sabbia.
5. L'ultimo prodotto atteso per questo studio è un materiale conduttivo che ottimizzi l'accoppiamento tra tubo metallico, che può operare sia come scambiatore di calore che come conduttore elettrico, e sistema di accumulo TES/TEES.

5 Prodotti ottenuti

1. Sono stati studiati sei nuovi mix design di CLS ottimizzato per sistemi TES e prodotti i provini cubici di lato 15 cm ([Figura 1](#)) utilizzando materiali ecosostenibili, low-cost e riciclati come cementi con certificazione EPD, fibre di carbonio da riciclo di scarti tessili, fibre conduttive residue di filtraggio di TNT, filler da scoria di acciaieria, strips micrometriche di acciaio al cromo, fibre di acciaio a Basso Tenore di Carbonio ([Tabella 1.a](#)). Si è ottenuto un calcestruzzo ottimizzato per applicazioni di accumulo termico a calore latente LHTES con proprietà di resistenza (+11.9%) e di capacità di accumulo termico (+11.2%) migliorate ([Tabella 1.b](#)). Inoltre, sono state studiate tre formulazioni ibride per l'accumulo di calore sensibile e calore latente SH/LH TES contenenti il 10%wt di mEPCM (a base di Sali Solari) nel mix design. I mEPCM, utilizzati nel range di temperature di trasformazione di fase (220-245°C), migliorano la capacità di accumulo termico (+40%) del sistema SH/LH TES ibrido.

e di impianto con maggiore produttività per le applicazioni industriali ed in conclusione maggiore ecosostenibilità.

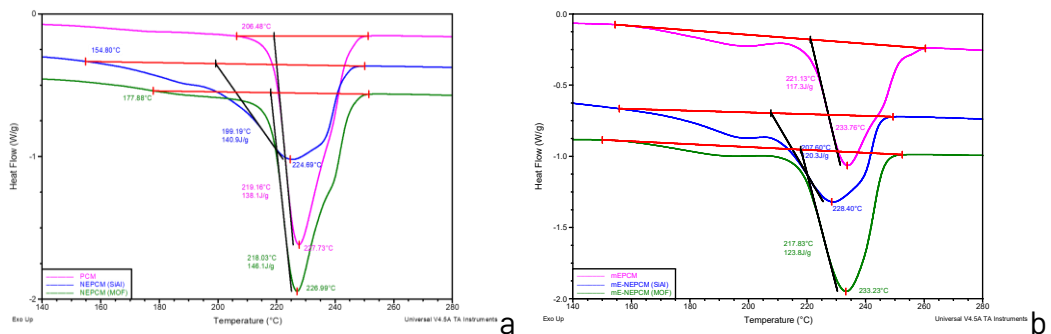


Figura 2. Calorimetria a scansione differenziale. Termogrammi: a.NEPCM e b.mE-NEPCM

3. Con il nuovo processo produttivo sviluppato sono stati prodotti più agevolmente oltre 12 Kg, ben oltre i 5 Kg previsti, con maggiore facilità e risparmio energetico (Figura3). I nuovi mEPCM sono stati utilizzati per la produzione dei prototipi di SH/LH TES.

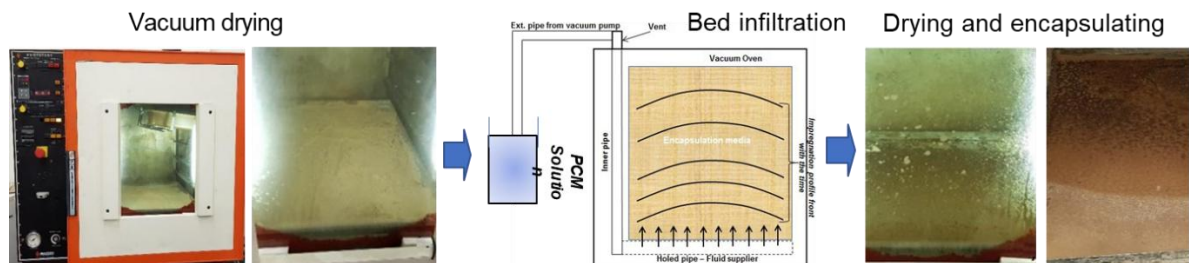


Figura 3. Processo di micro-incapsulamento dei materiali a cambio di fase mEPCM

4. In relazione ai sistemi TEES, per ottenere un materiale innovativo a base di cemento auto-riscaldante per applicazioni power to heat sono state prodotte 12 formulazioni (Figura 4) di malte auto-riscaldanti (SHM) utilizzando diversi filler carboniosi (nanotubi di carbonio CNT, fibra di carbonio CF, nerofumo CB e grafite G) di diverse tipologie con diverse caratteristiche. I fillers selezionati sono stati utilizzati singolarmente utilizzando diversi processi di dispersione (in solido, in soluzione, assistita da ultrasuoni) oppure in miscele ibride bicomponenti. Grazie all'accurata progettazione e all'attenta scelta dei metodi produttivi è stato possibile ottenere compositi a matrice cementizia conduttivi ed auto riscaldanti per effetto joule. In particolare, tre formulazioni a base di CNT, di CF ed ibride G-CNT hanno soddisfatto i criteri di

conduzione dissipativa mostrando conducibilità elettrica di $10^{-3} - 10^{-2} (\Omega \cdot m)^{-1}$ e gradienti termici di diversi $^{\circ}C/h$ anche con modeste potenze applicate.

