

ENEA

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



Ministero della Transizione Ecologica



Ricerca di Sistema elettrico

PCM stabilizzato in mezzi porosi: ottimizzazione e procedimento di miscelazione in calcestruzzi

F. Dominici, M. Rallini, L. Torre



Report RdS/PTR2020/185

PCM stabilizzato in mezzi porosi: ottimizzazione e procedimento di miscelazione in calcestruzzi

F. Dominici, M. Rallini, L. Torre – Dip. di Ingegneria Civile ed Ambientale - Università di Perugia, Udr INSTM

Dicembre 2020

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - I annualità

Obiettivo: tecnologie: presidiare e sviluppare tecnologie di prodotto e di processo essenziali per la transizione energetica.

Progetto di ricerca: 1.2 Sistemi di accumulo, compresi elettrochimico, power to gas, e relative interfacce con le reti

Work package: 2 Accumulo termico

Linea di attività: LA2.5 - Ottimizzazione e realizzazione di materiali a cambiamento di fase stabilizzati in forma per l'utilizzo in sistemi di accumulo termico con calcestruzzo

Responsabile del Progetto: Giulia Monteleone, ENEA

Responsabile del Work package: Raffaele Liberatore, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione *“Ottimizzazione e realizzazione di materiali a cambiamento di fase stabilizzati in forma per l'utilizzo in sistemi di accumulo termico con calcestruzzo”*.

Responsabile scientifico ENEA: Adio Miliozzi

Responsabile scientifico UniPG: Luigi Torre

Indice

SOMMARIO.....	4
1. INTRODUZIONE.....	5
2. STUDIO, SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DI PCM-INCAPSULATI IN MEZZI POROSI PER APPLICAZIONI A TEMPERATURE MEDIE E MEDIO-BASSE.....	6
2.1. I MATERIALI DI BASE.....	6
2.2. STUDIO DEI SALI DI BASE.....	6
2.3. MEZZI POROSI PER L'INCAPSULAMENTO DEI PCM.....	8
MEZZI POROSI SELEZIONATI.....	8
ANALISI TERMOGRAVIMETRICA DEI MEZZI POROSI.....	9
MORFOLOGIA DEI MEZZI POROSI.....	10
3. PCM-INCAPSULATI IN MEZZI POROSI PER APPLICAZIONI A TEMPERATURE MEDIE.....	12
3.1. MISCELA DI SALI EUT PER TEMPERATURE MEDIE.....	12
3.2. PRODUZIONE DEI PCM INCAPSULATI PER APPLICAZIONI A MEDIA TEMPERATURA.....	13
3.3. CARATTERIZZAZIONE CON CALORIMETRO A SCANSIONE DIFFERENZIALE DEI PCM-INCAPSULATI PER T_{MP}	14
3.4. CARATTERIZZAZIONE MORFOLOGICA CON MICROGRAFIA FE-SEM DEI PCM-INCAPSULATI PER T_{MP}	16
4. PCM-INCAPSULATI IN MEZZI POROSI PER APPLICAZIONI A TEMPERATURE MEDIO-BASSE.....	18
4.1. MISCELA DI SALI LINAK PER TEMPERATURE MEDIO-BASSE.....	18
4.2. CARATTERIZZAZIONE CON DSC DEI PCM-INCAPSULATI PER T_{MBP}	19
4.3. CARATTERIZZAZIONE MORFOLOGICA CON MICROGRAFIA FE-SEM DEI PCM-INCAPSULATI PER T_{MBP}	20
5. DISTRIBUZIONE GRANULOMETRICA DEL PCM INCAPSULATO ALL'INTERNO DEL CALCESTRUZZO.....	22
5.1. MORFOLOGIA E MICROSCOPIA DEI CAMPIONI DI CLS ADDITIVATI CON E-PCM.....	25
5.2. PRODUZIONE MASSIVA DI E-PCM PER LA REALIZZAZIONE DI PROVINI DESTINATI A TESTING (LA2.4).....	27
6. CONCLUSIONI.....	28
7. RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	29
8. ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	30
9. ELENCO DELLE FIGURE.....	31
10. ELENCO DELLE TABELLE.....	32
CURRICULUM SCIENTIFICO DEL GRUPPO DI LAVORO.....	33

Sommario

In questa linea di attività è stato svolto lo studio e l'ottimizzazione dell'assorbimento di materiali a cambiamento di fase (PCM) in mezzi porosi (PM). L'incapsulamento dei PCM nei PM è volto a stabilizzare i materiali a cambio di fase per essere aggiunti nel calcestruzzo (CLS) al fine di migliorarne la capacità di accumulo di calore. L'ottimizzazione ha riguardato i principali parametri caratteristici: temperatura, grado di vuoto, porosità sia in fase di selezione dei materiali che di produzione dei PCM e dei E-PCM. Sono state considerate due miscele di Sali come PCM, un eutettico binario $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$ per impianti operanti a temperatura media (T_{mp} 200-350 °C) ed una miscela ternaria, $\text{LiNO}_3/\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3$ in proporzione 30/20/50 % in peso, per impianti funzionanti a temperatura medio-bassa (T_{mbp} 120-200 °C). Sono stati considerati quattro mezzi porosi per essere utilizzati per l'incapsulamento dei PCM con diversa morfologia. I PM scelti sono una sepiolite a struttura aciculare nanometrica, una farina fossile di diatomite ad alta porosità, una palygorskite fibrosa ed una zeolite minerale a base di phillipsite e cabasite. È stato studiato un metodo di impregnazione dei PCM nel mezzo poroso che fosse stabile, a basso costo, energeticamente sostenibile e che potesse essere applicato anche per grandi quantità di materiale. I campioni di PCM per T_{mp} e T_{mbp} sono stati prodotti e le principali proprietà termiche sono state caratterizzate con microscopia elettronica e analisi termica DSC. Uno studio sulla formulazione dei CLS additivati con E-PCM è stato condotto per ottimizzare i PCM incapsulati insieme agli altri aggregati del calcestruzzo preservando le proprietà di lavorabilità e prestazione. L'efficacia della miscelazione è stata verificata con analisi morfologica sui campioni di CLS con E-PCM per mezzo di micrografie ottiche ed al microscopio elettronico. Un'altra verifica della stabilità dell'incapsulamento dei PCM è stata effettuata osservando la morfologia dei CLS additivati con E-PCM dopo trattamento termico a 200, 300 e 400 °C. Effettuate le verifiche, il PCM stabilizzati in mezzo poroso, ottimizzato per processo produttivo, per efficienza energetica e per distribuzione granulometrica nel CLS, è stato prodotto in quantità sufficiente (alcune decine di kg) per la realizzazione di provini di CLS con cui ENEA può dare seguito alle successive attività di ricerca.

1. Introduzione

L'accumulo termico può avvenire sia come calore sensibile che come calore latente. Nel primo caso l'energia viene accumulata attraverso l'incremento della temperatura di un solido o di un liquido senza passaggio di stato. Nel secondo caso l'energia viene accumulata attraverso il calore coinvolto in un cambio di fase, in genere solido/liquido.

Nel PAR 2014 [1] sono stati studiati in modo preliminare sistemi di accumulo termico di tipo indiretto da poter impiegare in impianti ad energia solare basati sulla tecnologia CSP (Concentrated Solar Power). In questi sistemi il fluido termovettore cede calore ad un diverso mezzo di accumulo come il calcestruzzo (concrete storage). Il calcestruzzo offre diversi vantaggi come materiale per TES come il basso costo, la facile reperibilità dei componenti e la facilità di produzione. L'energia accumulata è funzione della capacità termica del CLS e della differenza di temperatura tra ingresso e uscita (carico e scarico) [2].

In questo lavoro ci si è posti l'obiettivo di produrre materiali per realizzare un CLS con migliorate proprietà termiche di accumulo inserendo all'interno della miscela cementizia materiali a cambio di fase in grado di sfruttare il calore latente di trasformazione per migliorarne la performance energetica [3]. Grazie a questi materiali è possibile aumentare il calore complessivamente accumulato che somma al calore sensibile del CLS anche il calore latente del PCM, se il PCM è opportunamente scelto per avere il cambio di fase nell'intervallo di temperature a cui opera l'impianto TES (Thermal Energy Storage). Le miscele di Sali che normalmente si utilizzano come PCM risultano inadatte ad essere aggiunte direttamente nell'impasto cementizio a causa dei problemi di solubilità e corrosione che potrebbero crearsi. Si è perciò deciso di utilizzare dei mezzi porosi (PM) inerti che potessero assorbire ed incapsulare stabilmente i PCM (E-PCM) e che potessero essere aggiunti all'impasto cementizio come aggregato alla stregua di sabbia o pietrisco. Studiando la formulazione del CLS e la distribuzione granulometrica dei E-PCM da aggiungere/sostituire agli aggregati, è possibile ottimizzare la distribuzione dei PCM incapsulati. Risultando verificate le proprietà di lavorabilità e di resistenza meccanica del CLS con E-PCM, si è verificata la stabilità dei PCM incapsulati e messi in opera nell'impasto cementizio con immagini di microscopia ottica ed al microscopio elettronico. Soddisfatti tutti i requisiti, E-PCM che ha fornito le migliori performance è stato prodotto in quantità sufficienti alla preparazione dei campioni con cui ENEA darà seguito allo studio. Nei paragrafi successivi si riportano le attività svolte ed i risultati ottenuti.

2. Studio, sintesi e caratterizzazione di PCM-incapsulati in mezzi porosi per applicazioni a temperature medie e medio-basse

2.1. I materiali di base

La scelta delle miscele di Sali da impiegare negli impianti operanti a media temperatura T_{mp} (200-350 °C) è stata effettuata in base ai criteri di funzionalità, di efficienza energetica e di economicità. In maniera analoga è stata selezionata la miscela per impianti operanti a temperature medio-basse T_{mbp} (120-200 °C).

I criteri di funzionalità tengono conto delle caratteristiche chimiche e fisiche dei Sali in relazione al loro impiego nei sistemi di accumulo. Inoltre, si deve tenere presente che i PCM selezionati devono avere la massima stabilità quando sono incapsulati nel mezzo poroso e successivamente inglobati nel calcestruzzo. Si devono considerare le temperature di transizione caratteristiche, il comportamento reologico nelle cavità del mezzo poroso e le altre proprietà quali corrosività/reattività, dilatazione termica, sicurezza di utilizzo, etc. In parziale sovrapposizione con le caratteristiche di funzionalità ricadono i criteri di efficienza energetica che tengono conto della capacità di accumulo e di scambio di energia termica che si declina nelle proprietà caratteristiche quali calore sensibile e latente, calore specifico e capacità termica. Infine, la valutazione dei costi in relazione alle proprietà precedentemente descritte, fornisce un criterio esclusivo per la scelta della miscela di Sali da utilizzare. Alla luce della letteratura scientifica reperita e dell'esperienza dell'ENEA sviluppata con anni di ricerca nel settore degli impianti solari, tenendo conto dei criteri descritti, è stata selezionata la miscela di Sali bicomponente per applicazioni a T_{mp} costituita dall'Eutettico (EUT) della miscela di nitrato di potassio (KNO_3) e nitrato di sodio ($NaNO_3$). Questa miscela eutettica è costituita dal (54.3/45.7) w/w di $KNO_3/NaNO_3$, con un range della temperatura di fusione compreso tra 210 e 240 °C e picco massimo intorno a 225 °C. Ha buona capacità di accumulo di calore, viscosità e corrosività compatibili con l'impiego in sistemi di accumulo per impianti solari e costi contenuti [4]. Con modalità analoghe è stata scelta una miscela di Sali a tre componenti per le applicazioni T_{mbp} costituita dal 50% in peso di nitrato di potassio (KNO_3), dal 30% in peso di nitrato di litio ($LiNO_3$) e dal 20% in peso di nitrato di sodio ($NaNO_3$) [5]. Per questa miscela denominata Sali LiNaK (LiNaK), il picco di fusione si trova intorno a 129°C con intervallo di fusione compreso tra 120 e 145 °C. Le due miscele di Sali, EUT e LiNaK, costituiscono i PCM da stabilizzare con mezzi porosi. Un opportuno metodo di produzione delle miscele di Sali è funzionale ad un efficace incapsulamento nel mezzo poroso.

2.2. Studio dei Sali di base

La produzione delle miscele di Sali ha richiesto uno studio preliminare dei singoli sali nitrati di potassio, di sodio e di litio. Campioni di circa 20 mg di ciascuno dei 3 Sali nitrati, preventivamente essiccati in forno a vuoto per 24 h a 105°C con 0.2 bar sono stati analizzati con un calorimetro a scansione differenziale (DSC) Q200 – Ta Instruments in atmosfera inerte con flusso di azoto (N_2 flow 50 mL/min). I campioni sono stato sottoposti a 2 cicli di riscaldamento e raffreddamento tra -10 e 360 °C con rampa di temperatura a 10 °C/min. I valori del flusso termico in relazione alla temperatura sono stati riportati in grafici che hanno consentito l'analisi delle proprietà termiche. In [Figura 1](#) è riportato un esempio dei grafici delle curve heating / cooling.

