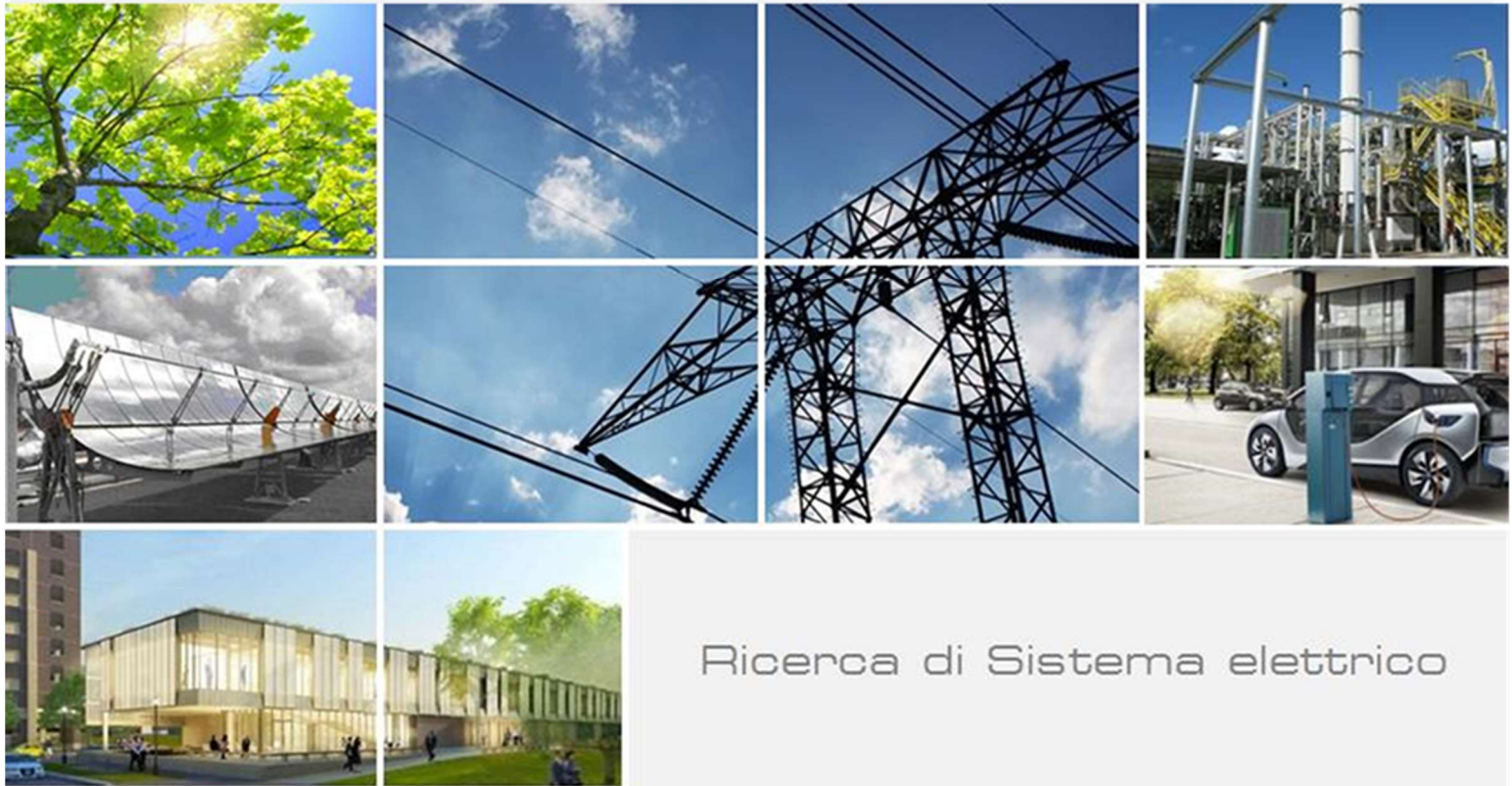


**ENEA**

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



Ministero della Transizione Ecologica



Ricerca di Sistema elettrico

Sintesi e caratterizzazione  
di nuovi materiali per il trasferimento e  
la conservazione del calore a proprietà  
termiche incrementate per applicazioni  
a medio-bassa e media temperatura

F. Dominici, M. Rallini, L. Torre



Report RdS/PTR2020/259

Sintesi e caratterizzazione di nuovi materiali per il trasferimento e la conservazione del calore a proprietà termiche incrementate per applicazioni a medio-bassa e media temperatura

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: 1.9 – Solare termodinamico

Work package: 1 Sviluppo e caratterizzazione di fluidi termici avanzati per CSP

Linea di attività: LA1.13 - Sintesi e caratterizzazione di Nano Fluidi e/o Nano Enhanced PCM per applicazioni a medio-bassa e media temperatura

Responsabile del Progetto: Alberto Giaconia, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Sviluppo di fluidi termici avanzati per CSP: sintesi e caratterizzazione di Nano Fluidi e/o Nano Enhanced PCM per applicazioni a temperature medio-basse, medie ed alte"

Responsabile scientifico ENEA: Adio Miliozzi

Responsabile scientifico UNIPG: Luigi Torre

## Indice

SOMMARIO .....	4
1 INTRODUZIONE .....	5
2 I MATERIALI BASE .....	6
2.1 STUDIO DEI SALI DI BASE .....	6
2.2 MISCELA DI SALI SOLARI PER TEMPERATURE MEDIE .....	8
2.3 MISCELA DI SALI LiNa PER TEMPERATURE MEDIO BASSE .....	9
2.4 SELEZIONE DELLE NANOCARICHE .....	10
<i>Nano cariche a base di ossidi e idrossidi di silicio e di alluminio</i> .....	11
<i>Nano cariche a base di leghe metalliche</i> .....	11
<i>Nano cariche a base di carbonio</i> .....	11
<i>Nano cariche a struttura metallorganica (MOF)</i> .....	11
3 STUDIO, SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DI MISCELE PCM-NANOPARTICELLE CON TEMPERATURA DI FUSIONE MEDIE .....	12
3.1 I PROCESSI DI SINTESI .....	12
3.1.1 <i>Processi di sintesi delle nanocariche</i> .....	12
3.1.2 <i>Formulazioni e processi di produzione dei NEPCM</i> .....	12
3.2 LA CARATTERIZZAZIONE .....	13
3.2.1 <i>Caratterizzazione con calorimetro a scansione differenziale dei NEPCM a base di Sali Solari</i> .....	13
3.2.2 <i>Caratterizzazione con analizzatore di trasferimento del calore dei NEPCM a base di Sali Solari</i> .....	16
3.2.3 <i>Caratterizzazione morfologica con micrografia FE-SEM dei NEPCM prodotti</i> .....	18
3.2.4 <i>Caratterizzazione reologica in regime transitorio e stazionario</i> .....	22
3.2.5 <i>Stabilità e reversibilità dei cicli termici</i> .....	23
4 STUDIO, SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DI MISCELE PCM-NANOPARTICELLE CON TEMPERATURA DI FUSIONE MEDIO-BASSE .....	24
4.1 I PROCESSI DI SINTESI .....	24
4.1.1 <i>Processi di produzione dei NEPCM per temperature medio basse</i> .....	24
4.2 LA CARATTERIZZAZIONE .....	24
4.2.1 <i>Caratterizzazione termica con DSC della miscela di Sali LiNa</i> .....	24
4.2.2 <i>Caratterizzazione con HTA dei NEPCM a base di Sali LiNa</i> .....	25
5 CONCLUSIONI .....	26
6 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....	28
7 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI .....	30
8 ELENCO DELLE FIGURE .....	31
9 ELENCO DELLE TABELLE .....	31
CURRICULUM SCIENTIFICO DEL GRUPPO DI LAVORO .....	32