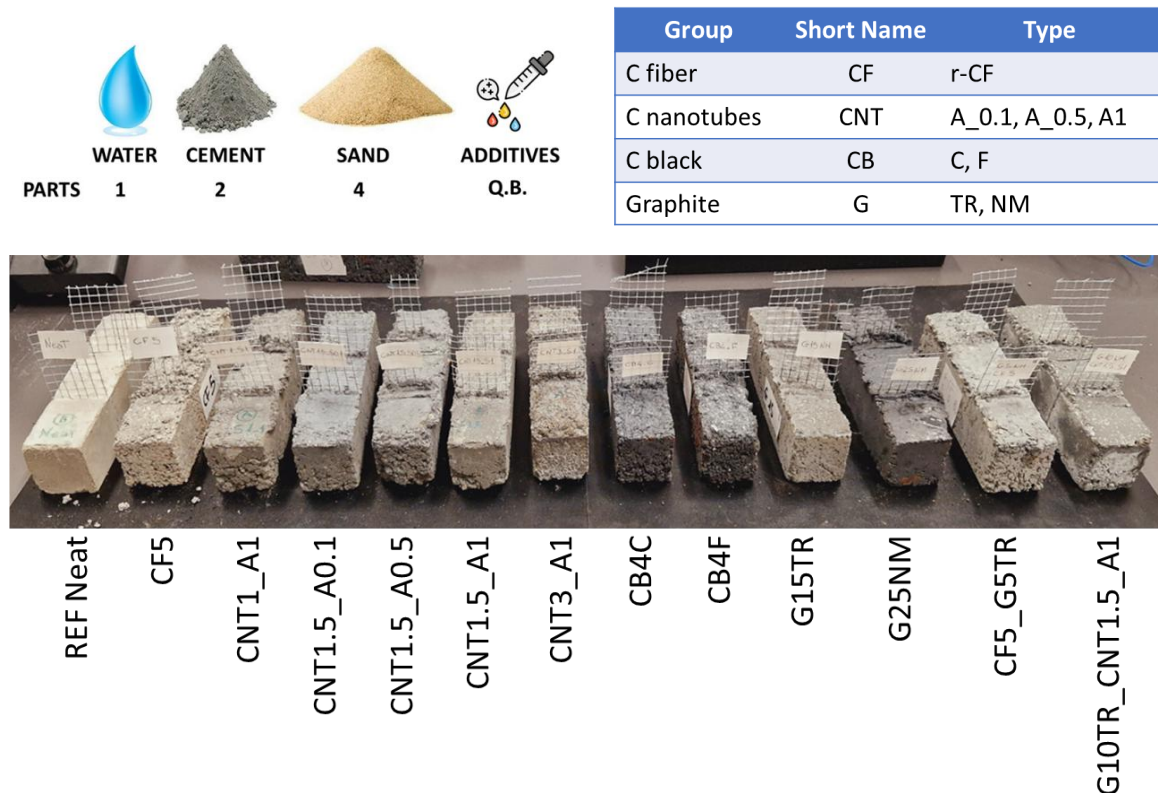


Figura 4. Campioni SHM per test di conducibilità ed autoriscaldamento

L'estensione dei risultati ai CLS ha ridotto al 40% i miglioramenti ottenuti a causa della consistente presenza di inerti con maggiore granulometria che aumentano la capacità termica ma interrompono i percorsi conduttivi limitando l'effetto di auto riscaldamento ridimensionando i vantaggi dei SHM. L'effetto dannoso indotto dalla massiva presenza di inerti grandi (brecciolino e breccia) ha prevalso anche sull'utilizzo di cariche ed additivi atti a migliorare le performance calcestruzzi senza apportare cambiamenti di rilievo.

- Per la scelta dell'ultimo prodotto state considerate tre principali famiglie di materiali compositi gommosi per ottimizzare l'accoppiamento tra tubo metallico conduttore e sistema di accumulo TES/TEES: fluoro elastomeri, gomme siliconiche, copolimeri gommosi di etilene-propilene-diene (EPDM) e sistemi poliuretanic bicomponente poliolo/isocianato tutti opportunamente additivati con buone quantità di cariche carboniose (grafite e carbon black) per la conducibilità. La stabilità termica dei materiali selezionati è stata discriminante per far ricadere la selezione a favore dei sistemi poliuretanic basati su una miscela di componenti polioli polietere con ammine aromatiche (Baytec) e, poliisocianati aromatici (Desmodur) additivati con 25 phr carica carboniosa (V-7H). Tale sistema offre maggiore stabilità e versatilità di impiego (dip coating, rotational deposition, cavity filling) risultando preferibile ai fluoroelastomeri (Viton F-601C, Viton, AL-576C), alla costosa gomma siliconica (R PRO TECH 33), alla EPDM idrocarbonica (Nordel IP-4725P) e ad altri sistemi polioli poliesterediisocianati naftalenici (Vulkollan). In conclusione, il sistema PU aromatici con cariche carboniose

G-CB è risultato più adeguato all'accoppiamento tra tubo ed elemento cementizio di accumulo TES/TEES.

6 Analisi degli scostamenti su attività e risultati

Le attività sono state svolte in linea con quanto previsto nella fase di progettazione preliminare. Non si riportano scostamenti significativi rispetto a quanto preventivato. Unica possibile criticità rilevabile, seppure già preventivata in fase preliminare, riguarda riduzione delle performance nel passaggio da malte conduttive-dissipative a calcestruzzi auto-riscaldanti. Tuttavia, i risultati ottenuti non pregiudicano l'impiego dei materiali SHC trovati ma suggeriscono la possibilità di ulteriori sviluppi futuri.

7 Sintesi delle attività svolte

In sintesi, le attività svolte e dei risultati ottenuti possono essere riassunte in:

1. Sviluppo di nuovi mix-design del calcestruzzo con materiali a basso costo o riciclati con proprietà migliorate per applicazioni TES, in ottica di Economia Circolare ed Eco Design;
2. sviluppo PCM micro-incapsulati con prodotti e processi economici ed ecosostenibili con scalabilità industriale;
3. PCM potenziati con nanotecnologie (NEPCM);
4. produzione di 5 kg di PCM micro-incapsulato (mEPCM)
5. Sviluppo di nuovi mix-design integrati con mEPCM per accumulo di energia termica a calore sensibile e latente (SH/LH TES);
6. studio e realizzazione di compositi a matrice cementizia auto-riscaldanti innovativi per applicazioni in accumuli Termo-Elettrici (TEES); estensione dei risultati ai calcestruzzi.
7. ottimizzazione delle modalità di accoppiamento termico ed elettrico tra tubo di scambio termico e PCM e di conversione elettro-termica (effetto Joule) del tubo stesso.

8 Dettaglio delle attività svolte

8.1 Sviluppo di nuovi mix-design del calcestruzzo

Lo sviluppo di nuovi mix-design del calcestruzzo da utilizzare nei sistemi per TES è stato effettuato facendo riferimento alla curva di Bolomey (B) e all'equazione di Bolomey per la distribuzione dimensionale degli aggregati (B_{aggr}) considerando inerti frantumati angolari max 30 mm e rapporto A/C tra 0.33 e 0.5 ad ottenere impasto plastico. Al variare degli ingredienti innovativi, le curve B e B_{aggr} sono state verificate ed eventualmente adattati gli ingredienti principali. Sono state studiate sei nuove formulazioni con cui sono stati prodotti campioni da sottoporre alla caratterizzazione meccanica e termica. Con gli obiettivi di realizzare CLS più economici, ecosostenibili e performanti sono stati scelti e reperiti nuovi ingredienti che rispettassero tali criteri. In particolare, è stato utilizzato un cemento portland composito (CEM II/B-M(P-LL) 42,5R)