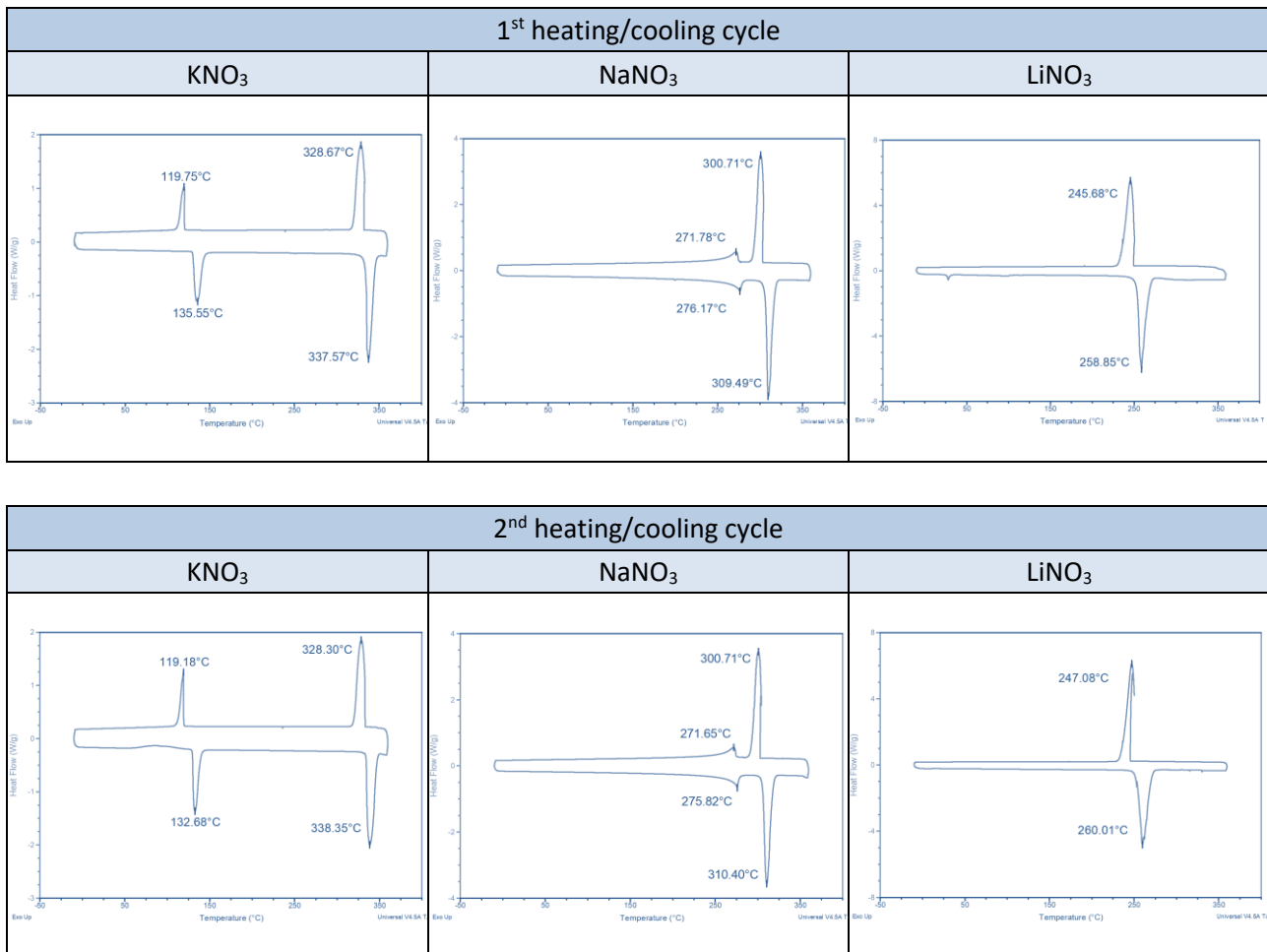


Figura 1. Grafici DSC dei Sali Nitrati di base

In particolare, per ogni ciclo termico, sono state calcolate le entalpie di trasformazione (entalpia di fusione ΔH_m e di cristallizzazione ΔH_c calcolate come integrale dell'area sottesa alla curva di trasformazione normalizzata alla massa del campione) e le temperature dei picchi principali (Tabella 1).

Tabella 1. Entalpie di trasformazione e temperature dei picchi principali dei Sali Nitrati di base

Nitrate Salt	1 st heating		1 st cooling		2 nd heating		2 nd cooling	
	ΔH (J/g)							
	$\Delta H_{m'}$	$\Delta H_{m''}$	$\Delta H_{c'}$	$\Delta H_{c''}$	$\Delta H_{m'}$	$\Delta H_{m''}$	$\Delta H_{c'}$	$\Delta H_{c''}$
KNO ₃	48.4	92.5	93.7	26.3	46.75	92.0	93.7	26.8
NaNO ₃	28.1	159.5	160.9	29.4	30.8	159.5	160.3	30.3
LiNO ₃	323.50	-	340,70	-	297.7	-	307.9	-
	Peak Temperature (°C)							
KNO ₃	135.6	337.6	328.7	119.6	132.7	338.4	328.3	119.2
NaNO ₃	276.2	309.5	300.6	271.8	275.8	310.4	300.6	271.7
LiNO ₃	258.9	-	245.7	-	260.0	-	247.1	-

Si nota che i valori rilevati con questo metodo analitico trovano una buona corrispondenza con i valori di letteratura in considerazione dei diversi metodi e parametri usati nei vari studi. Altri parametri caratteristici dei Sali nitrati sono riportati in Tabella 2.

Tabella 2 Parametri caratteristici dei Sali Nitrati utilizzati per i PCM

SALT	T _m		ρ (g/cm ³)	M _w (g/mol)	Solubility in water	
	1 st Peak (°C)	2 nd Peak (°C)			20 °C (g/L _{H2O})	100 °C (g/L _{H2O})
KNO ₃	136	338	2.109	101.1032	242	2439
NaNO ₃	276	310	2.257	84.9947	912	1800
LiNO ₃	260	-	2.380	68.9460	900	2340

2.3. Mezzi porosi per l'incapsulamento dei PCM

Il processo di selezione dei mezzi porosi (PM) per l'incapsulamento è stato svolto alla luce di un'ampia ricerca bibliografica ed avvalendosi delle competenze acquisite dai ricercatori di ENEA e di UNIPG durante i precedenti studi in questo settore. I criteri principali per la scelta sono stati la stabilità termica, capacità di impregnazione, compatibilità con i PCM, processabilità nell'impasto del calcestruzzo, economicità ed ecosostenibilità dei materiali. La stabilità termica nel range di temperatura dell'applicazione TES (120-550 °C) è un requisito fondamentale per poter utilizzare il mezzo poroso per l'incapsulamento dei PCM. La capacità di impregnazione dipende dalla morfologia del PM e dal metodo utilizzato per inserire i PCM nelle cavità; la percentuale di impregnazione e quindi di contenuto di PCM è determinante per l'efficienza del sistema di accumulo in quanto il calore latente, che giustifica l'utilizzo dei PCM incapsulati, deve superare il calore sensibile che si otterrebbe con altri materiali. La compatibilità fisico-chimica tra PM e PCM è indispensabile in relazione ai cicli di riscaldamento e raffreddamento ai cui saranno sottoposti i materiali in opera. La processabilità dell'impasto deve essere considerata in base ai criteri di miscelazione degli inerti per il CLS in quanto la produzione in massa dei moduli TES avverrà secondo i metodi tradizionali di preparazione dei materiali da costruzione. Fattori di carattere economico sono ineludibili per il buon risultato del progetto, soprattutto in considerazione delle grandi quantità necessarie per l'impiego in TES di grandi impianti, per cui il costo deve assolutamente essere competitivo. Infine, non va trascurata l'ecosostenibilità sia delle materie prime che dell'intero ciclo di vita dei materiali.

Mezzi porosi selezionati

In base ai criteri considerati sono state selezionate le seguenti cariche:

- Sepiolite – CIMSIL A35 – Tolsa (A35), Silicato di magnesio idrato a morfologia fibrosa con residuo di setacciamento a 325 mesh Max 0.5% in peso e R.H max 10% [6]
- Diatomite – DIA2 – DERE (DIA2), diatomite calcinata porosa con residuo di setacciamento a 325 mesh Max 6% in peso e R.H max 1% [7]
- Paligorskite – CIMSIL A55 – Tolsa (A55), MgO: XSiO₂·H₂O con morfologia aciculare a quinconce con residuo di setacciamento a 325 mesh Max 5% in peso e R.H max 13% [8]
- Zeolite – ATZ70 – A&T Zeoliti (ATZ70), alluminosilicati idrati di elementi alcalini (Na, K) ed alcalino-terrosi (Ca, Mg) con residuo di setacciamento a 200 mesh Max 1% in peso e R.H max 7% [9]

Tutti i mezzi porosi selezionati sono utilizzati tradizionalmente come materiali assorbenti industriali e/o modificanti reologici per l'impiego in collanti e malte per l'edilizia.

Analisi termogravimetrica dei mezzi porosi

Il comportamento dei mezzi porosi alla degradazione termica è stato verificato con un analizzatore termogravimetrico (TGA) – Exstar 6300 valutando la perdita di peso TG in funzione della temperatura. I test sono stati eseguiti in regime dinamico di temperatura con rampa di 10 °C/min da 30 a 900 °C in atmosfera inerte (N₂). I risultati dei test di termo-degradazione sono stati riportati sotto forma di curve di TG/T e ne sono state calcolate le derivate (DTG) riportandole in forma di grafico. In [Figura 2](#), i grafici TG/DTG dei mezzi porosi selezionati.

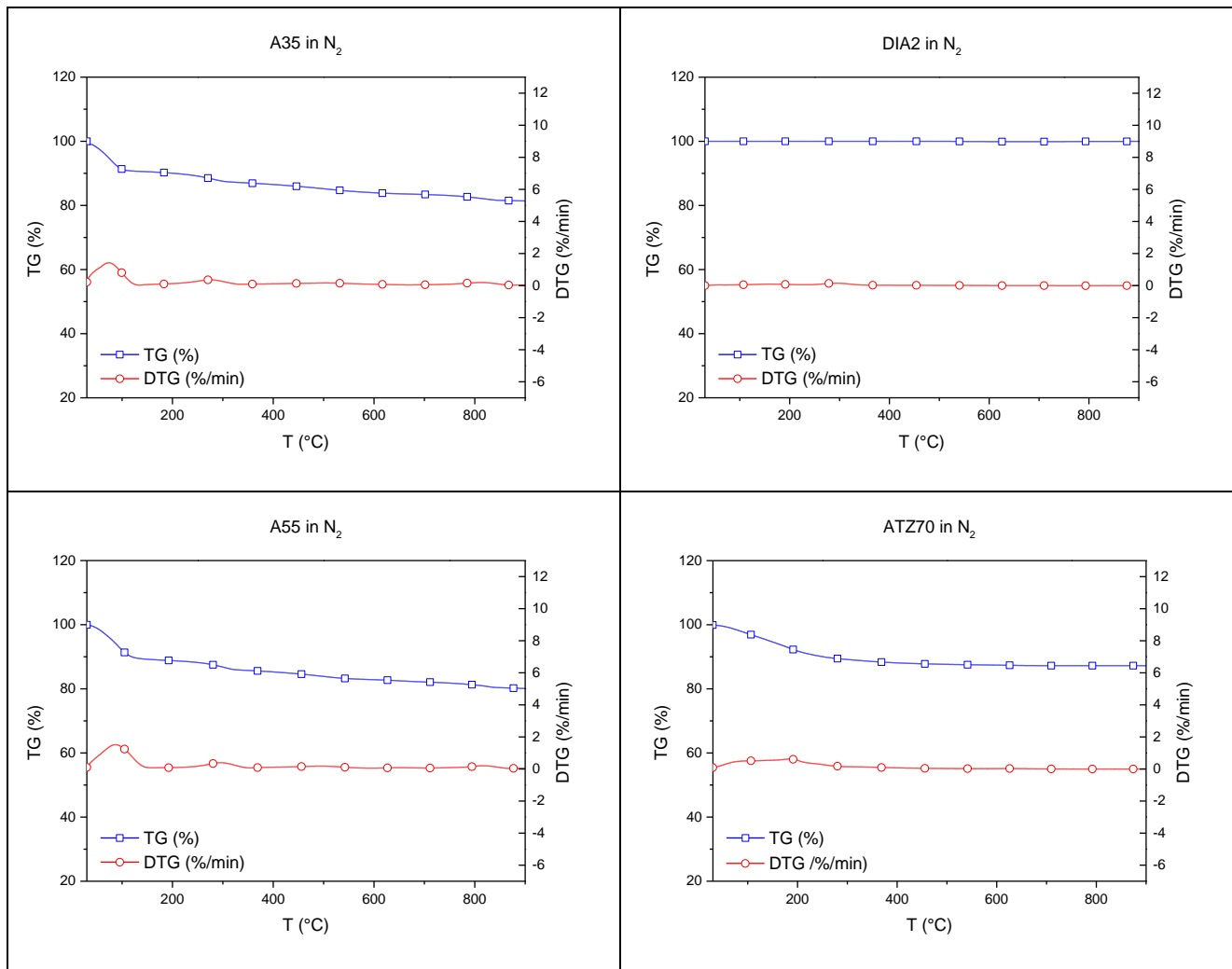


Figura 2. Curve TG/DTG dei mezzi porosi selezionati: a) Sepiolite A35, b) Diatomite DIA2, c) Palygorskite A55 e d) Zeolite ATZ70

Tutti i PM analizzati mostrano buona stabilità termica nel range di temperature di applicazione. Nel primo tratto di curva si nota la perdita di quantità di umidità in linea con i valori delle schede tecniche. La sepiolite A35 mostra un'ulteriore lieve perdita di peso intorno a 276 °C imputabile alle molecole di acqua legata. La diatomite DIA2, sebbene calcinata, mostra un lievissimo calo di peso intorno a 293 °C, anch'esso riconducibile alla presenza di acqua strutturale. La palygorskite mostra una lieve perdita di peso riferibile ad acqua molecolare intorno a 296 °C. La zeolite ATZ70 mostra la perdita di acqua zeolitica intorno a 186 °C. In generale, Tutti i materiali non mostrano perdite di peso di rilievo ascrivibili a degradazione termica per cui questi mezzi risultano compatibili con l'utilizzo come materiali porosi per l'incapsulamento di PCM.