## Sommario

Lo studio relativo alla Linea di Attività (LA1.13) è stato rivolto alla sintesi ed alla caratterizzazione di materiali innovativi, modificati con nanotecnologie, per il trasferimento e la conservazione del calore prodotto in impianti solari a concentrazione (CSP). Lo studio di materiali a cambio di fase nano migliorati (NEPCM) per l'accumulo e di nano fluidi (NFs) per il trasferimento di calore ha avuto lo scopo di incrementarne l'efficienza termica in tutte le fasi operative nei CSP ed ha previsto lo sviluppo di NEPCM/NFs per applicazioni a temperatura media (200-350°C) ed medio-bassa (120-200°C). Dopo uno studio preliminare dei materiali di partenza per la realizzazione dei PCM, è stata scelta una miscela di nitrato di potassio e nitrato di sodio, ( $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$ ) in proporzione 40/60 % in peso, per l'utilizzo a temperature medie ( $T_{mp}$ ) ed una di nitrato di litio e nitrato di sodio ( $\text{LiNO}_3/\text{NaNO}_3$ ) con rapporto 49/51 % in peso per l'impiego a temperature medio-basse ( $T_{mbp}$ ). Le miscele di  $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$ , denominata Sali Solari (SS) per  $T_{mp}$  e la miscela di  $\text{LiNO}_3/\text{NaNO}_3$ , denominata Sali LiNa, sono state sintetizzate con metodo tradizionale con sali fusi (MeM) e con metodo innovativo a minor costo e basso impatto energetico/ambientale per compounding liquid-assisted (LAC) associata ad essiccazione in depressione (VD). Il confronto dei Sali Solari e dei Sali LiNa prodotti con i metodi MEM e LAC+VD ha mostrato la piena equivalenza delle proprietà utili all'impiego in CSP evidenziando la convenienza del nuovo metodo LAC+VD. Definito il metodo di sintesi per le due miscele di Sali di base, è stata effettuata la selezione delle nanocariche che, in base alla letteratura scientifica e all'esperienza degli enti di ricerca, avrebbero potuto migliorare le proprietà di accumulo e trasferimento del calore. Per la formulazione dei tredici materiali nano modificati sulla base dei due PCM sono state considerate nano cariche a base di ossidi ed idrossidi metallici/ceramici/minerali, nanostrutture a base di carbonio, e strutture organo/inorganiche (MOF) sia commerciali che parzialmente o completamente di sintesi UNIPG. Si è tenuto conto di alcuni parametri, quali tipo, forma, dimensione, percentuale delle NPs, determinanti per la risposta dei materiali sia dal punto di vista termico che reologico per l'impiego come NFs. Con il nuovo metodo di sintesi LAC è stata possibile effettuare una efficace dispersione delle cariche in solvente con miscelazione assistita da processore ultrasonico. I materiali prodotti sono stati sottoposti a caratterizzazione delle proprietà termiche, delle caratteristiche morfologiche e per l'impiego come NFs, del comportamento reologico. Infine, la reversibilità durante i cicli multipli di carica/scarica è stata verificata effettuando molteplici cicli di riscaldamento/raffreddamento nell'intervallo di temperatura (-10/+360 °C) e constatando la completa ripetibilità dei cicli termici. Al termine delle attività di ricerca sono stati realizzati e caratterizzati nuovi materiali per il trasferimento e la conservazione del calore in impianti solari a concentrazione per  $T_{mbp}$  e  $T_{mp}$ , con un focus specifico sui sistemi termoclini. I NEPCM hanno mostrato una o più caratteristiche migliorate rispetto ai materiali attualmente in uso nei CSP. La caratterizzazione dei nuovi materiali ha mostrato alcuni risultati particolarmente incoraggianti con consistenti miglioramenti di alcune proprietà di primaria importanza. I test hanno dimostrato che si ottengono sensibili incrementi del calore specifico in 12 dei 13 NEPCM con un **miglioramento superiore al +40% del calore specifico in solido ( $C_{psh}$ ) per 5 miscele ed aumento del calore specifico in fuso ( $C_{plh}$ ) per 7 miscele delle 12 prodotte**. In particolare, la formulazione **SS\_CATAS mostra un miglioramento del  $C_{psh}$  dell'+85.6 % e del +101.3% in fuso rispetto ai Sali Solari**. Un aumento del calore specifico corrisponde ad un incremento della capacità termica e della densità di energia catturata e, nel caso di utilizzo come HTF, ad un miglioramento del trasporto di energia. In conclusione, si sono ottenute molteplici informazioni sulle caratteristiche di molti NEPCM che hanno consentito la realizzazione di un database delle proprietà dei materiali a cambio di fase modificati con nano cariche. Molti dei PCM modificati con nanoparticelle hanno prodotto un miglioramento delle proprietà termiche dei PCM di base. In particolare, le strutture metallorganiche MOF denominate CATAS hanno fornito i migliori risultati complessivi tra tutti NEPCM prodotti. I PCM modificati con CATAS hanno soddisfatto tutte le specifiche richieste in termini di densità di energia catturata, miglioramento del trasporto di energia, riduzione del costo, riduzione dell'impatto ambientale, riduzione delle perdite di calore, completa reversibilità durante i cicli multipli di carica/scarica, stabilità e sicurezza. Questi NEPCM si possono ritenere materiali a cambio di fase migliorati che possono essere efficacemente impiegati sia come mezzi di accumulo che come nano fluidi ed in generale per il trasferimento del calore (HTF) con un ulteriore vantaggio nei sistemi termoclini.