ecosostenibili dotato di certificazione EPD, fibre di carbonio provenienti dal riciclo di scarti tessili, fibre conduttive residue di filtraggio di TNT, filler da scoria di acciaieria, strips micrometriche di acciaio al cromo, fibre di acciaio a Basso Tenore di Carbonio ed alta resistenza. Almeno quattro provini cubici ($L=15\text{cm}$) di ciascuna formulazione di CLS sono stati portati a maturazione a 28 giorni e sottoposti a test di resistenza a compressione con pressa dinamometrica e di caratterizzazione termica con Heat Transfer Analyzer. Le misure di conducibilità, capacità e diffusività hanno prodotto informazioni sugli effetti termici dei vari ingredienti fornendo importanti indicazioni per la formulazione dei CLS per TES. I test sono stati effettuati prima sui provini stagionati 28 giorni (cured) e poi sugli stessi provini sottoposti a degasaggio in temperatura (thermal treated) per simulare le condizioni di esercizio in moduli per TES. L'eco-cemento utilizzato ha soddisfatto le specifiche di resistenza meccanica portando tutti i provini maturati a $f_c > 42.5 \text{ MPa}$. I provini di riferimento con il nuovo cemento hanno fornito valori termici dopo degasaggio di conducibilità $\lambda_{tt}=1.64 \text{ W/m}^\circ\text{K}$ e di capacità termica $c_{p-tt}=1.61 \text{ J/m}^3\cdot^\circ\text{K}$. Nello specifico, si è visto che anche piccole quantità di fibra di carbonio (0.23%wt. CF) migliorano la conducibilità termica (CF $\lambda_{tt}=1.68 \text{ W/m}^\circ\text{K}$), che le lamine al cromo (CrS) ed ancora più le fibre di acciaio (SF) migliorano sensibilmente la capacità termica (CrS $c_{p-tt}=1.71 \text{ J/m}^3\cdot^\circ\text{K}$; SF $c_{p-tt}=1.79 \text{ J/m}^3\cdot^\circ\text{K}$). I risultati ottenuti hanno consentito di giungere al mix-design ottimale per le applicazioni TES che contiene A/C 0.5, 38-15-23%wt di aggregati a diametro crescente (sabbia-brecciolino-breccia), fibre di carbonio da riciclo CF, fibre di acciaio BTC ed additivi agevolanti di processo che mostra miglioramento della resistenza (+11.9%) e della capacità di accumulo termico (+11.2%) rispetto al riferimento.

8.2 nuovo metodo di incapsulamento dei PCM

Il nuovo metodo di incapsulamento dei PCM adottato, che aumenta la produttività e può essere applicato agevolmente anche in processi industriali, prevede l'utilizzo di geometrie di sintesi multistrato di mezzi porosi all'interno dei quali diffonde a bassa pressione la soluzione di PCM in proporzione stechiometrica. L'utilizzo dell'acqua, i fenomeni di capillarità dei mezzi porosi ed i fenomeni evaporativi che avvengono a bassa pressione e temperatura moderata ($T < 85^\circ\text{C}$), consentono di realizzare un incapsulamento molto efficace ed efficiente (filling ratio 80%). Si evita così di raggiungere le temperature di fusione dei PCM ($T_m > 220^\circ\text{C}$) e di avere bassa produttività compattando la geometria dei reattori in modo da risparmiando energia. Inoltre, si utilizza solo acqua che può essere recuperata e riutilizzata rendendo il processo produttivo economico ed ecosostenibile.

8.3 Materiali a cambio di fase potenziati

Materiali a cambio di fase potenziati (Nano Enhanced PCM, NEPCM) sono stati sintetizzati migliorandone alcune proprietà con l'utilizzo di nanotecnologie. Tra le formulazioni esperite, le più efficaci sono risultate quelle a base di miscele ibride di ossidi metallici e semimetallici (SiAl) e quelle costituite da nanostrutture metallorganiche (MOF). I test calorimetrici hanno mostrato miglioramenti dei NEPCM in termini di capacità termica e di range di temperatura di applicazione. Confermato il miglioramento dei nuovi PCM nanostrutturati, è stato effettuato il processo di incapsulamento dei NEPCM e ne sono state misurate le proprietà termiche e di stabilità. L'analisi di calorimetria differenziale (DSC) ha mostrato ottima stabilità dei mE-NEPCM più performanti a ripetuti cicli

termici. Inoltre, i mE-NEPCM hanno mostrato proprietà calorimetriche migliorate rispetto ai mEPCM precedentemente sviluppati. In particolare, sia i mE-NEPCM modificati con nano SiAl e, in misura maggiore quelli contenenti MOF (CATAS), hanno mostrato un aumento dell'entalpia di fusione (+5.5%) dei mE-NEPCM incapsulati rispetto ai mEPCM standard ad indicare sia le migliori performances termiche dei mE-NEPCM che il buon processo di incapsulamento rispetto ai mEPCM standard.

8.4 Produzione mEPCM

Con il nuovo metodo di incapsulamento descritto alla sezione 8.2 è risultato agevole produrre oltre 12kg di mEPCM, ben oltre i 5 kg previsti, con maggiore rapidità e risparmio energetico/economico. I nuovi mEPCM sono stati utilizzati per il mix-design e la produzione dei provini di CLS/PCM per accumulo ibrido di calore sensibile e latente in SH/LH TES.

8.5 Sviluppo di nuovi mix-design integrati con mEPCM

Lo sviluppo di nuovi mix-design integrati con mEPCM per accumulo di energia termica a calore sensibile e latente (SH/LH TES) ha utilizzato i risultati ottenuti con le attività dei punti a, c, d. Tre formulazioni ibride per SH/LH TES contenenti il 10%wt di mEPCM (a base di Sali Solari) sono state realizzate sostituendo circa il 10%wt di aggregato fine (sabbia) con altrettanta mEPCM. Oltre alla formulazione con il solo mEPCM, sono state realizzate formulazioni con fibra di carbonio e con fibra BTC. Questo ultimo mix-design ha prodotto risultati soddisfacenti della resistenza e della capacità di accumulo del calore sensibile; inoltre, se utilizzato nel range di temperature di trasformazione di fase (220-245°C) al calore sensibile si somma il calore latente di transizione di fase, migliorando in maniera consistente la capacità di accumulo termico (+40%) del sistema SH/LH TES ibrido.

8.6 Realizzazione compositi a matrice cementizia auto-riscaldanti per TEES

Per quanto riguarda la realizzazione di compositi a matrice cementizia auto-riscaldanti innovativi per i sistemi termo-elettrici di accumulo di energia (TEES) sono state studiati i fenomeni e reperita la letteratura scientifica utile alla formulazione dei dosaggi ed alla definizione dei processi di produzione dei campioni di materiale autoriscaldante. Sono state reperite le cariche carboniose che potevano essere funzionali a conferire ai compositi a matrice cementizia le caratteristiche conduttive/dissipative (effetto Joule) in grado di apportare proprietà autoriscaldanti per applicazioni di conversione power-to-heat e di accumulo termico. Sono state utilizzate cariche carboniose micro e nanometriche con dosaggi, metodi di dispersione e di produzione dei compositi adeguati (additivi, trattamenti ultrasonici, vibro-compattazione) per ottenere dei percorsi elettronici tortuosi all'interno dei compositi cementizi superando la soglia di percolazione ed avendo contemporaneamente effetti conduttivi e dissipativi. Come matrice cementizia di partenza è stata utilizzata una malta cementizia costituita solamente da acqua, cemento, sabbia ed additivi agevolanti di processo (fluidificanti). Sono state prodotte 12 formulazioni di malte auto-riscaldanti (SHM) utilizzando diversi filler carboniosi (nanotubi di carbonio CNT, fibra di carbonio CF, nerofumo CB e grafite G) di diverse tipologie con diverse caratteristiche. I fillers selezionati sono stati impiegati singolarmente (utilizzando diversi processi di dispersione in solido, in soluzione, in dispersione assistita da ultrasuoni) oppure in miscele ibride bicomponenti.