Morfologia dei mezzi porosi

La diversa morfologia dei mezzi porosi selezionati è stata studiata con un microscopio a scansione elettronica ad emissione di campo (FESEM) Supra 25 – Zeiss operando con tensioni di 2.5-3.0 kV con ingrandimenti variabili da 100 X a 50000 X. Le immagini più significative e caratterizzanti dei PM a 2500, 5000 e 25000 ingrandimenti sono riportate in [Figura 3](#).

Il CIMSIL A35 a 2500 X appare come un particolato eterogeneo costituito d conglomerati di dimensione micrometrica variabile da alcune unità a qualche decina di micrometri. A 5000 ingrandimenti si inizia a distinguere la struttura aciculare della sepiolite che costituisce i micro-conglomerati. A 25000 X si distinguono chiaramente gli aghetti nanometrici costituiti dalle caratteristiche strutture a quinconce cave di silicati. [10].

La diatomite DIA2 mostra una ampia eterogeneità della morfologia dovuta alla sua origine fossile con molteplici strutture caratterizzate da cavità [11,12]. La distribuzione dimensionale appare estesa ma con prevalenza di particelle di qualche unità di micrometro. A 10000 ingrandimenti si nota il dettaglio di una struttura cilindrica porosa che appare particolarmente funzionale all’incapsulamento dei PCM. Il CIMSIL A55 appare come un aggregato particellare delle dimensioni di qualche decina di micrometri. A 25 kX si nota la struttura fibrillare della

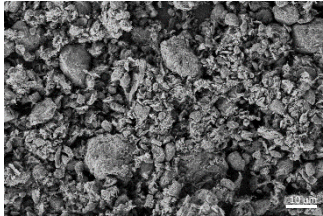
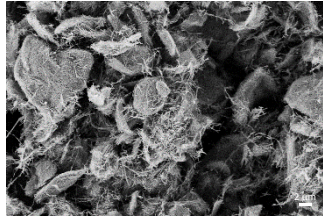
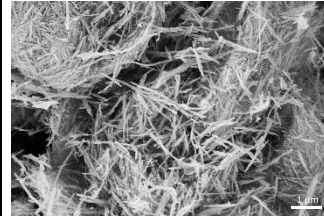
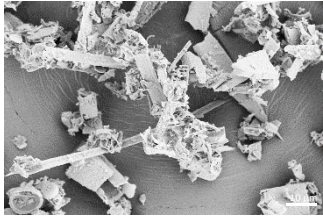
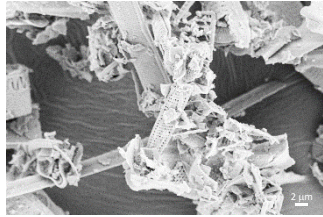
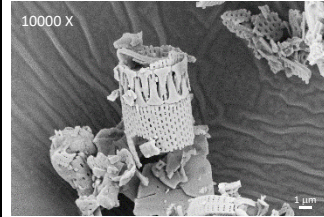
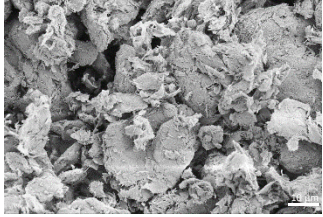
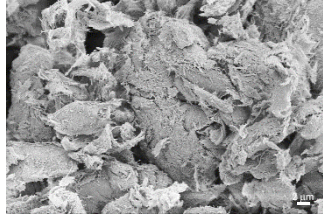
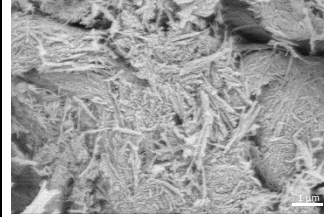
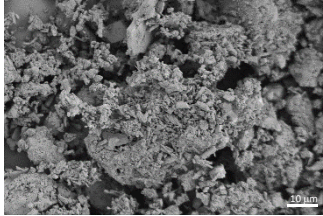
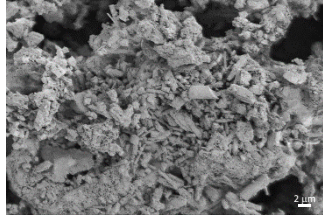
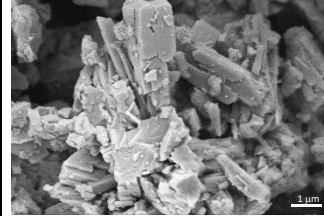
MEZZO POROSO	2500 X	5000 X	25000 X
CIMSIL A35			
DIA2			
CIMSIL A55			
ATZ70			

Figura 3. Micrografie SEM dei mezzi porosi selezionati per la stabilizzazione dei PCM

Palygorskite con sezioni nanometriche e rapporto di forma non particolarmente elevato. In confronto al CIMSIL A35 le strutture palygorskite risultano più grossolane ed aggregate [13]. Le immagini SEM della zeolite ATZ70 evidenziano l'eterogeneità dimensionale delle particelle che varia da sub-micrometrica fino ad alcune decine di micrometri. Ai maggiori ingrandimenti si evidenzia la struttura a geometria cristallina caratteristica dei minerali zeolitici di phillipsite e cabasite [14].

3. PCM-incapsulati in mezzi porosi per applicazioni a temperature medie

La descrizione delle attività di sintesi e caratterizzazione dei materiali a base dell'eutettico di Sali $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$ è di seguito riportata.

3.1. Miscela di Sali EUT per temperature medie

La sintesi della miscela di $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$ in proporzione 54.3/45.7 in peso è stata realizzata con 2 diversi metodi:

- Sintesi per Melt Mixing (MeM) @ $T > 340^\circ\text{C}$
- Sintesi per Liquid Assisted Compounding (LAC) + Vacuum Drying (VD) 0.2 bar $T 84^\circ\text{C}$

La sintesi MeM è stata effettuata miscelando in un planetario, per 30 min a 15 rpm, 724 g di Nitrato di Potassio con 609 g di Nitrato di Sodio finemente polverizzati. La miscela è stata posta in forno con stampo di acciaio per 2 h a 360°C e successivamente raffreddata lentamente per 18 h fino alla temperatura ambiente. La sintesi LAC+VD è stata effettuata riscaldando a 84°C una soluzione di 1000 ml di acqua deionizzata (DIW) ed aggiungendo 724 g di Nitrato di Potassio con miscelazione continua e, alla completa dissoluzione del KNO_3 , aggiungendo 609 g di Nitrato di Sodio miscelando fino ad ottenere una soluzione priva di cristalli di Sali. Le quantità di Sali e solvente per il LAC si ricavano dal grafico di solubilità in [Figura 4](#) dove si nota che l'acqua utilizzata è data dal minimo di solvente a 84°C aumentata del 25% come margine di sicurezza. L'eccesso di acqua si è reso necessario anche per il processo di impregnazione successivamente descritto.

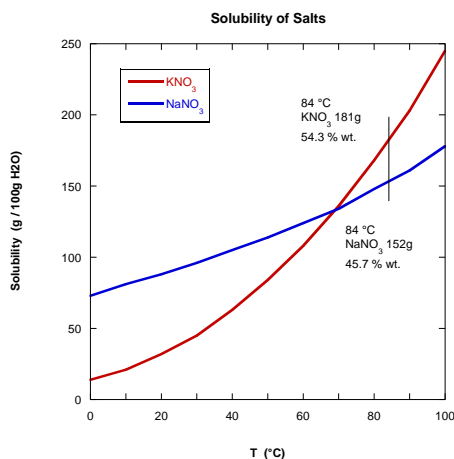


Figura 4. Curve di solubilità di KNO_3 e NaNO_3 in relazione alla temperatura per 100 g di acqua

La soluzione salina è stata essiccata rapidamente in forno a vuoto Vuototest - Mazzali a 84°C e 0.2 bar per limitare l'eventuale precipitazione selettiva dei Sali. Poiché il metodo LAC+VD offre alcuni importanti vantaggi rispetto al metodo MeM, sono state messe a confronto le miscele ottenute con le due tipologie di sintesi evidenziando l'equivalenza dei metodi sulle caratteristiche termiche dell'Eutettico. In [Figura 5](#), il confronto del secondo ciclo di riscaldamento/raffreddamento in DSC per i Sali prodotti con sintesi MeM e con sintesi LAC+VD evidenzia l'equivalenza del comportamento termico dei Sali.

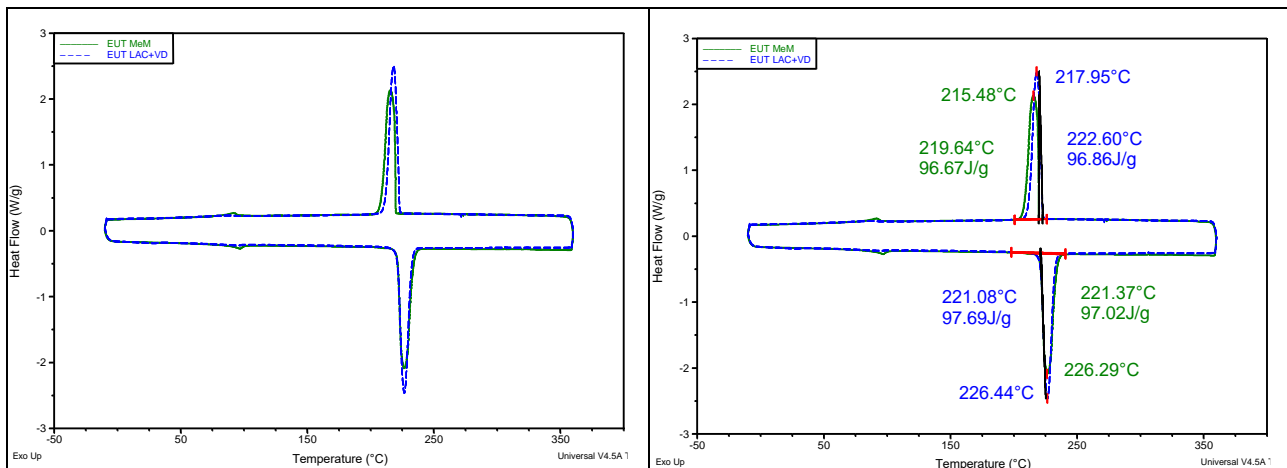


Figura 5. Ciclo termico DSC carica/scarica dell'Eutettico a) confronto curve di EUT con sintesi in solvente LAC+VD e sintesi in fuso MeM e b) confronto delle temperature di picco T_m , T_c e delle entalpie ΔH_m , ΔH_c

In **Figura 5**, si nota che in riscaldamento le temperature del picco di fusione con entrambi i metodi di sintesi è di 226°C e l'entalpia di fusione di circa 97 J/g; analogamente in raffreddamento il valore dell'energia specifica di cristallizzazione è di poco inferiore a 97 J/g per entrambi i campioni pur mostrando una lieve differenza di T_c (215-218 °C). i due metodi di sintesi si possono considerare equivalenti in termini di proprietà termiche dei Sali.

3.2. Produzione dei PCM incapsulati per applicazioni a media temperatura

In altri lavori di ricerca l'impregnazione è stata effettuata in fuso cioè liquefacendo i PCM e miscelando con il mezzo poroso per fare in modo che il PCM liquido penetrasse nelle cavità del PM. Seppure efficace, questo metodo richiede dispendio energetico per portare i PCM a fusione e pericolo nella miscelazione di Sali in temperatura. Inoltre, si rischia che si verifichino fenomeni di rilascio dei Sali per leakage.

Un nuovo metodo di impregnazione dei mezzi porosi con i PCM è stato utilizzato, sfruttando il vantaggio offerto dal metodo di sintesi in solvente dei Sali. In altri studi si è visto che l'impregnazione dei PCM in ambiente umido risulta maggiormente efficace per garantire un incapsulamento stabile dei PCM [15]. La soluzione salina preparata in LAC è stata aggiunta al mezzo poroso opportunamente essiccato che ha rapidamente assorbito i Sali disciolti nell'acqua. Successivamente si è proceduto con l'essiccazione in forno a vuoto come descritto per la sintesi dei PCM. Sostanzialmente, si è effettuata la stessa sintesi utilizzata per i PCM ma aggiungendo il mezzo poroso. In questo modo si minimizzano i passaggi produttivi, si riduce il dispendio energetico ed i rischi connessi alle alte temperature ($T > 340$ °C) del metodo in fuso. Al fine di massimizzare la percentuale di impregnazione si è pensato di operare in depressione per minimizzare la tensione capillare all'interno delle cavità dei mezzi porosi, sia in fase di assorbimento che in fase di essiccazione. Quindi, il processo è stato perfezionato effettuando lo sversamento della soluzione salina sul mezzo poroso all'interno del forno a vuoto in condizione di depressione a 0.2 bar mantenendo la temperatura a 84 °C per le impregnazioni a base di EUT ed a 65 °C per le formulazioni a base di Sali LiNaK. Per effettuare l'impregnazione in depressione è stata realizzata una opportuna vasca di sversamento movimentata dall'esterno; la soluzione salina è stata colata progressivamente nello stampo dove era stato precedentemente deposto uno strato di polveri porose che si è impregnato mantenendo il vuoto. In **Figura 6** sono riportate alcune fasi del processo di impregnazione.