## 1 Introduzione

Gli impianti solari termodinamici a concentrazione (CSP) costituiscono una realtà, nel sistema di produzione dell'energia elettrica sostenibile in continua evoluzione. Lo sviluppo e la piena diffusione di questi impianti risultano però strettamente legati alla loro efficienza ed economicità. Infatti, l'efficienza nell'assorbimento e trasporto dell'energia solare catturata (fluido termovettore) nonché la capacità di conservarla nel breve medio periodo in sistemi di accumulo termico (TES con materiali di accumulo termico) sono elementi per il futuro dei CSP potendone ridurre i costi e migliorare la competitività rispetto alle fonti di energia tradizionali. In particolare, l'accumulo di energia può riguardare sia il calore sensibile (relativo alla capacità di catturare calore aumentando la temperatura) che il calore latente (ossia calore accumulato durante il cambio di fase solido/liquido/gas).

Negli ultimi anni si è riscontrato un incremento di studi sui fluidi e sui materiali a cambiamento di fase (PCM) con proprietà termiche incrementate attraverso l'uso di nanotecnologie [1],[2]. Il principio su cui si basano i NF e NEPCM è di aggiungere nanoparticelle che interagiscano con i materiali a cambio di fase a basso costo e alta densità.

In questo ambito, ENEA e il Dipartimento di Ingegneria Civile e Ambientale dell'Università di Perugia hanno collaborato allo studio di soluzioni tecnologiche in grado di condurre a fluidi termovettori con migliori proprietà di scambio termico ed a sistemi di accumulo termico più compatti, ovvero utilizzando mezzi di accumulo a calore latente (PCM), ottenendo due diversi materiali nanocaricati da poter utilizzare in impianti solari che operano a medie e medio-basse temperature.

Lo sviluppo innovativo riguarda la possibilità di incrementarne la capacità di accumulo attraverso l'aggiunta di piccole quantità di opportune nanoparticelle (NPs) producendo così sia i Nano Fluidi che i Nano Enhanced Phase Change Materials (NEPCM). A tal fine, facendo tesoro dell'esperienza maturata nelle linee di ricerca dei PAR 2012-2015 [3],[4],[5],[6] condotte in collaborazione tra l'ENEA e l'Università degli Studi di Perugia (UNIPG) ed in cui sono stati sviluppati diversi NEPCM da utilizzare a temperature medie ( $T_{mp}$  200-350 °C) e medio-basse ( $T_{mbp}$  120-200 °C) con sensibili miglioramenti della capacità termica e della quantità di energia catturata, sono state selezionate e/o sintetizzate 11 nanoparticelle con cui sono state realizzate 15 miscele a base dei Sali per  $T_{mp}$  e  $T_{mbp}$ . Il metodo di sintesi utilizzato è a due step con miscelamento ad ultrasuoni, che consente una efficace dispersione delle NPs anche per grandi quantità di NEPCM.

La quantità di formulazioni prodotte e la successiva caratterizzazione hanno fornito una serie di importanti informazioni per lo sviluppo di materiali per l'accumulo ed il trasporto di calore migliorati con le tecnologie dei nanomateriali. Sono state sintetizzate particelle innovative (MOF) a basso costo ed ecosostenibili che, impiegate per lo sviluppo dei NEPCM, hanno prodotto risultato significativi. La caratterizzazione dei PCM e dei NEPCM è stata indirizzata in primo luogo alla valutazione dei miglioramenti ottenuti sulle proprietà ricercate come capacità termica, entalpia di trasformazione e conduzione del calore; successivamente è stato verificato il soddisfacimento dei criteri di impiego dei NEPCM negli impianti CSP quali reversibilità del ciclo termico e reologia dei nuovi materiali fusi sia come mezzi di accumulo, anche in TES termoclini, che come fluidi termovettori. Inoltre, per lo sviluppo dei NEPCM si è tenuto conto dell'economicità, dell'ecosostenibilità e della possibilità della loro produzione su scala industriale.

Nel presente rapporto sono riportate le attività svolte dall'Università di Perugia sullo studio di formulazioni PCM-nanoparticelle con temperatura di fusione medie e medio-basse. Nella prima parte del lavoro sono stati studiati i PCM ed i relativi metodi di sintesi che consentissero la produzione dei PCM modificati con nanoparticelle. Successivamente sono stati realizzati i NEPCM e caratterizzate le proprietà termiche. Infine, sono state verificate le proprietà complementari con diverse funzioni per l'impiego in impianti solari.