Sono stati prodotti provini a forma di parallelepipedo di 4x4x16 cm in cui sono state immerse delle reti metalliche distanziate di 5 cm per realizzare gli elettrodi conduttivi. Dopo 28 gg di maturazione i provini sono stati sottoposti a test di conducibilità elettrica con un Electrometer / High Resistance Meter a basso voltaggio (2.5V). Applicando il potenziale agli elettrodi è stata misurata la corrente che attraversa il provino in regime stazionario ed è stata calcolata la conducibilità. I compositi a base di malta cementizia così realizzati hanno mostrato un aumento della conducibilità di due ordini di grandezza rispetto alla malta di partenza ($s_{ref}=6 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$; $s_{3CNT}=5 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$) risultando conduttivi. I valori della resistività abbastanza elevati (per il materiale con 3%wt di CNT è $r_{3CNT}=5 \cdot 10^{-2} \text{ W} \cdot \text{m}$) hanno suggerito che si sarebbero realizzati i fenomeni dissipativi perseguiti, in modo da avere materiali autoriscaldanti per applicazioni power-2-heat. Sono stati quindi effettuati test per verificare l'effetto Joule delle nuove malte composite prodotte. I test di autoriscaldamento sono stati effettuati connettendo agli elettrodi dei provini un power supplier in corrente continua ed inserendo una termocoppia nel provino; il provino contenente il 3%wt di nanotubi di carbonio (3CNT) è stato inserito in un box isolante ed è stato applicato il potenziale al provino misurando l'aumento di temperatura con la termocoppia. Applicando una differenza di potenziale di 2.5V si è registrato un riscaldamento corrispondente alla potenza di riscaldamento (Q_h) di circa 11 W·h, quando il potenziale stato alzato a 24V la Q_h è aumentata a 255 W·h e, aumentando il potenziale a 220V, la potenza fino a circa 0.97 KW·h per i provini di dimensioni 4X4X5 cm. Si conclude che le malte prodotte hanno proprietà di autoriscaldamento. I provini sono anche stati sottoposti a cicli di riscaldamento e raffreddamento e ne è stata verificata la stabilità delle proprietà SH anche dopo alcuni cicli di esercizio. Tali materiali costituiscono una soluzione efficace ed economica allo stoccaggio di energia termoelettrica secondo il sistema delle batterie di Carnot. Inoltre, lo stoccaggio di energia è una delle molteplici applicazioni che potrebbero avere questi materiali: si pensi ai pavimenti termoradianti per riscaldamento o pavimentazioni antigelo per sedi stradali ed aeroporti. I soddisfacenti risultati ottenuti con le malte SHM sono stati estesi ai calcestruzzi modificando le formulazioni delle malte con l'aggiunta di aggregati inerti con distribuzione granulometrica ricadente nel fuso della curva di Fuller. Tuttavia, a causa della consistente presenza di inerti con maggiore granulometria, che aumentano la capacità termica ma interrompono i percorsi conduttivi limitando l'effetto di auto riscaldamento, si è registrata una riduzione al 40% delle proprietà ottenute con le SHM. L'effetto dannoso indotto dalla massiva presenza di inerti grandi (brecciolino e breccia) ha prevalso anche sull'utilizzo di cariche ed additivi atti a migliorare le performance calcestruzzi conduttivi senza apportare cambiamenti di rilievo. Tuttavia, i risultati ottenuti con i calcestruzzi autoriscaldanti SHC aprono prospettive di sviluppi futuri che necessitano un'analisi mirata degli aspetti fenomenologici dovuti all'introduzione di aggregati inerti a dimensione variabile.

8.7 Ottimizzazione accoppiamento termico tubo di scambio termico e materiali di accumulo

Per ottimizzare l'accoppiamento termico tra tubo di scambio termico e materiali di accumulo TES e di conversione elettro-termica (tubo elettrodo e resistenza per effetto Joule) nei TEES sono stati considerati alcuni compositi elastomerici conduttivi. Le matrici elastomeriche si prestano a compensare le differenti dilatazioni termiche del tubo metallico rispetto ai materiali cementizi dei TES/TEES minimizzando le resistenze

di contatto termico ed elettrico. La selezione degli elastomeri ha considerato quattro principali famiglie di materiali compositi gommosi per ottimizzare l'accoppiamento tra tubo metallico conduttore e sistema di accumulo TES/TEES: fluoro elastomeri, gomme siliconiche, copolimeri gommosi di etilene-propilene-diene (EPDM) e sistemi poliuretanicici bicomponente poliolo/isocianato tutti opportunamente additivati con buone quantità di cariche carboniose (grafite e carbon black) per la conducibilità. I fluoroelastomeri sono copolimeri tecnici fluorurati caratterizzati da resistenza ad agenti chimici e alle alte temperature. Le gomme siliconiche sono elastomeri a base polisilossanica con buona stabilità termica e resistenza meccanica. Le EPDM sono gomme terpolimeriche comunemente usate per compositi ed applicazioni a temperature medio-alte. Le gomme poliuretanicche si basano su sistemi bicomponente che vengono opportunamente miscelati per dare materiali elastomerici con buone proprietà specifiche come resistenza meccanica e termica. Le cariche carboniose hanno lo scopo di migliorare la conducibilità termica ed elettrica delle matrici elastomeriche. La stabilità termica dei materiali selezionati è stata discriminante per far ricadere la selezione a favore dei sistemi poliuretanicci (PU) basati su una miscela di componenti polioli polietere con ammine aromatiche (Baytec) e, poliisocianati aromatici (Desmodur) additivati con 25 phr carica carboniosa (V-7H). La struttura molecolare ad anelli aromatici caratterizzante sia il poliolo che l'isocianato garantisce un'ottima stabilità termica fino alle temperature di esercizio dei sistemi TE/TEES. Inoltre, tale sistema bicomponente offre la massima versatilità di applicazione al tubo (dip coating, rotational deposition, spray deposition) o di colatura tra le parti in caso di setti voluminosi (cavity filling). Il sistema PU risulta preferibile ai fluoroelastomeri (Viton F-601C, Viton, AL-576C) che necessitano di montaggio in tape winding, alla costosa gomma siliconica (R PRO TECH 33), alla EPDM idrocarbonica (Nordel IP-4725P) che non garantisce stabilità alle temperature raggiunte dai TES e ad altri sistemi poliuretanicci basati su polioli poliesteri/diisocianati naftalenici (Vulkollan). In conclusione, il sistema a base PU aromatici (Baytec + Desmodur) con cariche carboniose G-CB (25 phr) è risultato il più adeguato all'accoppiamento tra tubo ed elemento cementizio di accumulo TES/TEES.