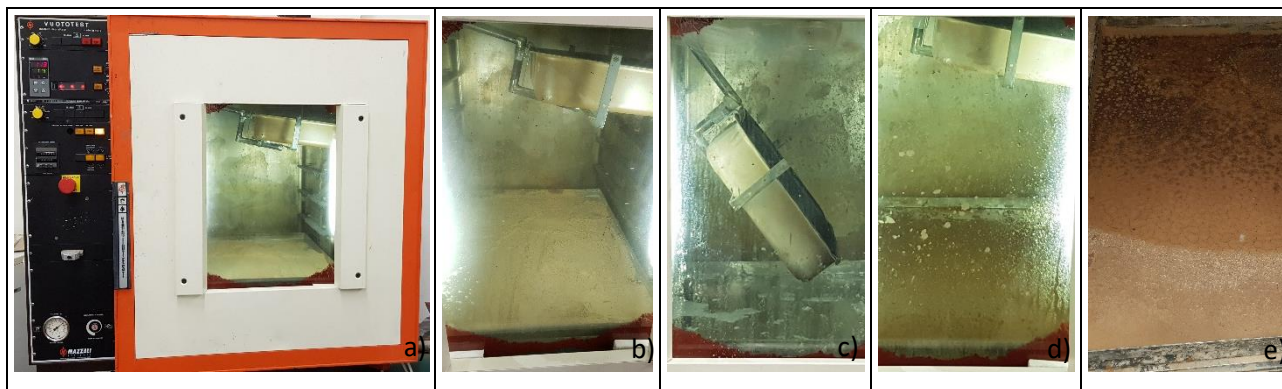


Figura 6. Processo di impregnazione. a) Forno a vuoto con vasca mobile. b) preparazione con depressurizzazione, c) sversamento della soluzione salina sul mezzo poroso, d) Impregnazione del mezzo poroso ed e) essiccazione in depressione.

L'essiccazione è avvenuta con le stesse condizioni di temperatura dell'impregnazione e pressione oscillante tra 0.2 e 0.3 bar a causa della saturazione dovuta all'evaporazione dell'acqua. Sono state realizzate le formulazioni a base di Eutettico di $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$ (EUT) di seguito riportate:

- A35 20% wt. + EUT 80% wt.
- A35 15% wt. + EUT 85% wt.
- DIA2 20% wt. + EUT 80% wt.
- DIA2 15% wt. + EUT 85% wt.
- A55 20% wt. + EUT 80% wt.
- ATZ70 20% wt. + EUT 80% wt.

La letteratura reperita riporta un limite massimo di impregnazione dei mezzi porosi non superiore all'80 %wt. Partendo da questo riferimento, per i mezzi porosi che hanno dato i risultati più promettenti con l'80% di PCM, si è tentato di incrementare la percentuale di PCM all'85 % con conseguente riduzione della quota di PM. I risultati ottenuti sono stati studiati con analisi termica DSC e con studio morfologico delle superfici di frattura catturate con micrografie SEM.

3.3. Caratterizzazione con calorimetro a scansione differenziale dei PCM-incapsulati per T_{mp}

Campioni circa 20 mg dei sei PCM stabilizzati in mezzi porosi sono stati sottoposti ad analisi DSC con Calorimetro Q200 – TA Instruments eseguendo per 2 volte un ciclo termico di riscaldamento da -10 a 360 °C e raffreddamento da 360 a -10 °C con rampa termica a 10 °C/min operando in atmosfera inerte. Il secondo ciclo termico è particolarmente caratterizzante in quanto elimina la storia termica del materiale memorizzata durante il processo di sintesi, consentendo una migliore comparazione dei risultati. L'analisi termica ha fornito temperature caratteristiche ed entalpie di trasformazione dei PCM incapsulati sia in fase di heating che di cooling. In particolare, al secondo ciclo di riscaldamento, sono stati calcolati:

- temperatura del picco di fusione (T_m)
- entalpia di fusione del picco principale (ΔH_m)
- temperatura del picco di cristallizzazione (T_c)
- entalpia di cristallizzazione del picco principale (ΔH_c)

I risultati ottenuti con l'analisi DSC sono riportati in [Tabella 4](#).

Tabella 3. Caratteristiche termiche dei PCM-incapsulati ottenute dall'analisi con calorimetro a scansione differenziale al secondo ciclo termico

N.	Nome	Mezzo Poroso	PM	PCM	T_m	ΔH_m	E_c	T_c	ΔH_c
		PM	%wt.	%wt.	°C	J/g	%	W/g	J/g °C
0	EUT	---	---	100	226	97.7	---	218	96.9
1	20A35	CIMSIL A35	20	80	220	48.7	62.3	218	49.0
2	15A35	CIMSIL A35	15	85	224	57.6	69.4	216	57.7
3	20DIA2	DIA2	20	80	232	77.9	99.7	211	77.6
4	15DIA2	DIA2	15	85	228	77.7	93.6	210	77.9
5	20A55	CIMSIL A55	20	80	224	47.5	60.8	219	51.2
6	20ATZ70	ATZ70	20	80	221	68.2	87.3	215	69.4

I valori calorimetrici della miscela eutettica di Sali nitrati di Potassio e sodio nella linea 0 di [Tabella 3](#) mostrano che la temperatura del picco di fusione in fase di riscaldamento è di 226 °C e che la variazione di entalpia di fusione normalizzata alla massa è di 97.7 J/g; in raffreddamento la temperatura del picco di cristallizzazione si posiziona a 218 °C e l'entalpia di solidificazione è di 96.9 J/g. Sia le temperature dei picchi che le energie di cambio di fase rientrano pienamente nel range di valori riportati in letteratura[16]. Una valutazione dell'efficacia dell'incapsulamento con i mezzi porosi dei PCM si può ottenere confrontando la variazione entalpica con la quota di PCM presente nell'E-PCM. Se risulta rispettata la proporzione tra contenuto di PCM e ΔH allora si è realizzato un incapsulamento completo ed efficace. Se si definisce il coefficiente di incapsulamento ($E_c\%$) come il rapporto tra la variazione entalpica dell'E-PCM e del PCM normalizzata al contenuto di PCM dell'incapsulato, come riportato in [Equazione \(1\)](#),

$$\text{Coefficiente di incapsulamento} \quad E_c \% = \frac{\Delta H_{E-PCM}}{X_{E-PCM}^{PCM} \cdot \Delta H_{PCM}} \cdot 100 \quad \text{Equazione (1)}$$

dove ΔH_{E-PCM} è l'entalpia di cambio di fase dell'E-PCM

dove ΔH_{PCM} è l'entalpia di cambio di fase del solo PCM

dove X_{E-PCM}^{PCM} è la frazione in peso di PCM nominale della formulazione dell'E-PCM

si vede che $E_c\%$ di 20A35 è pari al 62.3 %, risultato indicativo di un incapsulamento non del tutto efficace. Se si osservano i valori di $E_c\%$ calcolati per tutti i PCM incapsulati, si nota che 20DIA2 raggiunge un valore prossimo al 100% che costituisce la completa stabilizzazione del PCM. Se si sale con il contenuto di PCM, come in 15DIA2, il valore di $E_c\%$ diminuisce mentre il valore assoluto dell'entalpia è equivalente (77.7-77.9 J/g) tra 20DIA2 e 15DIA2; tale risultato induce a concludere che il limite di assorbimento della DIA2 per il PCM

sia proprio l'80%. Il 20A55 mostra il risultato peggiore sia in termini di indice $E_c\%$ che di valore entalpico assoluto risultando il mezzo poroso meno efficace del set. La zeolite ATZ70 con il 20% di PCM mostra un buon valore del coefficiente di incapsulamento (87.3%) ma comunque inferiore agli incapsulati con diatomite. Gli spostamenti della temperatura del picco di fusione possono essere interpretati in relazione alla stabilità dell'incapsulamento in quanto un buon incapsulamento ritarda la fusione innalzandone la temperatura (20DIA2, 15DIA2) mentre fenomeni di perdita del PCM per leakage favoriscono la conducibilità termica sul crogiolo del DSC anticipando la fusione. In maniera speculare i risultati possono essere riscontrati anche in raffreddamento.

In conclusione, il migliore incapsulamento si ottiene con la diatomite e la quota dell'80% di PCM risulta un limite massimo di impregnazione con un coefficiente di incapsulamento di 99.7% per l'E-PCM detto 20DIA2.

3.4. Caratterizzazione morfologica con micrografia FE-SEM dei PCM-incapsulati per T_{mp}

Lo studio morfologico dei PCM incapsulati (Figura 7) fornisce importanti informazioni, anche in relazione ai risultati della caratterizzazione termica DSC. Inoltre, le micrografie SEM contribuiscono alla comprensione delle dinamiche di incapsulamento con cui agiscono i diversi mezzi porosi. Ricordando le microscopie dei soli PM (Figura 3), è possibile distinguere l'effetto di impregnazione dei Sali sulle particelle assorbenti. Le micrografie di 20A35 mostrano una superficie di frattura compatta in cui le strutture aciculari della sepiolite sono ben interfacciate e connesse ai PCM. La struttura è assimilabile ad un composito fibrorinforzato in cui compaiono alcuni agglomerati di aghetti ed alcune isole di fase matrice PCM. Si può dedurre che ci sia una buona compatibilità tra PM e PCM ma che la dispersione del mezzo poroso non sia stata del tutto efficace. Questo risultato potrebbe dipendere dalla carenza di solvente della soluzione salina. Infatti, il produttore di CIMSIL A35 raccomanda la dispersione con oltre il 90% di solvente; tuttavia, tale quantità di acqua non è stata utilizzata per evitare la precipitazione selettiva dei Sali in fase VD dei PCM. Si può ipotizzare che altri mezzi porosi con struttura assimilabile alla sepiolite (ad es. attapulгите), ma con dinamiche di dispersione diverse, potrebbero fornire risultati interessanti. Il 20DIA2 evidenzia il completo riempimento delle cavità della diatomite con i PCM formando una superficie composita compatta e ben adesa. Si intuisce che quantitativi superiori di Sali non possono essere assorbiti da questo mezzo poroso e, non essendo stabilizzati dall'incapsulamento, andrebbero a perdersi (leakage) senza contribuire all'accumulo di calore latente, come si nota dalla calorimetria del 15DIA2. La morfologia dell'E-PCM con la palygorskite è assimilabile all'incapsulato con la sepiolite, con la differenza che le strutture del CIMSIL A55 appaiono più grossolane offrendo una minore superficie di interazione con la fase matrice PCM. Questa considerazione spiega la minore capacità di incapsulamento dei Sali, e quindi di performance di accumulo energetico, di 20A55 rispetto a 20A35. Si può dedurre che una diminuzione della dimensione delle fibre del mezzo poroso potrebbe portare ad un aumento della capacità di stabilizzazione del PCM con performance di accumulo termico migliorate; in questa ottica, in futuro potrebbero essere considerati altri mezzi porosi a morfologia fibrosa/aciculare come l'attapulгите o i nanotubi di halloysite. Il campione 20ATZ70 evidenzia alcuni conglomerati di dimensione eterogenea di zeolite all'interno della fase PCM. La disuniformità dimensionale di questo materiale appare un limite per l'uniforme dispersione e l'efficace stabilizzazione dei PCM. Inoltre, la struttura cristallina dei minerali zeolitici costituenti (phillipsite e cabasite) aumenta la densità dell'ATZ70 per cui, a parità di peso con gli altri PM, offre minore superficie totale di interazione con i Sali. Nel caso di questo mezzo stabilizzante per i PCM sarebbe necessaria una raffinazione ed una selezione dimensionale che attualmente non sono disponibili nel mercato dei materiali per l'edilizia. Inoltre, sarebbe utile effettuare un ricalcolo delle proporzioni tra PCM e PM zeolitico ragionando in termini di volumi e superfici di contatto piuttosto che in massa.

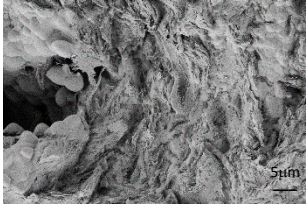
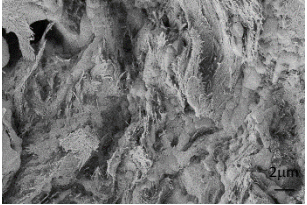
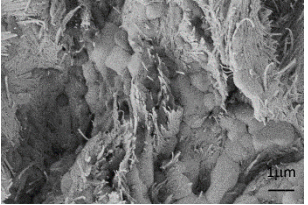
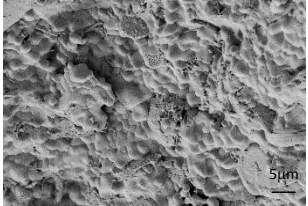
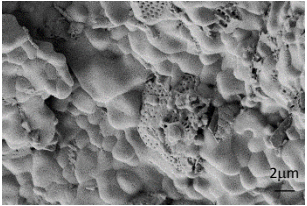
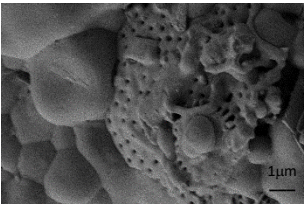
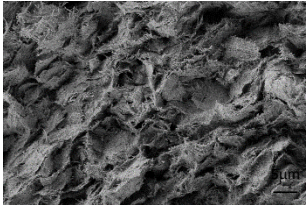
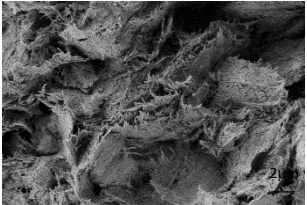
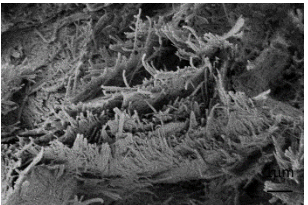
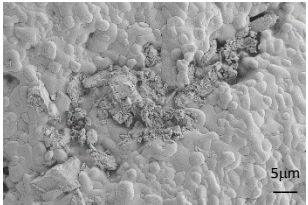
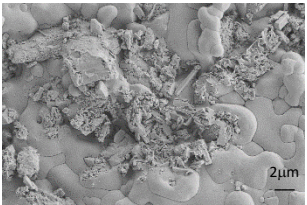
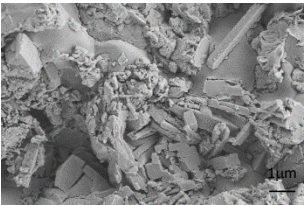
Nome	Ingrandimenti		
	5000 X	10000 X	50000 X
20A35			
20DIA2			
20A55			
20ATZ70			

Figura 7. Micrografie SEM dei PCM per T_{mp} incapsulati con 20% di PM

In conclusione, i risultati dell'analisi morfologica concordano con i valori dell'analisi calorimetrica, individuando come migliore E-PCM il campione 20DIA2.