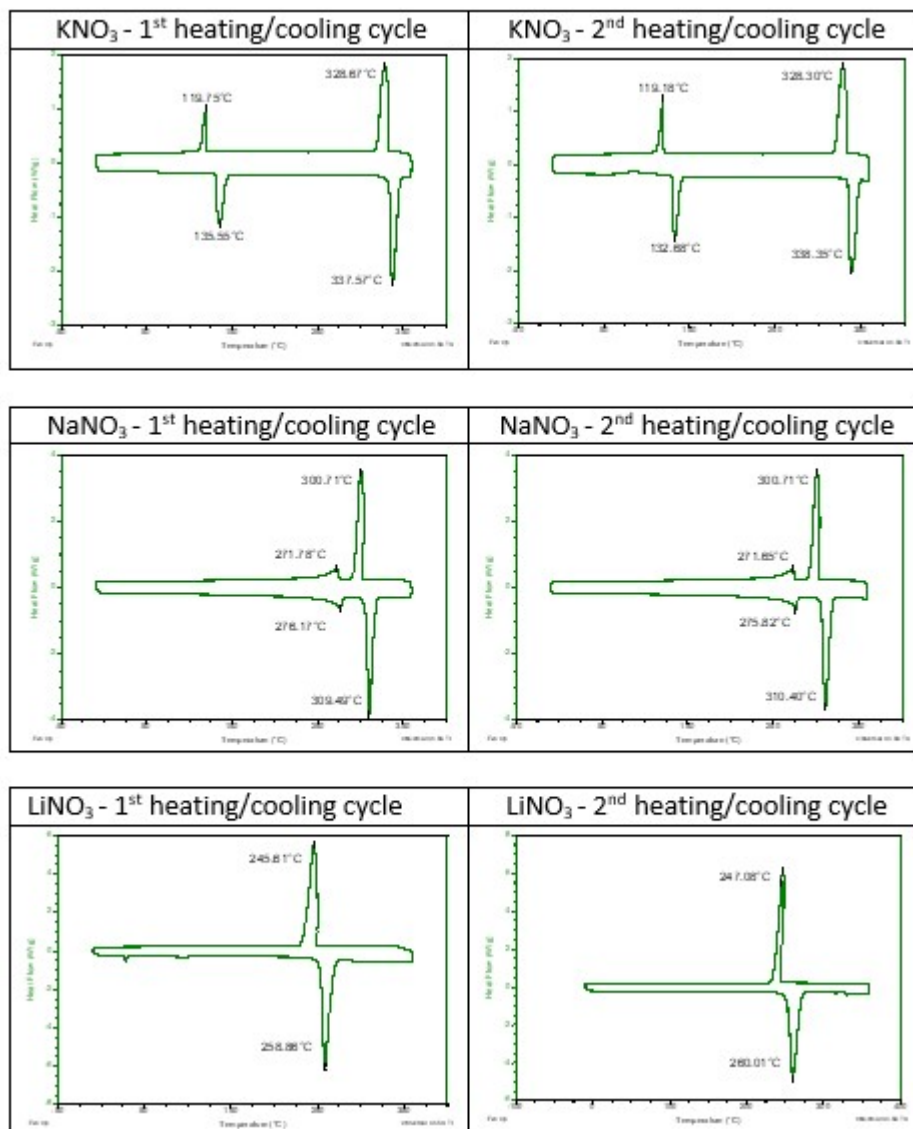
## 2 I materiali base

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 negli impianti solari come mezzi di accumulo ed eventualmente anche come fluidi termovettori. In particolare, si devono considerare le temperature di transizione caratteristiche, le proprietà reologiche 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, capacità, conducibilità e diffusività termica ed altri parametri specifici. 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 [7], tenendo conto dei criteri descritti, è stata selezionata la miscela di Sali bicomponente per applicazioni a  $T_{mp}$  costituita dal 40% in peso di nitrato di potassio ( $KNO_3$ ) e dal 60% in peso di nitrato di sodio ( $NaNO_3$ ). Questa miscela, denominata Sali Solari (SS), in letteratura mostra range della temperatura di fusione compreso tra 210 e 250 °C con picco intorno a 223 °C. Ha buona capacità di accumulo, viscosità e corrosività compatibili con l'impiego in impianti solari e costi contenuti delle componenti anche in funzione della presenza di  $NaNO_3$ , componente meno costosa, con frazione superiore l'eutettico (45.7%). Con modalità analoghe è stata scelta una miscela di Sali bicomponente per le applicazioni  $T_{mbp}$  costituita dal 49% in peso di nitrato di litio ( $LiNO_3$ ) e dal 51% in peso di nitrato di sodio ( $NaNO_3$ ). La letteratura scientifica riporta, per questa miscela denominata LiNa, il picco di fusione intorno a 194°C.

### 2.1 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.



**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  $\Delta H_m$  e di cristallizzazione  $\Delta H_c$  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 name	1 <sup>st</sup> heating		1 <sup>st</sup> cooling		2 <sup>nd</sup> heating		2 <sup>nd</sup> cooling	
	$\Delta H$ (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 <sub>3</sub>	48.4	92.5	93.7	26.3	46.75	92.0	93.7	26.8
NaNO <sub>3</sub>	28.1	159.5	160.9	29.4	30.8	159.5	160.3	30.3
LiNO <sub>3</sub>	323.50	-	340,70	-	297.7	-	307.9	-
	Peak Temperature (°C)							
KNO <sub>3</sub>	135.6	337.6	328.7	119.6	132.7	338.4	328.3	119.2
NaNO <sub>3</sub>	276.2	309.5	300.6	271.8	275.8	310.4	300.6	271.7
LiNO <sub>3</sub>	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 dei Sali nitrati sono riportati in [Tabella 2](#) [8],[9].

**Tabella 2. Parametri caratteristici dei Sali Nitrati**

SALT	T <sub>melt</sub> * (°C)		ρ (g/cm <sup>3</sup> )	M <sub>w</sub> (g/mol)	Solubility in water (g/L <sub>H2O</sub> )	
	Th.	DSC <sub>peak</sub>			@ 20 °C	@ 100 °C
KNO <sub>3</sub>	334	338	2.109	101.1032	242	2439
NaNO <sub>3</sub>	308	310	2.257	84.9947	912	1800
LiNO <sub>3</sub>	255	260	2.380	68.9460	900	2340

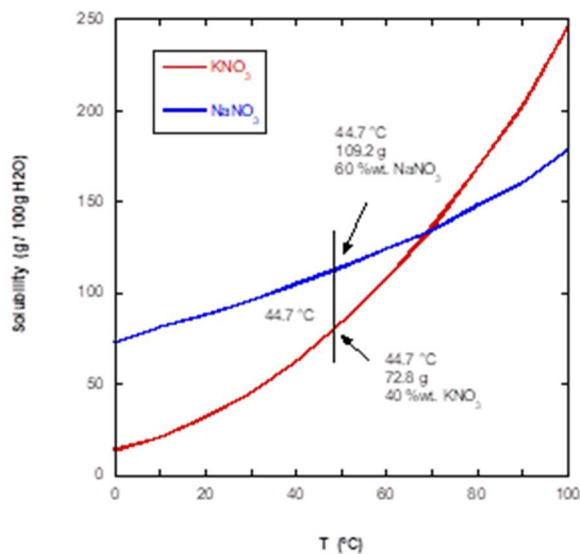
\*Main Peak

## 2.2 Miscela di Sali Solari per Temperature medie

La sintesi della miscela di KNO<sub>3</sub>/NaNO<sub>3</sub> in proporzione 40/60 in peso è stata realizzata con 2 diversi metodi:

- Sintesi per Melt Mixing (MeM) @ T>340 °C
- Sintesi per Liquid Assisted Compounding (LAC) + Vacuum Drying (VD) 0.2 bar T 45 °C