9 Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte

Nessuna consulenza è stata utilizzata all'interno della LA.

10 Pubblicazioni scientifiche

Non sono state effettuate pubblicazioni scientifiche relative alla presente linea di attività.

11 Eventi di disseminazione

11.1 Nano Innovation 2023 – Conference & Exhibition – 18-22 Settembre 2023 – La Sapienza - Roma

Oral presentation: New nanofluids and nano-enhanced phase change materials for concentrated solar energy applications – Dominici F., Miliozzi A., Torre L.

Presentazione orale: Nuovi nano-fluidi e nano-PCM avanzati per applicazioni nei sistemi solari a concentrazione – Dominici F., Miliozzi A., Torre L.

11.2 Nano Innovation 2024 – Conference & Exhibition – 9-13 Settembre 2024 – La Sapienza – Roma

Oral presentation: Nanostructured electro-dissipative concretes for power to heat applications in thermoelectric energy storage – Dominici F., Petrucci R., Miliozzi A., Torre L.

Presentazione orale: Calcestruzzi elettrodissipativi nanostrutturati per applicazioni potenza-calore nello stoccaggio di energia termoelettrica – Dominici F., Petrucci R., Miliozzi A., Torre L.

11.3 Nano Innovation 2024 – Conference & Exhibition – 9-13 Settembre 2024 – La Sapienza – Roma

Oral presentation: Nano-enhanced micro-encapsulated phase change materials in high-performance concrete for thermal energy storage – Petrucci R., Dominici F., Miliozzi A., Torre L.

Presentazione orale: Materiali a cambiamento di fase microincapsulati nanopotenziati nel calcestruzzo ad alte prestazioni per l'accumulo di energia termica – Petrucci R., Dominici F., Miliozzi A., Torre L.

11.4 Workshop: Agenda ENEA – RdS Prog 1.2 PTR 22-24 – 18 Aprile 2024, C.R. ENEA Casaccia, Roma

Presentazione orale: Ottimizzazione del mix-design del calcestruzzo per TES/TEES – “P2H”- Malta cementizia auto-riscaldante – Dominici F., Petrucci R., Miliozzi A., Torre L.

12 Posizionamento della ricerca rispetto allo stato dell'arte internazionale

Il Piano Triennale della Ricerca di Sistema elettrico nazionale, formulato ai sensi dell'art. 2 del decreto 16 aprile 2018, dal Ministero della Transizione ecologica è lo strumento che fissa le priorità, gli obiettivi e le risorse delle attività di ricerca e sviluppo di interesse generale per il sistema elettrico nazionale. L'ambito e le caratteristiche delle attività sono concordati dal Ministero dell'industria, del commercio e dell'artigianato di concerto con il Ministero del tesoro, del bilancio e della programmazione economica per armonizzare l'Italia alle politiche europee. L'Unione Europea ha preso la decisione di avviare una decisa transizione verso un sistema energetico a basse emissioni di carbonio. A tal fine, ha avviato politiche orientate sia alla domanda, sia all'offerta di energia, le prime nell'intento di modificare i modelli di consumo, le seconde per sostenere le tecnologie capaci di intercettare ed integrare le politiche orientate alla domanda. La Commissione Europea (CE) ha lanciato nel dicembre 2019 un Green Deal per l'Unione europea (UE) e i suoi cittadini. Esso riformula su nuove basi l'impegno della Commissione ad affrontare i problemi legati al clima e all'ambiente e ad avviare una

decisa transizione verso un sistema energetico a basse emissioni di carbonio. L'integrazione intelligente delle energie rinnovabili, l'efficienza energetica e altre soluzioni sostenibili in tutti i settori contribuiranno a conseguire la decarbonizzazione al minor costo possibile. Fondamentale sarà inoltre l'impegno nella ricerca delle tecnologie innovative e attualmente i principali strumenti di sostegno dei progetti di ricerca e sviluppo tecnologico in campo europeo sono: lo Strategic Energy Technology Plan (SET-Plan) e il Programma Quadro europeo per la Ricerca e l'Innovazione 2021-2027 Horizon Europe. Il SET-Plan è stato istituito dalla CE in concomitanza con il "Pacchetto 20-20-20" come strumento di "spinta della tecnologia" delle politiche energetiche e climatiche, come "pilastro strategico dell'UE per favorire lo sviluppo di tecnologie innovative nei settori energetici con la costituzione di joint partnership tra la ricerca, l'industria, la Commissione Europea e gli Stati membri". Il Programma Horizon Europe è il Programma del sistema di finanziamento integrato destinato alle attività di ricerca della CE per il periodo 2021-2027. Il Programma si articola in una serie di Cluster, tra cui il Cluster 5 "Climate, Energy and Mobility", che si prefigge di rendere il sistema energetico affidabile, sostenibile e competitivo. Nuove tecnologie, soluzioni sostenibili e innovazioni radicali sono essenziali per realizzare gli obiettivi del Green Deal europeo. Inoltre, 14 luglio 2021 la CE ha infine presentato il pacchetto "Fit for 55%", contenente proposte legislative disegnate per permettere il conseguimento degli obiettivi intermedi dell'European Green Deal e gli obiettivi di neutralità climatica definiti dal Regolamento UE 2021/1119 (cd. Legge sul clima del 30 giugno 2021), raggiungendo al 2030 una riduzione del 55% delle emissioni di gas serra rispetto ai livelli del 1990.