4. PCM-incapsulati in mezzi porosi per applicazioni a temperature medio-basse

Le informazioni ottenute durante lo studio dei materiali per applicazione a media temperatura, fatte le debite distinzioni calorimetriche, sono state utilizzate per lo sviluppo dei materiali per impianti funzionanti a temperature medio-basse

4.1. Miscela di Sali LiNaK per temperature medio-basse

La sintesi della miscela di Sali LiNaK composta da $\text{LiNO}_3/\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3$ in proporzione 30/20/50 in peso è stata realizzata, analogamente alla miscela di Sali EUT, con 2 diversi metodi:

- Sintesi per Melt Mixing (MeM) @ $T > 340^\circ\text{C}$
- Sintesi per Liquid Assisted Compounding (LAC) + Vacuum Drying (VD) 0.2 bar $T 65^\circ\text{C}$

La sintesi MeM è stata effettuata miscelando in un planetario, per 30 min a 15 rpm, 400 g di Nitrato di Litio con 267 g di Nitrato di Sodio e 666 g di Nitrato Potassio di finemente polverizzati. La miscela è stata posta in forno con stampo di acciaio per 2 h a 360°C e successivamente raffreddata lentamente per 18 h fino alla temperatura ambiente. La sintesi dei Sali Solari LAC+VD è stata effettuata riscaldando a 65°C una soluzione di 1200 ml di acqua deionizzata (DIW) ed aggiungendo 666 g di Nitrato di Potassio con miscelazione continua e, alla completa dissoluzione del KNO_3 , aggiungendo prima 267 g di Nitrato di Sodio miscelando e poi 400 g di Nitrato di Litio continuando a miscelare fino ad ottenere una soluzione priva di cristalli di Sali. Le quantità di Sali e solvente per il LAC si ricavano dai grafici di solubilità in [Figura 8](#) dove si nota che l'acqua utilizzata è data dal minimo di solvente a 65°C aumentata del 25% come margine di sicurezza. L'eccesso di acqua è stato funzionale al processo di impregnazione successivamente descritto.

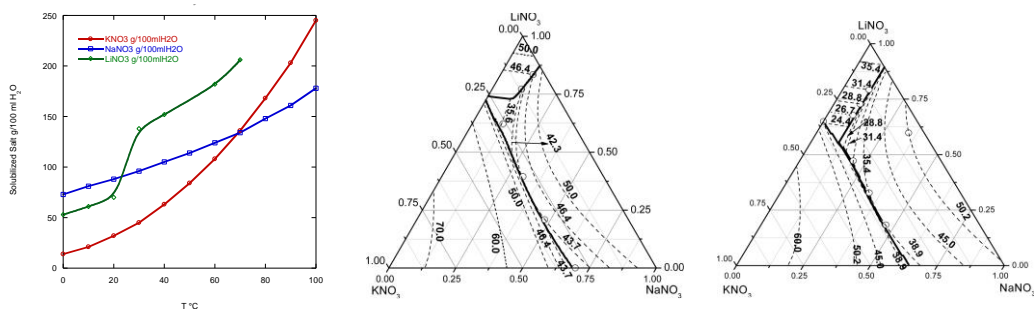


Figura 8. Grafici di solubilità in acqua dei Sali LiNaK a) singolarmente in funzione della temperatura, b) sistema quaternario Sali LiNaK-H₂O a 25 °C e c) Sali LiNaK-H₂O a 35 °C [17]

L'essiccazione della soluzione salina è avvenuta in forno a vuoto Vuototest a 65°C e 0.2 bar. Con analisi DSC sono state messe a confronto le miscele ottenute con i due metodi, LAC+VD e MeM, evidenziando l'equivalenza delle sintesi per le caratteristiche termiche dei Sali LiNaK. In figura 5, la sovrapposizione del secondo ciclo di riscaldamento/raffreddamento in DSC per i Sali prodotti con sintesi MeM e con sintesi LAC+VD ne evidenzia l'equivalenza del comportamento termico. Infatti, in [Figura 9](#), si nota che in riscaldamento la differenza di temperature del picco di fusione principale è meno di un grado $128\text{-}129^\circ\text{C}$ e l'entalpia di fusione di circa 144 J/g ; in raffreddamento, il valore dell'energia specifica di cristallizzazione (main peaks) mostra una lieve differenza a vantaggio della sintesi in solvente, 118 J/g contro 116 J/g del metodo MeM, e per entrambi i campioni la T_c è circa 92°C . I due metodi di sintesi si possono considerare equivalenti in termini di proprietà termiche dei Sali.

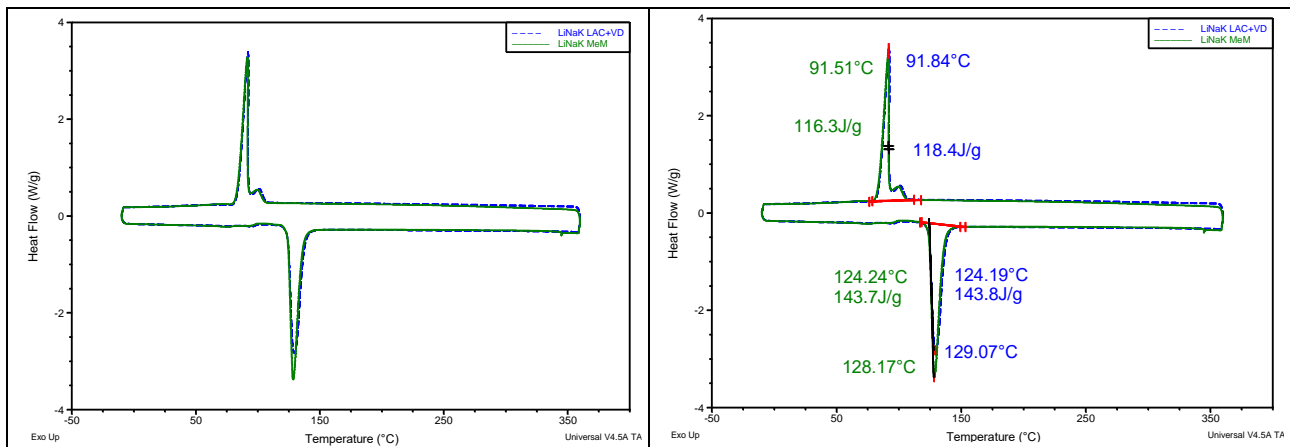


Figura 9. Secondo ciclo termico DSC riscaldamento/raffreddamento dei Sali LiNaK a) confronto curve con sintesi in solvente LAC+VD e sintesi in fuso MeM e b) confronto delle temperature di picco T_m , T_c e delle entalpie ΔH_m , ΔH_c

In maniera analoga a quanto descritto nella sezione della produzione dei PCM incapsulati per applicazioni a media temperatura (§3.2), il processo di impregnazione per le formulazioni a base di Sali LiNaK è stato effettuato versando della soluzione salina sul mezzo poroso all'interno del forno a vuoto in condizione di depressione a 0.2 bar mantenendo la temperatura a 65 °C, in considerazione dei parametri di solubilità (Figura 8) della Miscela di Sali LiNaK per temperature medio-basse. La successiva essiccazione che ha consentito di fissare stabilmente i PCM nei mezzi porosi è avvenuta mantenendo gli stessi parametri.

4.2. Caratterizzazione con DSC dei PCM-incapsulati Per T_{mbp}

In Figura 10 sono riportate le curve DSC in seconda scansione dei Sali LiNaK e dei E-PCM prodotti con il 20% in peso di DIA2 e di CIMSIL A35. Le entalpie di trasformazione sono state calcolate integrando linearmente le aree dei picchi principali di trasformazione. Si nota che entrambi i PCM incapsulati mostrano un ritardo di trasformazione di fase che si manifesta con un aumento della temperatura di fusione ed una diminuzione della temperatura di cristallizzazione. Tale fenomeno è indicativo dell'avvenuta stabilizzazione dei PCM da parte dei mezzi porosi. Per quantificare l'efficacia dell'incapsulamento si sono riportati i parametri calorimetrici caratteristici dei materiali prodotti (Tabella 4) ed è stato calcolato il coefficiente di incapsulamento $E_c\%$. Si nota che, anche nel caso di Sali LiNaK, l'effetto di stabilizzazione conferito dalla diatomite al campione LiNaK_20DIA2 è pressoché completo raggiungendo un valore del 97.7%. Risulta interessante notare che con questo PCM per T_{mbp} migliora anche il CIMSIL A35 ottenendo un'efficienza elevata (82.7%). In fase di raffreddamento il calcolo risulta complicato dai fenomeni di cristallizzazione che formano picchi spallati; tuttavia, se si considera l'integrazione lineare per il calcolo delle entalpie, si ottengono valori di $E_c\%$ che indicano un perfetto incapsulamento.

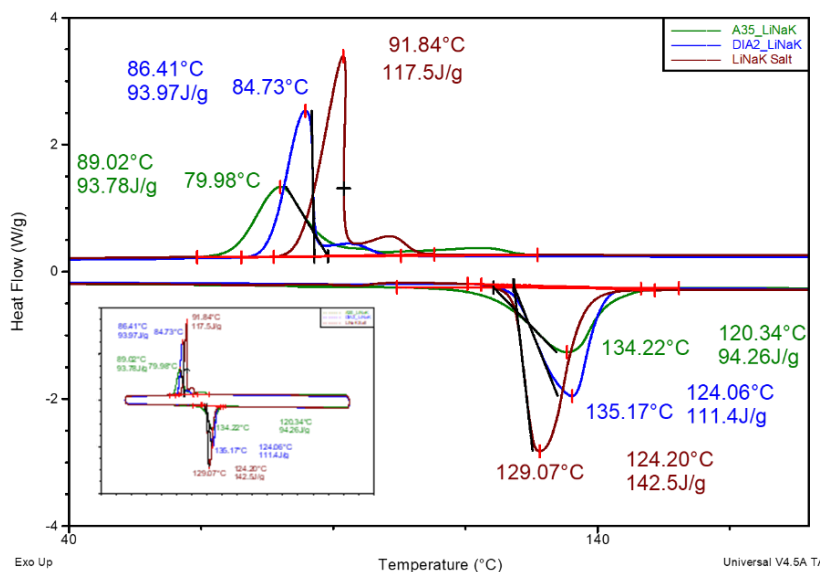


Figura 10. Curve DSC (Il ciclo) dei Sali LiNaK e dei E-PCM a base di DIA2 e di CIMSIL A35

Tabella 4. Caratteristiche termiche dei PCM LiNaK incapsulati ottenute con analisi calorimetrica differenziale del secondo ciclo heating / cooling

Nome	Mezzo Poroso	PM	PCM	T _m	ΔH _m	E _c	T _c	ΔH _c	E _c
	PM	%wt.	%wt.	°C	J/g	%	W/g	J/g °C	%
LiNaK	---	---	100	129	142.5	---	91.8	117.5	---
LiNaK_20DIA2	DIA2	20	80	135	111.4	97.7	84.7	94.0	100
LiNaK_20A35	CIMSIL A35	20	80	134	94.3	82.7	80.0	93.8	99.8

Si conclude che il campione LiNaK_20DIA2 mostra la migliore performance termica ma anche il campione stabilizzato con sepiolite offre buone prestazioni calorimetriche in applicazioni a temperature medio-basse.

4.3. Caratterizzazione morfologica con micrografia FE-SEM dei PCM-incapsulati per T_{mbp}

In Figura 11, l’analisi morfologica effettuata sui Sali LiNaK e sui campioni E-PCM per T_{mbp} conferma e supporta i risultati ottenuti con l’analisi calorimetrica DSC. I Sali LiNaK mostrano una superficie levigata in cui compaiono delle isole più scure, probabilmente riferibili alla presenza del litio. Ai maggiori ingrandimenti si possono notare strutture cristalline con accrescimento in direzione casuale. Risultano evidenti le differenze rispetto ai Sali EUT. Il campione LiNaK_20DIA2 mostra una superficie compatta in cui le particelle di diatomite appaiono completamente impregnate di PCM. A 25000 X, si vede che la struttura di diatomite tubolare risulta ben adesa esternamente e riempita nella cavità con la fase PCM. Risultando stabilizzata tutta la quota di PCM utilizzata per realizzare l’E-PCM, non si hanno sostanziali perdite per leakage e la capacità di accumulo del calore è ottimizzata. Le micrografie del campione LiNaK_20A35 mostrano una efficace dispersione random delle strutture aciculari all’interno dei Sali LiNaK. La morfologia di questo campione spiega il motivo del buon valore del coefficiente di incapsulamento ottenuto con la caratterizzazione termica. Infatti, l’impregnazione del campione LiNaK_20A35 risulta migliore rispetto al corrispondente 20A35 che utilizzava i Sali per T_{mp}, indicando che l’efficacia di incapsulamento dipende anche dal PCM usato.