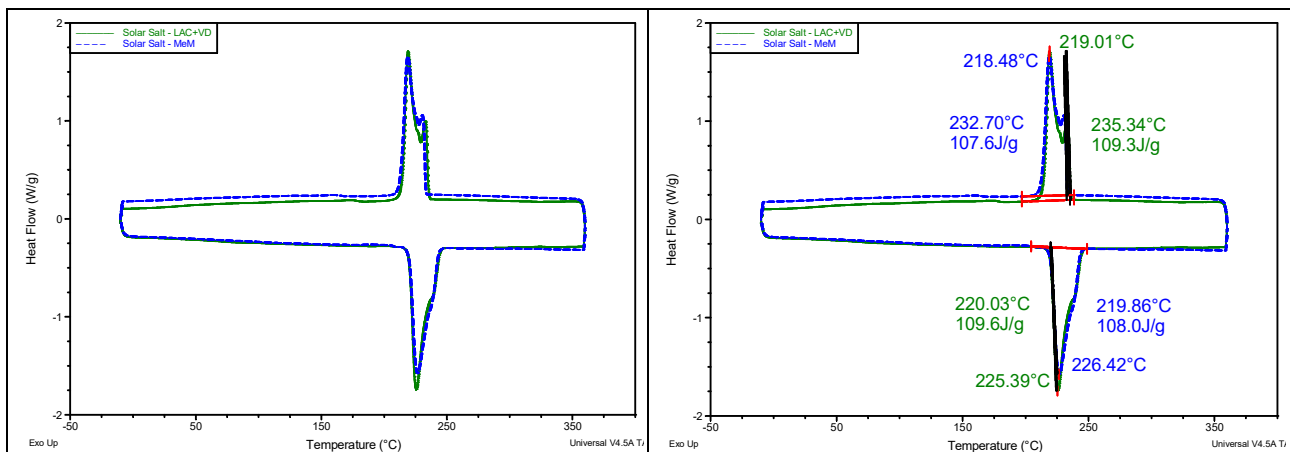
La sintesi MeM è stata effettuata miscelando in un planetario, per 30 min a 15 rpm, 320 g di Nitrato di Potassio con 480 g di Nitrato di Sodio finemente polverizzati. La miscela è stata posta in forno con stampo di acciaio per 2 h a 360 °C e successivamente raffreddata lentamente per 18 h fino alla temperatura ambiente. La sintesi dei Sali Solari LAC+VD è stata effettuata riscaldando a 45°C una soluzione di 1000 ml di acqua deionizzata (DIW) ed aggiungendo 320 g di Nitrato di Potassio con miscelazione continua e, alla completa dissoluzione del KNO<sub>3</sub>, aggiungendo 480 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 2](#), dove si nota che l'acqua utilizzata è data dal minimo di solvente a 45 °C aumentata del 7% come margine di sicurezza.



**Figura 2. Grafico della solubilità di KNO<sub>3</sub> e NaNO<sub>3</sub> in funzione della temperatura per 100 g di acqua**



Successivamente la soluzione salina, opportunamente formulata con il minimo solvente necessario, è stata essiccata rapidamente in forno a vuoto 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 dei Sali Solari. In **Figura 3**, il confronto del secondo ciclo di riscaldamento/raffreddamento in DSC per i Sali solari ottenuti con sintesi MeM e con sintesi LAC+VD evidenzia l'equivalenza del comportamento termico dei Sali.



**Figura 3. Confronto del ciclo termico DSC heating / cooling (T -10 / 360 °C – h.r. 10 °C/min) dei Sali solari prodotti con sintesi in solvente LAC+VD e sintesi in fuso MeM**

In considerazione di questo risultato, il metodo LAC+VD è stato scelto per la produzione e lo studio dei Nano Enhanced Phase Change Materials (NEPCM). Infatti, la sintesi LAC+VD offre la possibilità di produrre miscele nanostrutturate con maggiore semplicità ed efficacia, oltre ad offrire vantaggi di costi produttivi in funzione delle modeste temperature di processo.

### 2.3 Miscela di Sali LiNa per Temperature medio basse

La sintesi della miscela di  $\text{LiNO}_3/\text{NaNO}_3$  in proporzione 49/51 in peso è stata realizzata con 2 diversi metodi:

- Sintesi per Melt Mixing (MeM) @  $T > 340$  °C
- Sintesi per Liquid Assisted Compounding (LAC) + Vacuum Drying (VD) 0.2 bar  $T$  24 °C

La sintesi MeM è stata effettuata miscelando in un planetario, per 30 min a 15 rpm, 392 g di Nitrato di Litio con 408 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 dei Sali Solari LAC+VD si è ottenuta dissolvendo in 960 ml di acqua deionizzata (DIW) 392 g di Nitrato di Litio con miscelazione continua e, alla completa dissoluzione del  $\text{LiNO}_3$ , aggiungendo 408 g di Nitrato di Sodio agitando con stirrer magnetico 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 24 °C aumentata del 7% come margine di sicurezza.

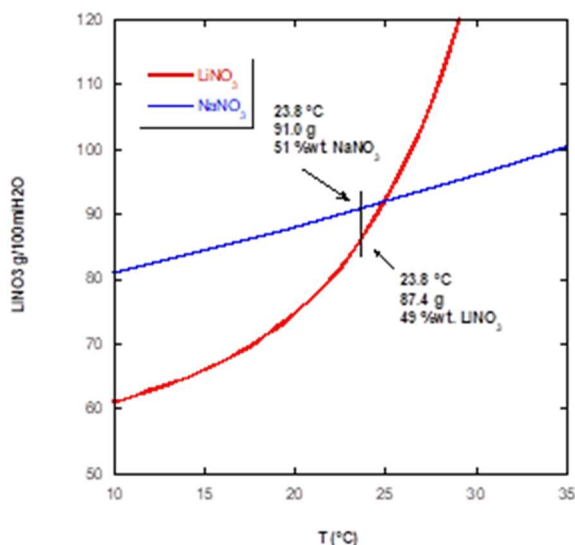


Figura 4. Grafico della solubilità di  $\text{LiNO}_3$  e  $\text{NaNO}_3$  in funzione della temperatura per 100 g di acqua

Anche in questo caso, come per i Sali Solari, la soluzione salina con il minimo solvente necessario, è stata essiccata in forno a vuoto per limitare l'eventuale precipitazione selettiva dei Sali.

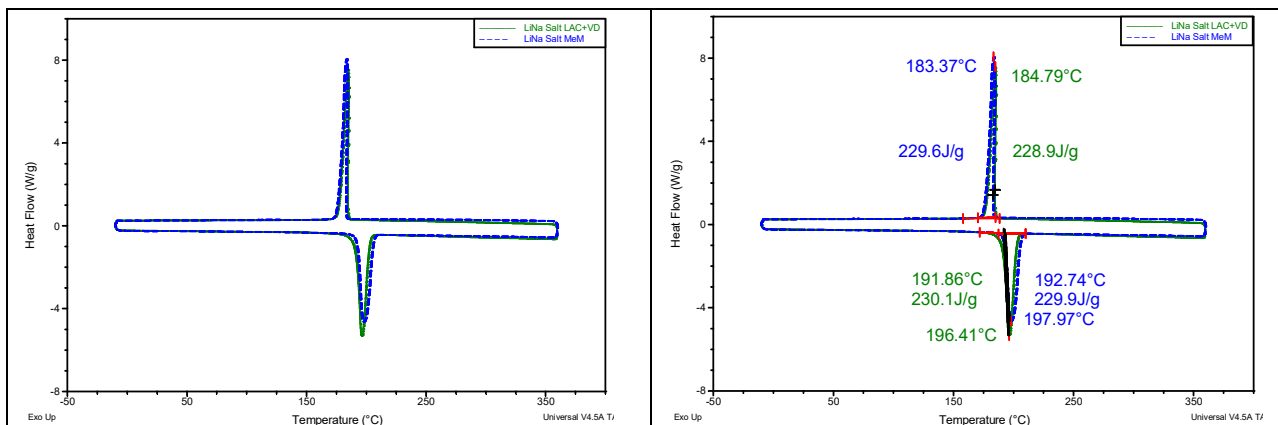


Figura 5. Confronto del ciclo termico DSC heating / cooling ( $T$  -10 / 360  $^\circ\text{C}$  – h.r. 10  $^\circ\text{C}/\text{min}$ ) dei Sali  $\text{LiNa}$  prodotti con sintesi in solvente LAC+VD e sintesi in fuso MeM

In Figura 5, l'analisi calorimetrica a scansione differenziale (DSC) dimostra che, confrontando il secondo ciclo di termico Sali  $\text{LiNa}$  ottenuti con sintesi MeM e con sintesi LAC+VD, la corrispondenza del comportamento termico dei Sali è piena.