L'Italia, nel gennaio 2020, ha inviato alla Commissione europea il Piano Nazionale Integrato per l'Energia e il Clima (PNIEC) in attuazione del Regolamento (UE) 2018/1999. PNIEC vengono stabiliti gli obiettivi nazionali al 2030 sull'efficienza energetica, sulle fonti rinnovabili e sulla riduzione delle emissioni di CO₂, nonché gli obiettivi in tema di sicurezza energetica, interconnessioni, mercato unico dell'energia e competitività, sviluppo e mobilità sostenibile, delineando per ciascuno di essi le misure che saranno attuate per assicurarne il raggiungimento. Il Piano è strutturato secondo cinque dimensioni: Decarbonizzazione, Efficienza energetica, Sicurezza energetica, Mercato interno dell'energia e Ricerca, innovazione e competitività. La nascita (marzo 2021) del Ministero della Transizione Ecologica (MITE), aggiunge alle competenze del Ministero dell'Ambiente e della tutela del territorio e del mare quelle integrative nel settore della politica energetica, ricevendo l'incarico di coordinamento del Piano per la Transizione Ecologica (PTE). In questo modo si crea un legame tra transizione ecologica e sostenibilità che risponde al quadro di riferimento dell'Unione europea. Il PTE si integra con il Piano nazionale di ripresa e resilienza (PNRR) e coordina, integrandole con la digitalizzazione e la transizione energetica, le politiche ambientali che porteranno alla trasformazione del sistema affinché si raggiungano gli obiettivi fissati a livello internazionale ed europeo al 2050. Il PNRR rappresenta un deciso impulso per il processo di transizione ecologica garantendo un cospicuo volume di investimenti pari a 222,1 miliardi di euro. Il PNRR prevede tra le 6 missioni principali "Digitalizzazione, innovazione, competitività e cultura" e "Rivoluzione verde e transizione ecologica". Il 37% delle risorse del PNRR è destinato alla lotta al cambiamento climatico e la componente con la maggior dotazione di fondi è quella relativa a transizione energetica e mobilità sostenibile, alla quale sono destinati 23,78 miliardi di euro. Per decarbonizzare progressivamente tutti i settori coinvolti sono previsti investimenti

(Figura 5) e riforme del quadro normativo finalizzati a un rapido incremento della penetrazione delle energie rinnovabili. In particolare, le tappe della decarbonizzazione italiana sono scandite dagli impegni europei: “net zero” al 2050 e riduzione del 55% al 2030 delle emissioni di CO₂ (rispetto al 1990), con obiettivi nazionali per il 2030 che sono stati proposti dalla Commissione Europea nell’ambito del pacchetto di proposte “Fit for 55”.

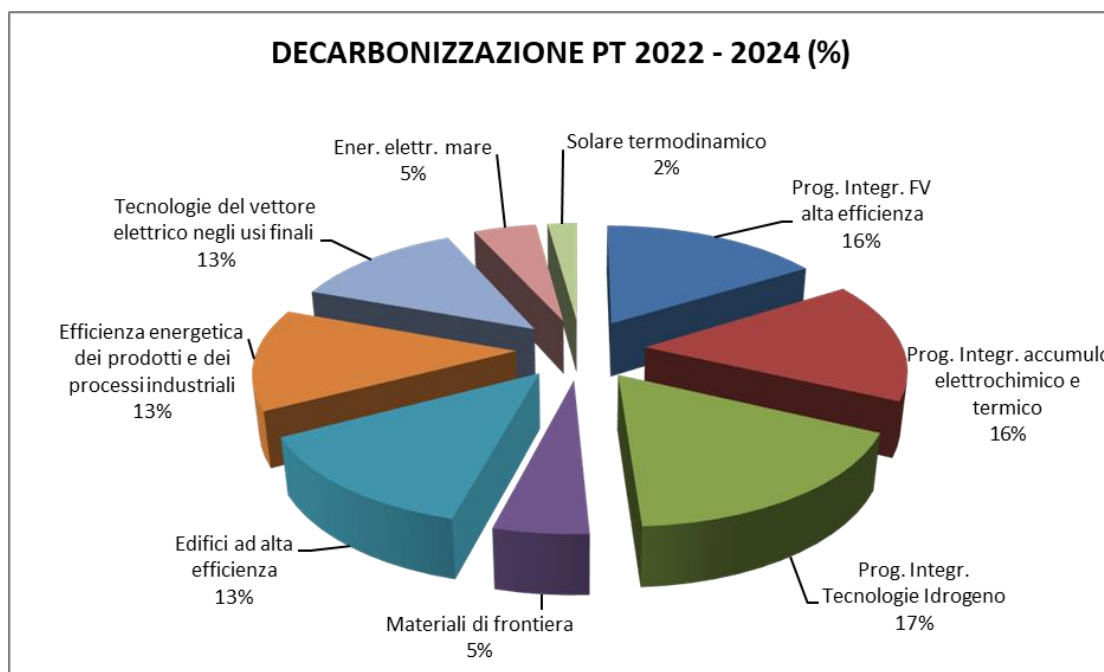


Figura 5. Settori di intervento del piano di decarbonizzazione PT 2022-24

La quota di elettrificazione del sistema dovrà progressivamente tendere a superare quota 50%. L’accelerazione del contributo delle energie rinnovabili diventa un fattore cruciale. Il loro apporto alla generazione elettrica dovrebbe raggiungere almeno il 72% al 2030 e coprire al 2050 quote prossime al 100% del mix energetico primario complessivo, nel rispetto degli altri valori fondanti il processo di transizione. Saranno decisivi lo sviluppo conseguente delle reti di trasmissione e distribuzione e degli accumuli. Compito della ricerca e dell’innovazione nei prossimi anni sarà quello di presidiare e sviluppare tecnologie di prodotto e di processo essenziali per la transizione energetica, ad oggi ancora non sempre disponibili sul mercato.

In questo contesto politico e normativo si inseriscono le attività che l’Università di Perugia (UNIPG) ha svolto in collaborazione con Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l’energia e lo sviluppo sostenibile (ENEA) che hanno come obiettivo lo sviluppo di tecnologie innovative di accumulo, migliorandone performance, sicurezza e sostenibilità. In particolare, Nel campo dell’accumulo termico gli obiettivi principali sono quelli di permettere il superamento delle barriere che al momento impediscono il pieno sviluppo di questa tecnologia e che possono riassumersi nell’ottenimento di maggiori capacità di accumulo a parità di dimensioni, maggiore stabilità e riciclabilità dei materiali e ricerca di un maggiore allineamento tra i tempi di carica e scarica del sistema termico di accumulo.

L'Università degli Studi di Perugia (UNIPG) ha collaborato con l'Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia e lo sviluppo economico sostenibile (ENEA) nell'ambito delle attività previste dal PT2022-2024.