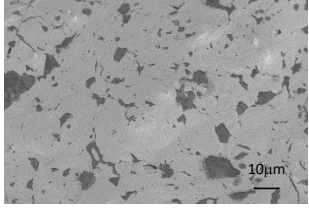
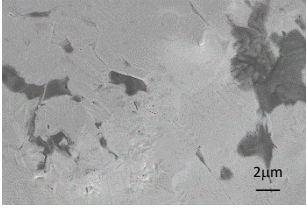
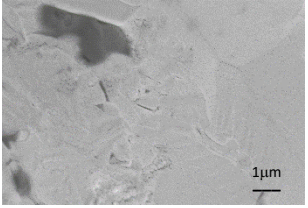
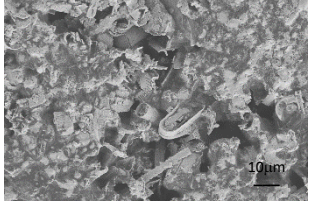
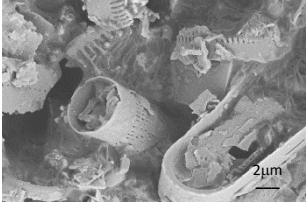
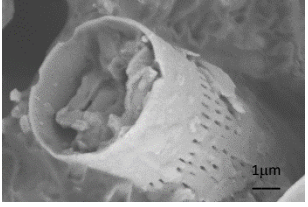
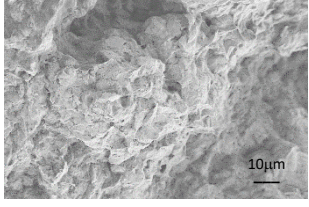

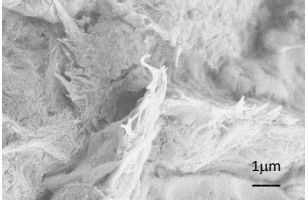
Nome	Ingrandimenti		
	2500 X	10000 X	10000 X
LiNaK			
LiNaK_20DIA2			
LiNaK_20A35			

Figura 11. Micrografie SEM dei PCM per T_{mbp} incapsulati con 20% di PM

5. Distribuzione granulometrica del PCM incapsulato all'interno del calcestruzzo

I PCM incapsulati possono trovare diversi impieghi nell'ambito dell'immagazzinamento dell'energia termica. In particolare, questi materiali sono stati studiati per essere aggiunti ad un calcestruzzo progettato con una formulazione ottimizzata per le applicazioni TES. L'aggiunta di E-PCM nell'impasto del calcestruzzo, in quantità sufficiente a dare un vantaggio energetico significativo, deve essere opportunamente valutata in modo da conservare la lavorabilità e non compromettere le proprietà del CLS. Si è deciso di effettuare una macinazione grossolana dei PCM incapsulati e considerare l'E-PCM macinato analogamente ai materiali inerti (pietrisco, sabbia, etc) utilizzati nella formulazione del calcestruzzo. In analogia agli inerti, per l'E-PCM è stata fatta una macinazione eterogenea che garantisca l'assortimento dimensionale in modo da migliorare conducibilità e proprietà meccaniche, come mostrato in [Figura 12.a](#). Per ottenere un CLS con elevate resistenze meccaniche e ottimo costipamento, l'aggiunta dell'E-PCM macinato deve far ricadere la distribuzione granulometrica totale (E-PCM e inerti) all'interno dell'area del fuso granulometrico circostante la curva di Fuller ([Figura 12.b](#)) che si ottiene dall'[Equazione \(2\)](#). Tuttavia, questa curva compattando molto il materiale per cui, se da un lato indica un CLS con ottima resistenza, dall'altro descrive un calcestruzzo davvero poco adatto allo scorrimento e quindi ad essere lavorato.

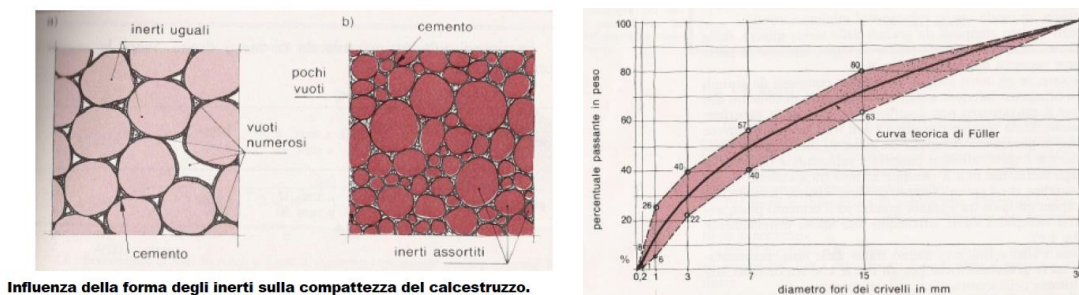


Figura 12. Effetto della distribuzione granulometrica dei E-PCM a) sulla compattezza del calcestruzzo e b) nel fuso granulometrico della curva di Fuller

Equazione della curva di Fuller

$$P = 100 \cdot \sqrt{(d/D)}$$

Equazione (2)

Dove P indica la percentuale in peso di inerte passante al setaccio con dimensione della luce "d" mentre "D" è il diametro dell'aggregato più grosso.

Per tenere conto della lavorabilità si è deciso di considerare la curva di Bolomey che dà origine ad un calcestruzzo con più vuoti, rispetto a quello con il fuso di Fuller, ma essi risulteranno riempiti da una maggior quantità di pasta di cemento che agevola la lavorabilità. Infatti, se si considera il CLS come un insieme di strati costituiti da sfere che rappresentano gli inerti, la distribuzione granulometrica è in grado d'influencare lo scorrimento finale del materiale. Gli aggregati più piccoli e la pasta cementizia agiscono come lubrificante per i piani di scorrimento degli inerti più grandi. In genere, la curva di Bolomey, rispetto a Fuller, è caratterizzata da una maggiore quantità di materiale fine, o lubrificante, e tiene conto della forma dell'aggregato attraverso il coefficiente A nell'Equazione (2) di Bolomey

Equazione della curva di Bolomey

$$P = A + (100 - A) \cdot \sqrt{(d/D)}$$

Equazione (2)

Dove "d" e "D" hanno lo stesso significato di [Equazione \(2\)](#), dove A è il coefficiente di Bolomey che varia in funzione della consistenza e della geometria degli aggregati come in Tabella 4.

Tabella 5. Coefficiente di Bolomey in base a consistenza e morfologia degli inerti

Forma degli inerti	Consistenza		
	Terra umida	Plastica	Fluida
Alluvionali tondi	4-8	8-10	10-12
Frantumati angolari	6-10	10-12	12-14

Se si vuole considerare la curva di Bolomey riferita al solo aggregato è necessario escludere l'effetto "lubrificante" del cemento durante l'impasto. Si introduce allora il coefficiente C, corrispondente alla percentuale in peso di cemento nella miscela, e l'equazione della curva di Bolomey per gli aggregati si riscrive secondo l'Equazione (3)

Equazione della curva di Bolomey (Aggregati) $P_A = \frac{A-C+(100-A)\cdot\sqrt{(d/D)}}{100-C} \cdot 100$ Equazione (3)

Se si considerano valori adeguati alla produzione del CLS per l'applicazione in studio D = 25 mm; A = 12; C = 16 % (utilizzando come aggregati un mix di sabbia, brecciolino e breccia con dimensione massima di 25 mm e 360 kg/m³ di cemento tipo II/A-LL 42,5 R), si ottengono Le curve di Fuller e di Bolomey riportate in Figura 11. Per definire il Fuso di Fuller per le tolleranze dimensionali degli aggregati sono stati considerate le curve con esponente del radicale di d/D compreso tra 0.40 e 0.65.

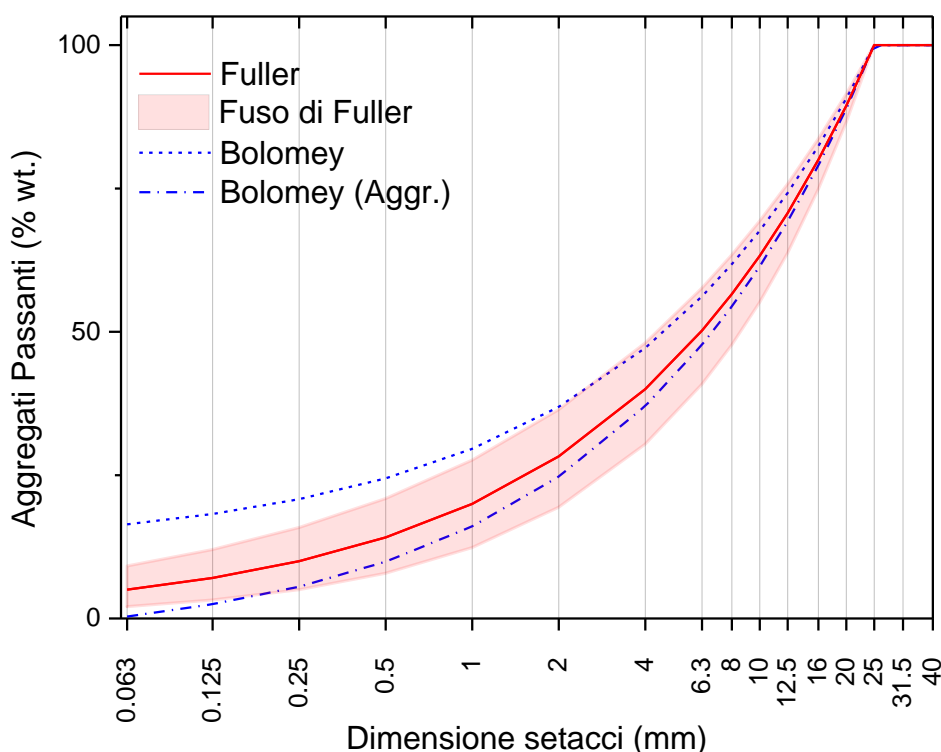


Figura 13. Fuso e curva di Fuller e curva di Bolomey CLS e solo aggregati

Una miscela standard di aggregati, costituita da 48 % di sabbia (0-4 mm), 25 % di brecciolino (5-15 mm) e dal 27 % di breccia (15-25 mm) mostra la distribuzione granulometrica riportata in Tabella 5 corrispondente alla curva CLS Base di Figura 12. Il PCM incapsulato con DIA2 macinato meccanicamente mostra la distribuzione granulometrica in Tabella 6. Si deduce che, con opportuni aggiustamenti che consistono nel sostituire le

Tabella 6. Distribuzione granulometrica degli aggregati, del E-PCM e delle miscele di CLS con E-PCM

Setacci (mm)	Aggregati Passanti (%)			
	CLS Base	E-PCM	CLS5PCM	CLS10PCM
25	100.00	100.00	100.00	100.00
20	91.07	100.00	92.67	91.96
16	77.99	94.91	81.47	82.31
12.5	70.55	85.06	74.05	75.07
10	63.93	65.89	66.32	68.71
8	57.58	53.13	59.60	61.86
6.3	52.22	43.86	54.09	56.37
4	45.17	30.74	46.36	48.18
2	32.53	20.45	33.15	34.31
1	22.21	14.41	22.63	23.42
0.5	13.98	8.12	14.16	14.59
0.25	8.36	4.79	8.44	8.68
0.125	5.04	2.34	4.98	5.06
0.063	2.87	0.48	2.91	2.99

quote di aggregati con E-PCM dello stesso range dimensionale, si ottengono miscele additate PCM con lavorabilità equivalente o comunque soddisfacente i criteri di Fuller e Bolomey. Ad esempio, per ottenere CLS contenenti il 5% ed il 10% di PCM, le formulazioni riportate in [Tabella 6](#) soddisfano i criteri di lavorabilità di Fuller e Bolomey in quanto producono le curve CLS5PCM e CLS10PCM riportate in [Figura 14](#)

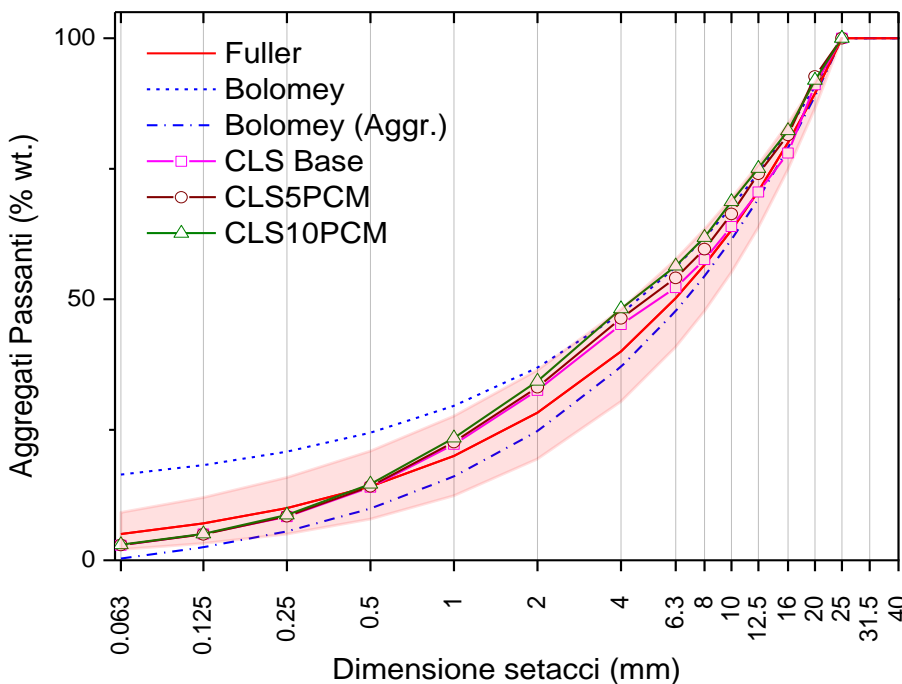


Figura 14. Curve di distribuzione granulometrica del CLS Base e dei CLS5PCM e CLS10PCM additivati rispettivamente con 5% e 10% di PCM. Le curve ricadono all'interno del fuso di Fuller e soddisfano i limiti indicati dalle curve Bolomey.