## 2.4 Selezione delle nanocariche

Il processo di selezione delle nanocariche è stato svolto alla luce di una copiosa ricerca bibliografica e delle competenze acquisite dai ricercatori di ENEA e di UNIPG durante i precedenti studi in questo settore. Alcune particelle, come gli ossidi di silicio e di alluminio, hanno prodotto consolidati risultati ma non sono state studiate nelle possibili combinazioni di formulazioni sia dei PCM che delle caratteristiche e delle miscele dei nanofillers. In questo caso con la miscela di Sali Solari sono state considerate sei formulazioni utilizzando in parte prodotti commerciali (ossidi ed idrossidi) ed in parte sintesi in situ, successivamente descritte, utilizzando dei precursori degli ossidi. Alcuni studi hanno considerato l'utilizzo di particelle metalliche ma raramente di dimensione submicrometrica. In questo caso sono state scelti due leghe metalliche con note proprietà termiche in bulk e possibili affinità con i Sali Solari. In entrambi i casi è stato necessario un ulteriore processo di raffinazione per ottenere filler nanometrici. Gli studi reperiti sull'utilizzo delle nanocariche

carboniose nei PCM hanno mostrato alcune proprietà interessanti ma spesso sono caratterizzati da risultati eterogenei e talvolta contrastanti. Si è perciò deciso di verificare l'effetto dei nanotubi, anche in relazione all'elevato rapporto geometrico che notoriamente incide sui fenomeni di scambio termico, in funzione della concentrazione in miscela. Infine, è stato considerato l'utilizzo di nanostrutture metallorganiche (MOF), in relazione alle potenzialità di questi materiali innovativi. Lo sviluppo recente di questi materiali con proprietà sorprendenti non trova esempi applicativi nell'ambito dei NEPCM. Tuttavia, in funzione delle proprietà termiche, dell'economicità e della semplicità della sintesi utilizzata in UNIPG, questi nano cariche possono offrire un'interessante alternativa ad altri materiali tradizionali. Una lista dei nano fillers utilizzati per le formulazioni studiate è di seguito riportato.

*Nano cariche a base di ossidi e idrossidi di silicio e di alluminio*

- Cok 84 – Evonik, miscela nanoparticelle SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> proporzione 8:2 [10]
- Siral 40 – Sasol, miscela di nanoparticelle di ossidi idrati di Silicio e Alluminio ratio 6:4 [11]
- Disperal P2 – Sud Chemie, boehmite disperdibile nanometrica SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> rapporto 4:6 [12]
- Aerosil 200 – Evonik, fumed silica nanometrica idrofilica con BET area di 200 m<sup>2</sup>/g [13]
- Aerosil 300 – Evonik, fumed silica nanometrica idrofilica con BET area di 300 m<sup>2</sup>/g [14]
- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticelle di sintesi da Nitrato di Alluminio nona-idrato in fuso di Sali Solari [15]

*Nano cariche a base di leghe metalliche*

- Particelle di rame EC\_Cu\_OFE – Numanova [16]
- Particelle di bronzo EB\_CuSn12 – Italeaf [17]

*Nano cariche a base di carbonio*

- Graphistrength C100 – Arkema, Nanotubi di Carbonio Multi Wall (MWCNT) [18]

*Nano cariche a struttura metallorganica (MOF)*

- MOF (CaBDC) - Tereftalato di Calcio deidrato (CATAS) – sintesi laboratori UNIPG [19],[20]
- MOF MIL 53 (Al) – Sali di Alluminio benzene di-carbossilati (ALTAS) – sintesi UNIPG [21],[22]

Le caratteristiche tecniche delle nanocariche selezionate sono reperibili dai riferimenti bibliografici [10-22].

### 3 Studio, sintesi e caratterizzazione di miscele PCM-nanoparticelle con temperatura di fusione medie

#### 3.1 I processi di sintesi

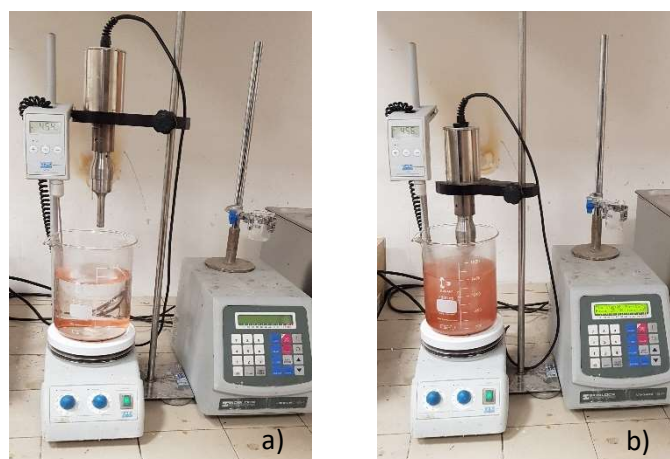
I processi di sintesi descrivono sia i metodi utilizzati per la realizzazione delle nanocariche prodotte nei laboratori di UNIPG che i processi adottati per la produzione dei PCM additivati con nanocariche.

##### 3.1.1 Processi di sintesi delle nanocariche

Alcune cariche commerciali sono state utilizzate tal quali e disperse con il processo descritto nella parte relativa alla produzione dei NEPCM. I MOFs sono stati preventivamente sintetizzati nei laboratori UNIPG e successivamente dispersi con lo stesso processo delle cariche commerciali. Per produrre i CATAS sono stati utilizzati reagenti poco costosi come l'ossido di calcio e l'acido tereftalico in soluzione acquosa a bassa temperatura (60-80°C) [19],[20]. La sintesi degli ALTAS è stata effettuata a temperatura ambiente utilizzando nitrato di alluminio e acido tereftalico in soluzione acquosa [22],[23],[24]. Le particelle metalliche hanno subito un processo di selezione dimensionale per decantazione dinamica in solvente al fine di ottenere solo particelle submicrometriche. La sintesi delle nanocariche di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> è stata realizzata con opportuna addizione di Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O nei Sali Solari fusi per 2 ore a 400 °C [15].