In una linea di attività, dando seguito alle attività iniziate nel precedente PTR 2019-2021, ci si è posto l'obiettivo di configurare un sistema di accumulo termico con elevato livello di maturità tecnologica (TRL) con dimostrazione in ambiente rilevante (TRL6). In particolare, UNIPG ha affiancato ENEA per le attività finalizzate ad accrescere il livello di maturità tecnologica dei sistemi di accumulo di calore per medie temperature (200-300 °C) a calore sensibile (SHTES) e latente (LHTES) già convalidati in ambiente rilevante (TRL5). Per il raggiungimento di un TRL superiore, i sistemi di accumulo possono essere accoppiati in blocchi modulari ed integrati tra loro in modo da realizzare un up-scaling del sistema di accumulo SH/LH-TES da testare su scala reale (TRL6). Il sistema integrato sfrutta i risultati ottenuti durante il precedente PTR 2019-2021 con due diverse linee di attività sullo studio di calcestruzzi e di materiali a cambio di fase per l'accumulo di calore. Il sistema di base per il TES consta di due elementi primari: un elemento, che accumula in prevalenza calore sensibile, a base cementizia (CLS) eventualmente contenente materiali a cambio di fase micro-incapsulati (mEPCM). Alcuni innovativi risultati ottenuti in relazione ai sistemi di accumulo a matrice cementizia (Miliozzi et al. 2021) e sul micro-incapsulamento dei materiali a cambio di fase (Dominici et al. 2021) hanno gettato le basi per lo sviluppo delle attività svolte in questo PT2022-24.

Un altro elemento è basato sui materiali a cambio di fase (PCM) eventualmente modificati con nanotecnologie (NEPCM) che accumula prevalentemente calore latente. Precedenti studi effettuati da UNIPG sui materiali a cambio di fase potenziati con nanotecnologie avevano suggerito la possibilità di sviluppare questi materiali migliorati per l'accumulo di calore latente (Chieruzzi et al. 2013, Chieruzzi et al. 2016). Lavori più recenti hanno confermato la possibilità di raggiungere risultati interessanti con le nanotecnologie applicate ai PCM (Khlissa et al. 2023, Zafar Said et al. 2024). Il sistema integrato costituisce un dimostratore applicato ad un contesto specifico in ambiente rilevante in modo da ottenere un sistema SH/LH-TES a TRL6. A tal fine è stata effettuata anche l'analisi del ciclo di vita (LCA) descritta nel modulo RT-1.02-4.10-2.

L'altra linea di attività è dedicata allo sviluppo di sistemi di accumulo e conversione di energia che offra metodi economici di conservazione dell'energia elettrica, alternativi alle batterie elettriche costose ed impattanti, attraverso sistemi di accumulo termico con successiva riconversione in elettricità. Questo metodo, definito Power-to-Heat-to-Power (P2H2P), sfrutta l'energia elettrica non immediatamente utilizzabile per produrre calore accumulabile e successivamente utilizzabile per riprodurre elettricità. Questa tecnologia si basa sul principio delle batterie di Carnot, promosso dall'International Energy Agency (IEA) nel programma di collaborazione tecnologica per la conservazione dell'energia (ES-TCP - Task 36), per integrare le diverse fonti di energia rinnovabile con caratteristiche di discontinuità (eolica, fotovoltaica, solare termica, etc). Ciò consente di disporre di sistemi di accumulo trasversali ed integrabili in grado di garantire un output elettrico continuo a fronte della discontinuità delle fonti. Tale notevole vantaggio paga il prezzo delle inevitabili perdite dovute alla conversione di energia. Tuttavia, ottimizzando materiali e metodi, le batterie di Carnot rendono disponibile e conveniente una quota di energia altrimenti inutilizzabile. Lo studio si è focalizzato alla realizzazione di materiali alimentati da energia elettrica che viene convertita in energia

termica attraverso fenomeni dissipativi (effetto Joule) con contestuale accumulo di calore, in linea con l'approccio delle Batterie di Carnot, ed eventuale successiva riconversione in elettricità di tipo Power to Heat to Power (Figura 6). Tali materiali, a tecnologia emergente (TRL 3-4), possono essere compatibili anche con fonte energetica combinata termica/elettrica. Infatti, il calore accumulato può essere successivamente utilizzato per applicazioni termiche o per essere riconvertito in energia elettrica disponibile al bisogno.

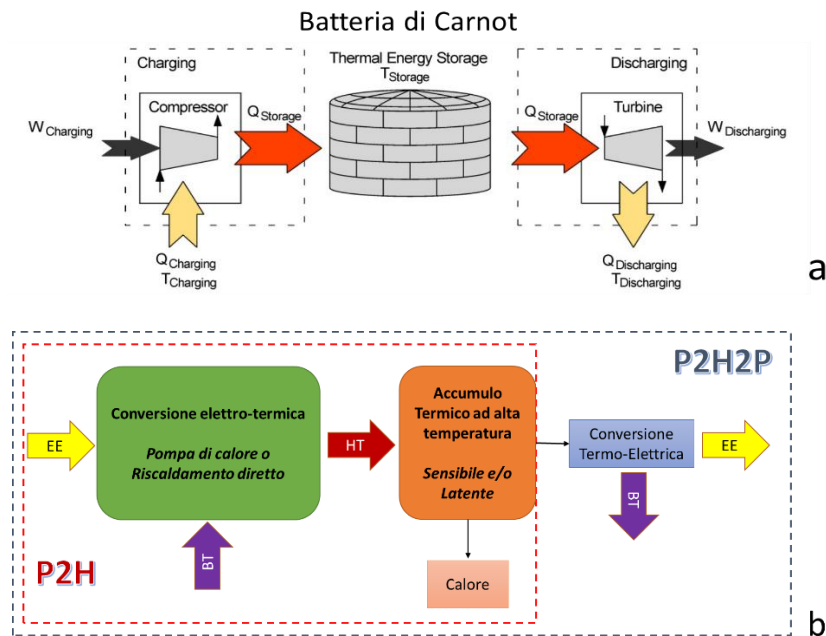


Figura 6. a. Schema di una Batteria di Carnot, b. Schema di funzionamento P2H2P

Materiali di tipo cost-effective candidati per questi utilizzi sono i compositi a matrice cementizia, di malta o calcestruzzo additivati con cariche carboniose di dimensione micro e nanometriche. Fillers conduttivi con effetto dissipativo come nerofumo, fibre e nanotubi di carbonio e grafite hanno fornito alcuni risultati incoraggianti nello sviluppo di cementi conduttivi con effetto dissipativo (Pisello et al., 2017; Soliman et al., 2020). Per ottenere risultati efficaci, devono essere accuratamente progettate formulazioni e processi produttivi in modo da superare la soglia di percolazione ed ottenere percorsi elettronici con tortuosità opportune per l'obiettivo conduttivo/dissipativo. Un ulteriore tentativo di efficientamento della prestazione può essere fatto attraverso l'utilizzo di additivi e trattamenti compatibilizzanti e disperdenti che agiscono sulle cariche carboniose migliorandone capacità e resistività (D'Alessandro et al., 2016). Nell'ottica della simulazione di circuiti elettrici interni alla matrice cementizia si possono utilizzare, unitamente alle cariche carboniose, altre nanocariche conduttive/resistive per aumentare l'effetto Joule come leghe o ossidi metallici (Ban et al., 2011; Petrov et al., 2012; Coetzee et al., 2020). Quindi, la ricerca di materiali e componenti funzionali all'utilizzo combinato delle fonti di energia elettrica/termica, in questa fase per il raggiungimento di TRL3-4, risulta determinante.