5.1. Morfologia e microscopia dei campioni di CLS additivati con E-PCM

Le micrografie ottiche effettuate sulle superfici di frattura dei campioni di calcestruzzo senza e-PCM e di CLS additivato con il 6.25% di E-PCM (5% PCM) sono riportate in [Figura 15](#). Il CLS Base mostra una struttura compatta e caratteristica dei calcestruzzi, con buona adesione tra la pasta cementizia e gli aggregati. Nel campione CLS5PCM sono visibili i granuli di E-PCM di colorazione marrone con particelle riflettenti costituite dai cristalli di Sali. Si nota che l'adesione all'interfaccia tra il conglomerato cementizio e le particelle di E-PCM appare buona, a conferma della compatibilità dei materiali prodotti con il CLS.


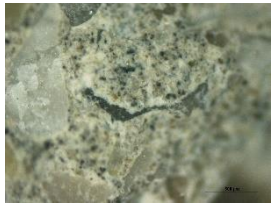

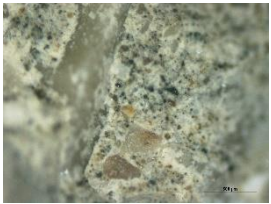

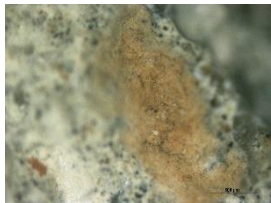
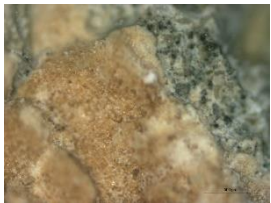

Nome	Immagini	Micrografie 5X		
	Superficie di frattura	Zona A	Zona B	Zona C
CLS Base				
CLS5PCM				

Figura 15. Immagini e micrografie ottiche delle superfici di frattura di CLS senza e con E-PCM

Alcune micrografie SEM sono state effettuate anche sui campioni di CLS senza e con E-PCM sottoposto a trattamento termico a 200, 300 e 400 °C. L'obiettivo di questa caratterizzazione morfologica è stato quello di verificare la stabilità dell'incapsulamento di PCM in condizioni operative. A T_{room} , nel CLS Base si nota la tipica struttura cementizia di natura ceramica in cui sono assente l'E-PCM. Il campione CLS5PCM mostra la presenza della diatomite impregnata con i Sali e ben adesa all'interfaccia cementizio. A 200 °C non si notano cambiamenti morfologici evidenti e resta confermata la stabilità del PCM all'interno del mezzo poroso. A 300 °C si supera la temperatura di fusione del PCM che subisce il cambio di fase dapprima in riscaldamento e poi in raffreddamento. Nel campione CLS5PCM TT 300 °C, non si notano cambiamenti della struttura del calcestruzzo ma si nota una diversa morfologia dell'E-PCM. Dopo la fusione, i Sali appaiono con strutture nanometriche ben aderenti alle particelle del mezzo poroso; in particolare, la struttura tubolare della diatomite a 10000 ingrandimenti si mostra perfettamente ricoperta e riempita dai Sali che hanno subito il ciclo termico di heating/cooling. Anche con il trattamento termico a 400 °C si nota l'ottima stabilità dei Sali nel mezzo poroso. Si può vedere come la particella discoidale di diatomite al centro del campione CLS5PCM TT 400 °C risulti riempita e ricoperta dai Sali PCM.




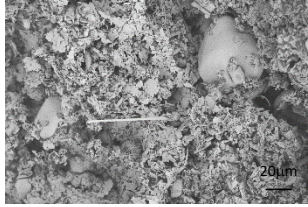
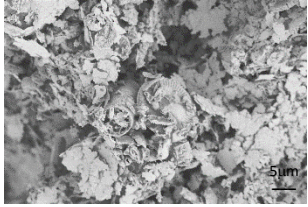
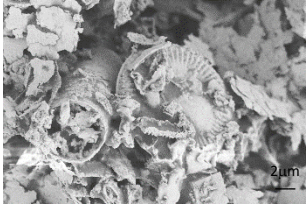
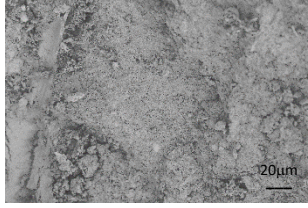

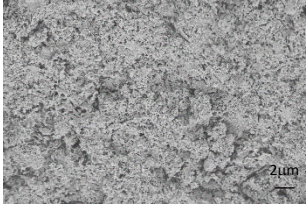


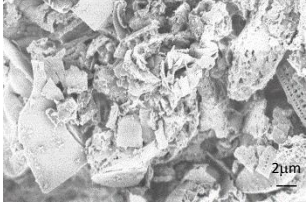
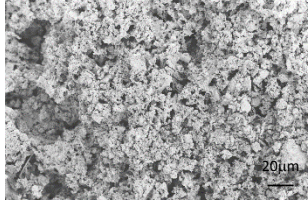
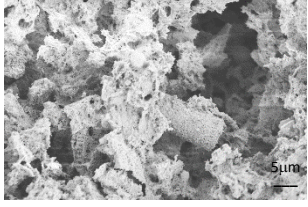
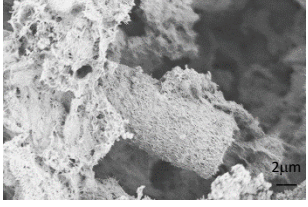

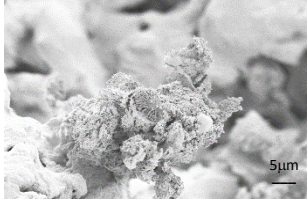
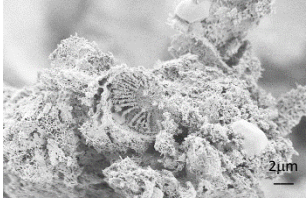
Nome	Ingrandimenti		
	1000 X	5000 X	10000 X
CLS Base Troom			
CLS5PCM Troom			
CLS Base TT 200 °C			
CLS5PCM TT 200 °C			
CLS5PCM TT 300 °C			
CLS5PCM TT 400 °C			

Figura 16. Immagini al microscopio elettronico FESEM del CLS Base e del CLS additivato con il PCM incapsulato in diatomite. Campioni senza e con Trattamento Termico (TT) prima e dopo la T_m dei PCM.

5.2. Produzione massiva di E-PCM per la realizzazione di provini destinati a testing (LA2.4)

Alla luce dei risultati ottenuti, è stato prodotto un quantitativo di E-PCM sufficiente alla realizzazione dei campioni necessari allo svolgimento della linea di attività 2.4 da parte di ENEA. È stato scelto il campione di materiale 20DIA2 in quanto ha mostrato le migliori performance tra tutti i PCM incapsulati. Inoltre, i PCM contenuti consentono una maggiore versatilità di sperimentazione in ragione del range di temperature in cui avviene il cambio di fase ed una maggiore economicità dovuta al costo modesto dei nitrati utilizzati rispetto al PCM a tre componenti. Si è quindi proceduto alla produzione di circa 55 kg di E-PCM con il metodo LAC+VD descritto effettuando 35 sintesi da circa 1.6 kg. Per ogni sintesi è stata preparata la soluzione salina con i Sali in proporzione eutettica ed è stato preparato un letto uniforme di DIA2 in un contenitore di acciaio posto nel piano del forno a vuoto riscaldato ad 84 °C. La soluzione salina alla stessa temperatura è stata versata nella vasca mobile bloccata in posizione orizzontale nella parte alta del forno a vuoto. È stata azionata la pompa di aspirazione che ha ridotto la pressione a 0.2 bar e si è azionato il meccanismo basculante che ha consentito lo sversamento progressivo della soluzione sul letto del mezzo poroso effettuando l'impregnazione. Successivamente è avvenuta l'essiccazione per evaporazione dell'acqua di soluzione lasciando l'E-PCM secco di consistenza compatta simile ad un laterizio. In [Figura 17](#) le immagini dei materiali preparati con il PCM EUT all'80 % ed i quattro mezzi porosi studiati.

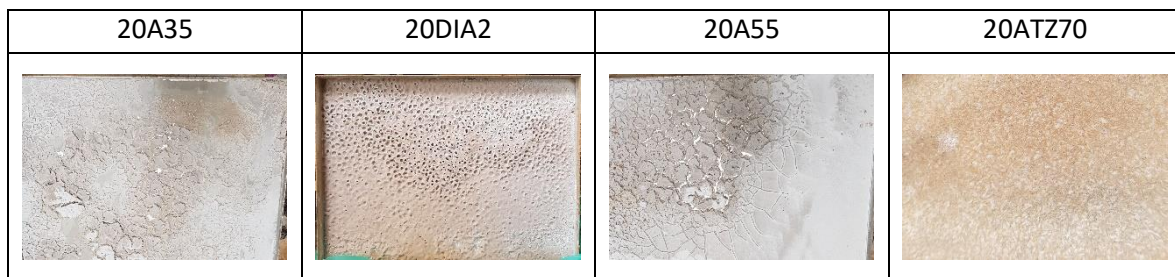


Figura 17. Consistenza dei E-PCM preparati con Sali EUT e 20% di ognuno dei PM scelti

Il materiale prodotto è stato consegnato ad ENEA che ha provveduto ad utilizzarlo per le attività successive.

6. Conclusioni

In questo lavoro è stato svolto lo studio e l'ottimizzazione dell'assorbimento di materiali a cambiamento di fase in mezzi porosi per stabilizzare i PCM. I PCM stabilizzati sono impiegati in miscela con il calcestruzzo per TES allo scopo di migliorare la performance di accumulo termico aggiungendo al calore sensibile una quota di calore latente del cambio di fase dei PCM. Sono stati considerati due intervalli termici di impiego e per ciascuno è stata selezionato un PCM; una miscela di Sali $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$ (Eutettico) per impianti operanti a temperatura media (T_{mp} 200-350 °C) ed una miscela ternaria, $\text{LiNO}_3/\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3$ (30/20/50 %wt.) in peso, per temperatura medio-bassa (T_{mbp} 120-200 °C). È stato studiato un **conveniente metodo di sintesi dei PCM (LAC+VD)** che ha prodotto vantaggi economici e di processo, consentendo **l'impregnazione diretta dei mezzi porosi a bassa temperatura** con la soluzione salina, **ottimizzandone l'efficienza**. Quattro mezzi porosi di diversa natura sono stati considerati per stabilizzare i Sali: sepiolite, diatomite, palygorskite e zeolite. I PM hanno risposto ai criteri di disponibilità commerciale, economicità, compatibilità con il CLS e capacità di impregnazione. Campioni con i quattro PM sono stati prodotti, variando la percentuale di PCM, fino ad ottenere il rapporto PCM/PM ottimale. La caratterizzazione termica con DSC ha mostrato che il miglior E-PCM per T_{mp} è il campione 20DIA2 in cui risulta stabilizzato l'80% di PCM. Definito il **coefficiente di incapsulamento E_c , correlato alle prestazioni calorimetriche** dei campioni, il materiale **20DIA2 ha E_c pari a 99.7%**. Anche gli altri campioni mostrano una buona efficacia di stabilizzazione ottenendo E_c di 87.3%, 62.3% e 60.8% rispettivamente con i campioni 20ATZ70, 20A35 e 20A55. I risultati calorimetri trovano spiegazione nell'analisi morfologica con FESEM. Si osservano le diverse morfologie dei mezzi porosi e si comprendono i meccanismi di impregnazione e stabilizzazione dei E-PCM prodotti. Le informazioni ottenute dallo studio per i E-PCM a T_{mp} sono state utilizzate per produrre i PCM a base di Sali LiNaK stabilizzati per T_{mbp} , adeguando opportunamente i parametri di processo per lo stesso metodo di sintesi LAC+VD. I campioni **LiNaK_20DIA2** e **LiNaK_20A35** hanno mostrato in fase di cessione del calore latente **ottima stabilizzazione** con valori di **E_c , rispettivamente del 99.9% e 99.8%**. Anche in questo caso l'analisi morfologica ha trovato piena corrispondenza con i risultati calorimetrici. Dalle micrografie SEM si apprezza l'efficacia della stabilizzazione dei PCM. Una ulteriore considerazione è relativa al risultato ottenuto con la sepiolite che indica che dell'impregnazione dipende anche dal tipo di PCM utilizzato. L'impiego dei E-PCM in miscela con il calcestruzzo per TES ha richiesto uno studio della formulazione dei CLS additivati con i PCM stabilizzati. In particolare, è stata applicata la **teoria di Fuller e Bolomey** per lo studio granulometrico di E-PCM macinati e degli aggregati in modo da ottenere buone prestazioni di lavorabilità dell'impasto cementizio e di prestazioni meccaniche ed energetiche del CLS. In questo modo è stato possibile verificare le formulazioni del calcestruzzo con PCM aggiungendo ed in parte sostituendo opportunamente E-PCM agli aggregati del CLS di base. Con questo metodo **le nuove formulazioni CLS+E-PCM hanno soddisfatto** le condizioni imposte dalle **curve di Bolomey** e sono ricadute **all'interno del fuso di Fuller**. La caratterizzazione morfologica dei campioni CLS+E-PCM (20DIA2) effettuata sia con microscopia ottica che elettronica ha mostrato la realizzazione di una buona adesione all'interfaccia tra CLS ed E-PCM. Un risultato analogo si è ottenuto con l'osservazione FESEM dove si apprezza anche la stabilità dell'incapsulamento dei PCM. I trattamenti termici sui campioni di CLS5PCM a 200, 300 e 400 °C hanno confermato l'efficacia della stabilizzazione dei PCM anche dopo aver subito cicli di carica/scarica.