##### 3.1.2 Formulazioni e processi di produzione dei NEPCM

Il metodo di sintesi con LAC+VD permette la produzione dei Sali nano modificati (NEPCM) effettuando la dispersione delle nano cariche nella stessa soluzione salina. In particolare, tutte le cariche sono state miscelate agitando con stirrer magnetico la soluzione riscaldata a 45 °C ed applicando un trattamento ad ultrasuoni per agevolare la dispersione dei fillers. Il trattamento ad ultrasuoni è stato effettuato per mezzo di un processore ultrasonico con sonda ad immersione Vibracell 75043 (750 W – 20 kHz – Bioblock Scientific) utilizzando un'ampiezza al 40% in cicli pulsati on/off di 25-5 s per 1 ora. In [Figura 6](#) si apprezza la diversa efficacia della miscelazione della soluzione salina con particelle di rame con agitatore magnetico senza e con processore ultrasonico.



**Figura 6. Miscelazione delle nanocariche nella soluzione salina LAC del processo di sintesi LAC+VD con a) agitazione magnetica e b) agitazione magnetica e processo ultrasonico**

Al termine della miscelazione U.S. assisted le soluzioni nanomodificate sono state sottoposte ad essiccazione rapida in un forno a vuoto Vuototest – Mazzali Systems (Vacuum Drying VD) alla T di 45 °C con P di 0.2 bar

per 12 ore. I campioni ottenuti sono stati fusi in forno tradizionale a 360 °C per 2 ore e lasciati solidificare in forno con raffreddamento lento per 18 ore in modo da ottenere strutture cristalline compatte. Sono stati prodotti campioni di NEPCM di circa 13 cm di diametro e 3 cm di spessore (Figura 7).



Figura 7. a) Forno utilizzato per il Vacuum Drying e b) dischi di Sali Solari nanocaricati

Al termine dei processi di sintesi sono stati prodotti dodici dischi di NEPCM, oltre al disco di Sali Solari di riferimento. In Tabella 3 sono riassunti i NEPCM prodotti, le nanocariche utilizzate ed i metodi di produzione delle nano cariche e di dispersione nei Sali solari.

Tabella 3. Formulazioni di NEPCM a base di Sali Solari

N.	Nome	Carica (% wt.)	Produzione *	Dispersione **
1	Sali Solari	-	S	USS
2	SS_02Al	1% Cok 84	M	USS
3	SS_04Al	1% SIRAL 40	M	USS
4	SS_06Al	1% Disperal P2	M	USS
5	SS_08Al	0.1% A200 - 0.1% A300 - 0.8% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ← [Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	M/S	USS / MSS
6	SS_1Al	1% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ← [Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	S	MSS
7	SS_Cu	1% EC_Cu_OFE	M/S	USS
8	SS_Cu12Sn	1% EB_CuSn12	M/S	USS
9	SS_CATAS	1% Ca(BDC)	S	USS
10	SS_ALTAS	1% MIL 53 (Al)	S	USS
11	SS_01CNT	0.1% C100 MW	M	USS
12	SS_03CNT	0.3% C100 MW	M	USS
13	SS_05CNT	0.5% C100 MW	M	USS

\* M=Commerciale; S=Sintesi Lab UNIPG

\*\*USS=Ultra Suoni in Solvente; MSS=Sintesi in Sali Fusi

## 3.2 La caratterizzazione

### 3.2.1 Caratterizzazione con calorimetro a scansione differenziale dei NEPCM a base di Sali Solari

Campioni circa 20 mg di tutte le formulazioni prodotte 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 successivo raffreddamento da 360 a -10 °C con rampa termica impostata a 10 °C/min operando in atmosfera inerte. Il

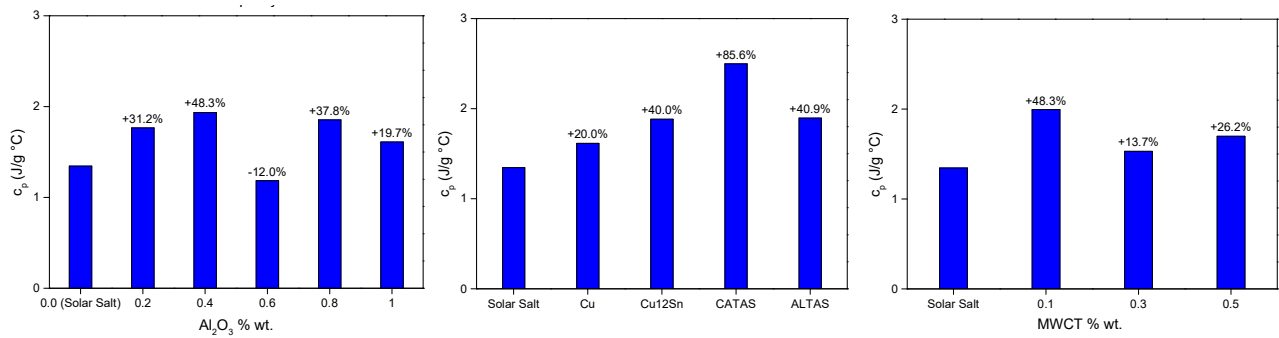
secondo ciclo termico è particolarmente caratterizzante in quanto elimina la storia termica che ha subito il materiale durante il processo di sintesi, consentendo una migliore comparazione dei risultati. In alcuni casi sono stati effettuati ulteriori cicli termici per valutare la stabilità delle proprietà termiche. L'analisi termica ha fornito flusso termico, temperature caratteristiche, calore specifico ed entalpie di trasformazione dei NEPCM. In particolare, al secondo ciclo di riscaldamento, sono stati calcolati:

- flusso termico specifico ( $SHF_S$ ) e relativo calore specifico allo stato solido ( $c_{pSh}$ )
- temperatura del picco di fusione ( $T_m$ )
- entalpia di fusione del picco principale ( $\Delta H_m$ )
- flusso termico specifico ( $SHF_L$ ) e relativo calore specifico allo stato liquido ( $c_{pLh}$ )

I calori specifici allo stato solido e liquido sono stati calcolati in prossimità, ma sufficientemente distanti, delle trasformazioni di fase di fusione e cristallizzazione. I risultati ottenuti sono riportati in [Tabella 4](#). Per comodità di interpretazione, sono stati riassunti in istogrammi ([Figura 8](#), [Figura 9](#), [Figura 10](#)), suddivisi in tre gruppi e messi a confronto con i Sali Solari riportando le variazioni percentuali rispetto ai SS di riferimento.