Una interessante sinergia tra materiali e componenti per l'accumulo con alimentazione combinata termica/elettrica e tecnologie di accumulo termico a calore sensibile/latente sopra citate, permette di sviluppare un sistema integrato in cui

l'energia elettrica viene convertita con meccanismi dissipativi in energia termica e successivamente accumulata sotto forma di calore sensibile in SHTES Concrete e latente in LHTES/mEPCM. Sono stati studiati materiali per l'accumulo considerando proprietà caratteristiche per le specifiche applicazioni. Ad esempio, il materiale di accumulo sensibile garantisce notevole capacità termica e, se in contatto con l'elemento dissipativo, stabilità dimensionale ed isolamento elettrico. Il PCM è compatibile con il range di temperatura operativo e cost-effective. L'elemento dissipativo offre buona resistività elettrica, versatilità ed economicità. Insieme ai materiali principali, lo sviluppo delle modalità di accoppiamento dei vari elementi operativi in quanto le resistenze (termiche, elettriche, meccaniche) dovute alle differenti caratteristiche fisiche dei materiali sono determinanti per il risultato delle attività. La progettazione basata sul principio P2H2P dei componenti principali, unita alla riformulazione e ad una mirata caratterizzazione sperimentale dei materiali, con eventuale riadeguamento progettuale consapevole delle caratteristiche dei nuovi materiali, permette di raggiungere un TRL 3-4 di questi sistemi energetici P2H(2P) (Batterie di Carnot).

Inoltre, è stato fatto ricorso all'utilizzo di materiali compositi, progettati su misura per conseguire buona conducibilità termica e stabilità termomeccanica (Allcorn et al. 2013) per la compensazione delle dilatazioni alle interfacce di scambio termico/elettrico alle giunzioni (Zhao et al. 2011, Quagliano Amado, J. C., 2019) tra elementi dissipativi e scambiatori di calore. Tali materiali si basano su materiali e sistemi polimerici conosciuti, ma lo sviluppo ottenuto è riferibile alla modifica per migliorarne la conducibilità, ai metodi di processing nel particolare contesto applicativo. Lo sviluppo di questa tipologia di materiali contestualizzata l'applicazione consente di raggiungere un TRL 3-4.

Riferimenti bibliografici

- Allcorn Eric K., Natali Maurizio , Koo Joseph H. . Ablation performance and characterization of thermoplastic polyurethane elastomer nanocomposites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. Volume 45, 2013, Pages 109-118. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2012.08.017>
- Ban, I. et al. (2011) "Synthesis of copper-nickel nanoparticles prepared by mechanical milling for use in magnetic hyperthermia," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 323(17), pp. 2254-2258. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2011.04.004>.
- Chieruzzi M, Cerritelli GF, Miliozzi A, Kenny JM. Effect of nanoparticles on heat capacity of nanofluids based on molten salts as PCM for thermal energy storage. *Nanoscale Res Lett*. 2013 Oct 29;8(1):448. doi: 10.1186/1556-276X-8-448.
- Chieruzzi, M., Miliozzi, A., Torre, L. and Kenny, J.M. (2016). Nanofluids with Enhanced Heat Transfer Properties for Thermal Energy Storage. In *Intelligent Nanomaterials* (eds A. Tiwari, Y.K. Mishra, H. Kobayashi and A.P.F. Turner). <https://doi.org/10.1002/9781119242628.ch10>

- Coetzee, D.; Venkataraman, M.; Militky, J.; Petru, M. Influence of Nanoparticles on Thermal and Electrical Conductivity of Composites. *Polymers*. 2020, 12, 742. <https://doi.org/10.3390/polym12040742>.
- D'Alessandro, A. et al. (2016) "Investigations on scalable fabrication procedures for self-sensing carbon nanotube cement-matrix composites for SHM applications," *Cement and Concrete Composites*, 65, pp. 200–213. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2015.11.001>.
- Dominici, F.; Miliuzzi, A.; Torre, L. Thermal Properties of Shape-Stabilized Phase Change Materials Based on Porous Supports for Thermal Energy Storage. *Energies* 2021, 14, 7151. <https://doi.org/10.3390/en14217151>
- Khliissa, F.; Mhadhbi, M.; Aich, W.; Hussein, A.K.; Alhadri, M.; Selimefendigil, F.; Öztop, H.F.; Kolsi, L. Recent Advances in Nanoencapsulated and Nano-Enhanced Phase-Change Materials for Thermal Energy Storage: A Review. *Processes* 2023, 11, 3219. <https://doi.org/10.3390/pr11113219>
- Miliuzzi, A.; Dominici, F.; Candelori, M.; Veca, E.; Liberatore, R.; Nicolini, D.; Torre, L. Development and Characterization of Concrete/PCM/Diatomite Composites for Thermal Energy Storage in CSP/CST Applications. *Energies* 2021, 14, 4410. <https://doi.org/10.3390/en14154410>
- Petrov T., Markova-Deneva I., Chauvet O., Nikolov R., Denev I. SEM and FT-IR spectroscopy study of Cu, Sn and Cu-Sn nanoparticles, *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*. 47, 2, 2012, 197-206.
- Pisello, A.L. et al. (2017) "Multipurpose experimental characterization of smart nanocomposite cement-based materials for thermal-energy efficiency and strain-sensing capability," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 161, pp. 77–88. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.11.030>.
- Quagliano Amado, J. C., *Thermosoftening Plastics*. Chapter 5: Thermal Resistance Properties of Polyurethanes and Its Composites. 2019. Ed. Gülşen Akin Evingür, Önder Pekcan, Dimitris S. Achilias. <https://doi.org/10.5772/intechopen.87039>
- Soliman, N.A. et al. (2020) "Electric energy dissipation and electric tortuosity in electron conductive cement-based materials," *Physical Review Materials*, 4(12). <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.4.125401>.
- Zafar Said, A.K. Pandey, Arun Kumar Tiwari, B. Kalidasan, Furqan Jamil, Amrit Kumar Thakur, V.V. Tyagi, Ahmet Sarı, Hafiz Muhammad Ali. Nano-enhanced phase change materials: Fundamentals and applications, *Progress in Energy and Combustion Science*, Volume 104, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2024.101162>
- Zhao Jin-Chao, Fei-Peng Du, Xing-Ping Zhou, Wei Cui, Xiao-Mei Wang, Hong Zhu, Xiao-Lin Xie, Yiu-Wing Mai, Thermal conductive and electrical properties of polyurethane/hyperbranched poly(urea-urethane)-grafted multi-walled carbon nanotube composites, *Composites Part B: Engineering*, Volume 42, Issue 8, 2011, Pages 2111-2116. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2011.05.005>