Avendo soddisfatto tutte le verifiche previste, altre **35 sintesi** con il nuovo metodo LAC+VD da circa 1,6 kg ciascuna, sono state realizzate per produrre circa **55 kg di E-PCM** da fornire ad ENEA per il proseguimento delle attività di studio.

I risultati ottenuti, raccolti in un database di informazioni, hanno offerto nuove prospettive per lo sviluppo di PCM stabilizzati per le applicazioni TES. La sperimentazione di mezzi porosi alternativi (attapulgitite, halloysite, etc.) con caratteristiche affinate dalle informazioni sui materiali utilizzati in questo studio appare come naturale sviluppo per il futuro dei PCM stabilizzati. Un altro sviluppo auspicabile di questo studio è relativo all'interazione tra diversi PCM e diversi mezzi porosi in relazione alle caratteristiche calorimetriche e alla compatibilità nelle miscele con il CLS che influenza le prestazioni meccaniche.

7. Riferimenti bibliografici

- [1] Par2014 M. Chieruzzi, J.M. Kenny, L. Torre, Università di Perugia–Report RdS/PAR2014/115 – “Studio di nuovi materiali avanzati di accumulo termico a cambiamento di fase con proprietà termiche incrementate”
- [2] D. Laing, D. Lehmann, M. Fiss, C. Bahl, Test Results of Concrete Thermal Energy Storage for Parabolic Trough Power Plants, *Journal of Solar Energy Engineering*. (131), 2009
- [3] D. Zhang, Z. Li, J. Zhou, K. Wu, “Development of thermal energy storage concrete”, *Cement and Concrete Research*, 34.6 (2004), 927-934.
- [4] CM. KRAMER and C.J. WILSON, “The phase diagram of $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ ”, *Thermochimica Acta*, 42 (1980) 253-264
- [5] M.J. Maeso and J. Largo, “The phase diagrams of $\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3$ and $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3$: the behaviour of liquid mixtures”, *Thermochimica Acta*, 223 (1993) 145-156
- [6] www.tolsaindustrial.com/CIMSIL_A35
- [7] www.deref.com/DIA2
- [8] vfastcdn.co/CIMSIL_A55
- [9] www.atzzeoliti.it/ATZ70
- [10] Qingguo Tang, FeiWang, Mengran Tang, Jinsheng Liang, and Chongyan Ren, “Study on Pore Distribution and Formation Rule of Sepiolite Mineral Nanomaterials” *Journal of Nanomaterials*, Volume 2012, Article ID 382603
- [11] B. Xu, Z. Li, “Paraffin/diatomite composite phase change material incorporated cement-based composite for thermal energy storage”, *Applied Energy*, 105 (2013),229-237
- [12] T. Qian, J. Li, X. Min, Y. Deng, W. Guan, L. Ning, “Diatomite: A promising natural candidate as carrier material for low, middle and high temperature phase change material”, *Energy Conversion and Management*, 98 (2015), 34-45.
- [13] Yeliz Konuklu, Orkun Ersoy, “Preparation and characterization of sepiolite-based phase change material nanocomposites for thermal energy storage”, *Applied Thermal Engineering* 107 (2016) 575–582
- [14] R. de’ Gennaro, P. Cappelletti, G. Cerri, M. de’ Gennaro, M. Dondi, A. Langella, “Zeolitic tuffs as raw materials for lightweight aggregates”, *Applied Clay Science* 25 (2004) 71– 81
- [15] Guanghui Lenga, Geng Qiao, Zhu Jiang, Guizhi Xu, Yue Qin, Chun Chang, Yulong Ding, “Micro encapsulated & form-stable phase change materials for high temperature thermal energy storage”, *Applied Energy* 217 (2018) 212–220
- [16] Manila Chieruzzi, Gian F Cerritelli, Adio Miliuzzi, José M Kenny, “Effect of nanoparticles on heat capacity of nanofluids based on molten salts as PCM for thermal energy storage”, *Nanoscale Research Letters* 2013, 8:448
- [17] X., Yu, X., Wu, X., Fu, X., Wu, H., & Zeng, D. (2013). “Solubility Prediction and Measurement of the System $\text{KNO}_3\text{-LiNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ ”. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 58(6), 1839–1844.

8. Abbreviazioni ed acronimi

PCM	materiali a cambio di fase
PM	mezzi porosi
T_{mp}	impianti funzionanti a temperature medie
T_{mhp}	impianti funzionanti a temperature medio-basse
CLS	Calcestruzzo
E-PCM	materiali a cambio di fase incapsulato/stabilizzato
FE-SEM	microscopio a scansione elettronica con emissione di campo
CSP	impianti solari a concentrazione
TES	sistemi di accumulo termico
EUT	miscela eutettica di Sali (NaNO ₃)
w/w	proporzione peso/peso
LiNaK	miscela di Sali LiNaK (LiNO ₃ /NaNO ₃ /KNO ₃ - 30/20/50 w/w/w)
ΔH_m	entalpia di fusione
ΔH_c	entalpia di cristallizzazione
T_m	temperatura del picco di fusione
T_c	temperatura del picco di cristallizzazione
ρ	densità
M_w	peso molecolare
LAC	liquid-assisted compounding
VD	essiccazione in forno a vuoto o in depressione
MeM	metodo a Sali fusi o melt mixing
R.H.	umidità relativa
DSC	calorimetro a scansione differenziale
TG	curva termogravimetrica
DTG	derivata curva termogravimetrica
DIY	acqua deionizzata
E_c	coefficiente di incapsulamento/stabilizzazione
UNIPG	Università degli Studi di Perugia
T_{room}	temperatura ambiente
kX	10 ³ ingrandimenti

9. Elenco delle figure

Figura 1. Grafici DSC dei Sali Nitrati di base

Figura 2. Curve TG/DTG dei mezzi porosi selezionati: a) Sepiolite A35, b) Diatomite DIA2, c) Paligorskite A55 e d) Zeolite ATZ70

Figura 3. Micrografie SEM dei mezzi porosi selezionati per la stabilizzazione dei PCM

Figura 4. Curve di solubilità di KNO_3 e NaNO_3 in relazione alla temperatura per 100 g di acqua

Figura 5. Ciclo termico DSC carica/scarica dell'Eutettico a) confronto curve di EUT con sintesi in solvente LAC+VD e sintesi in fuso MeM e b) confronto delle temperature di picco T_m , T_c e delle entalpie ΔH_m , ΔH_c

Figura 6. Processo di impregnazione. a) Forno a vuoto con vasca mobile. b) preparazione con depressurizzazione, c) sversamento della soluzione salina sul mezzo poroso, d) Impregnazione del mezzo poroso ed e) essiccazione in depressione.

Figura 7. Micrografie SEM dei PCM per T_{mp} incapsulati con 20% di PM

Figura 8. Grafici di solubilità in acqua dei Sali LiNaK a) singolarmente in funzione della temperatura, b) sistema quaternario Sali LiNaK- H_2O a 25 °C e c) Sali LiNaK- H_2O a 35 °C [17]

Figura 9. Secondo ciclo termico DSC riscaldamento/raffreddamento dei Sali LiNaK a) confronto curve con sintesi in solvente LAC+VD e sintesi in fuso MeM e b) confronto delle temperature di picco T_m , T_c e delle entalpie ΔH_m , ΔH_c

Figura 10. Curve DSC (II ciclo) dei Sali LiNaK e dei E-PCM a base di DIA2 e di CIMSIL A35

Figura 11. Micrografie SEM dei PCM per T_{mbp} incapsulati con 20% di PM

Figura 12. Effetto della distribuzione granulometrica dei E-PCM a) sulla compattezza del calcestruzzo e b) nel fuso granulometrico della curva di Fuller

Figura 13. Fuso e curva di Fuller e curva di Bolomey CLS e solo aggregati

Figura 14. Curve di distribuzione granulometrica del CLS Base e dei CLS5PCM e CLS10PCM additivati rispettivamente con 5% e 10 % di PCM. Le curve ricadono all'interno del fuso di Fuller e soddisfano i limiti indicati dalle curve Bolomey.

Figura 15. Immagini e micrografie ottiche delle superfici di frattura di CLS senza e con E-PCM

Figura 16. Immagini al microscopio elettronico FESEM del CLS Base e del CLS additivato con il PCM incapsulato in diatomite. Campioni senza e con Trattamento Termico (TT) prima e dopo la T_m dei PCM.

Figura 17. Consistenza dei E-PCM preparati con Sali EUT e 20% di ognuno dei PM scelti

10. Elenco delle Tabelle

Tabella 1. Entalpie di trasformazione e temperature dei picchi principali dei Sali Nitrati di base

Tabella 2 Parametri caratteristici dei Sali Nitrati utilizzati per i PCM

Tabella 3. Caratteristiche termiche dei PCM-incapsulati ottenute dall'analisi con calorimetro a scansione differenziale al secondo ciclo termico

Tabella 4. Caratteristiche termiche dei PCM LiNaK incapsulati ottenute con analisi calorimetrica differenziale del secondo ciclo heating / cooling

Tabella 5. Coefficiente di Bolomey in base a consistenza e morfologia degli inerti

Tabella 6. Distribuzione granulometrica degli aggregati, del E-PCM e delle miscele di CLS con E-PCM

Curriculum scientifico del gruppo di lavoro



Prof. Luigi Torre

Luigi Torre è professore Ordinario di Tecnologia dei Materiali, Tecnologia dei Polimeri e dei Compositi, presso l'Università di Perugia. Laureatosi all'università Federico II di Napoli ha ottenuto il Ph. D presso l'Università di Washington (Seattle) USA. Attualmente il Professor Torre dirige il Laboratorio di Scienza e Tecnologia dei Materiali dell'Università di Perugia. Il prof. Torre è stato Presidente del SAMPE (Society of Advancement of Material and Process Engineering) Europe nel 2008 e nel 2009 e SAMPE Global President nel 2016 siede tuttora nel Consiglio di Amministrazione di SAMPE Global. Il prof Torre ha pubblicato più di 180 articoli scientifici su riviste internazionali.



Dr. Franco Dominici

Franco Dominici è assegnista di ricerca del Gruppo di Scienza e Tecnologia dei Materiali, presso l'Università di Perugia. Si è laureato in Ingegneria dei Materiali ed in Ingegneria Industriale all'Università di Perugia ed ha ottenuto il Ph.D. Internazionale in Ingegneria Civile ed Ambientale presso l'Università di Firenze. Il Dr. Dominici si occupa di processo e caratterizzazione dei materiali, di polimeri e compositi ad alte prestazioni e di nanotecnologie; ha partecipato alle attività tecniche in più di dieci progetti europei e molti altri progetti di ricerca e sviluppo con enti ed aziende nazionali ed internazionali. L'ing. Dominici ha pubblicato più di 60 articoli scientifici ed è membro dell'editorial board di riviste internazionali.



Dr. Marco Rallini

Marco Rallini si è laureato con lode in Ingegneria dei Materiali presso l'Università degli Studi di Perugia nel 2009. Ha conseguito il Dottorato di Ricerca in Ingegneria Civile e Materiali Innovativi nel 2013. Nel 2008 ha conseguito il titolo di Specialista in Tecniche Metallurgiche dopo un periodo di lavoro presso ThyssenKrupp - Acciai Speciali Terni. Nel 2009 ha frequentato lo Steelmater presso ICSIM Franco Momigliano. I suoi temi di ricerca riguardano principalmente lo sviluppo e la caratterizzazione di materiali compositi e nanocompositi resistenti alle alte temperature. Durante il periodo di dottorato ha acquisito le capacità e le competenze per lo sviluppo e la caratterizzazione di compositi e nanocompositi basati su matrici polimeriche; è principalmente specializzato nella produzione di compositi fibro-rinforzati a matrice termoindurente (tecniche di liquid molding, stampaggio, hand lay-up), compositi a matrice elastomerica (estrusione, calandratura) e nella caratterizzazione di compositi e nanocompositi in termini di: proprietà meccaniche (trazione, flessione, compressione, durezza), termogravimetria (TG), calorimetria a scansione differenziale (DSC), analisi termo-meccanica (TMA), microscopia elettronica a scansione (SEM).