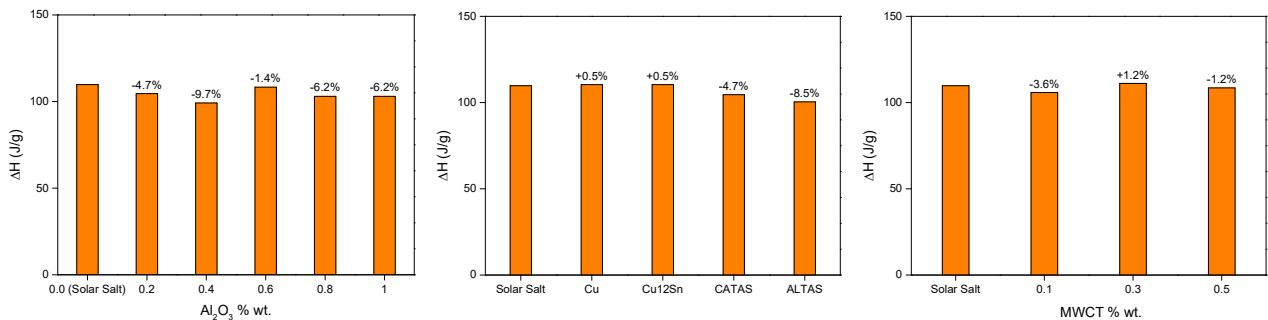
**Tabella 4. Caratteristiche termiche dei NEPCM ottenute dall'analisi con calorimetro a scansione differenziale: flusso termico  $SHF_S$  e calore specifico  $c_{pSh}$  allo stato solido (pre-fusione), temperatura  $T_m$  ed entalpia  $\Delta H_m$  del picco di fusione principale e flusso termico  $SHF_L$  e calore specifico  $c_{pLh}$  allo stato liquido (post-fusione)**

N.	Nome	$SHF_S$	$c_{pSh}$	$T_m$	$\Delta H_m$	$SHF_L$	$c_{pLh}$
		W/g	J/g °C	°C	J/g	W/g	J/g °C
1	Sali Solari	0.2242	1.345	225.4	109.8	0.2391	1.435
2	SS_02Al	0.2942	1.765	226.6	104.6	0.3571	2.143
3	SS_04Al	0.3224	1.934	227.8	99.16	0.2915	1.749
4	SS_06Al	0.1974	1.184	226.6	108.3	0.2108	1.265
5	SS_08Al	0.3090	1.854	226.5	103.0	0.3906	2.344
6	SS_1Al	0.2683	1.610	226.9	103,0	0.3141	1.885
7	SS_Cu	0.2691	1.615	225.4	110.4	0.2511	1.507
8	SS_Cu12Sn	0.3138	1.883	225.6	110.4	0.3445	2.067
9	SS_CATAS	0.4162	2.497	225.2	104.6	0.4814	2.888
10	SS_ALTAS	0.3158	1.895	225.9	100.4	0.3374	2.024
11	SS_01CNT	0.3325	1.995	225.2	105.8	0.3818	2.291
12	SS_03CNT	0.2550	1.530	225.9	111.1	0.2794	1.676
13	SS_05CNT	0.2829	1.697	226.0	108.5	0.3089	1.853



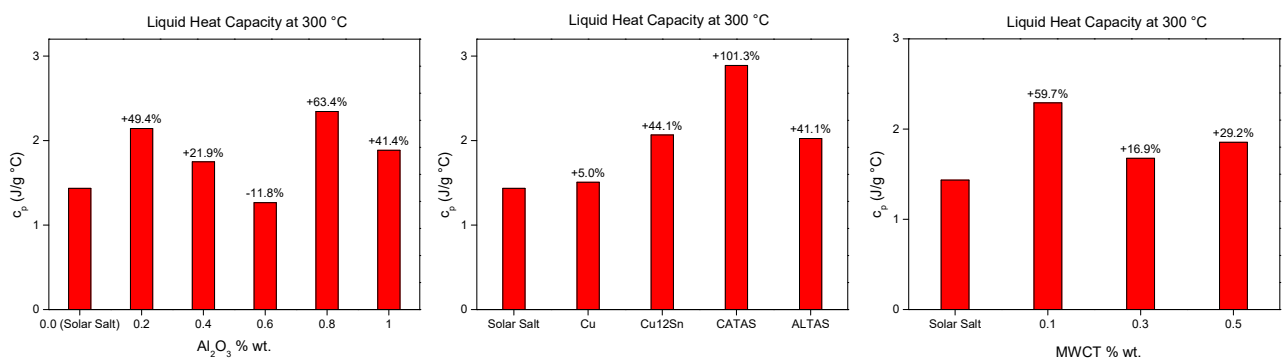
**Figura 8. Istogrammi per il confronto del calore specifico dei NEPCM allo stato solido prima della fusione**

Dal confronto dei valori del calore specifico prima della fusione, si nota che quasi tutti i NEPCM aumentano il  $c_{psh}$  rispetto ai Sali Solari; ad eccezione della formulazione SS\_06Al che mostra una diminuzione del 12%, tutti gli altri materiali nano modificati incrementano i valori del calore specifico in solido in maniera rilevante. In particolare, almeno una formulazione per ciascun gruppo migliora di oltre il 40% il  $c_{psh}$  e l'incremento maggiore si ottiene per la formulazione SS\_CATAS che aumenta del 85.6% rispetto ai Sali Solari. Un aumento del calore specifico produce una maggiore capacità termica e quindi la possibilità di immagazzinare una maggiore quantità di calore a parità di massa di PCM.



**Figura 9. Istogrammi per il confronto dell'entalpia di fusione dei NEPCM prodotti**

Il confronto delle entalpie di fusione non mostra variazioni di rilievo dei NEPCM rispetto ai Sali di riferimento. Si deve notare che, per alcune formulazioni come SS\_02Al, SS\_Cu12Sn e SS\_CATAS, le curve DSC si modificano ampliando i fenomeni di transizione di fase al di fuori del picco principale; ne consegue una diminuzione fittizia dell'energia specifica di fusione. In realtà, computando anche i fenomeni esterni al picco principale, si osserva la conservazione dell'energia totale e, nel caso del SS\_Cu12Sn, si può supporre anche un modesto vantaggio energetico.



**Figura 10. Istogrammi per il confronto del calore specifico dei NEPCM allo stato liquido dopo fusione**

Allo stato liquido i tre gruppi di materiali conservano le stesse linee di tendenza dei valori misurati nei solidi, ma mostrando un ulteriore aumento dei valori del calore specifico. In generale, è lecito supporre che le nanoparticelle risultino maggiormente efficaci allo stato fluido in relazione ad una serie di fenomeni di scambio termico e di agitazione energetica che produce la modifica delle proprietà termiche. Infatti, almeno una formulazione per ciascun gruppo migliora del 60% il  $c_{pLh}$  e la maggioranza dei NEPCM aumenta il calore specifico del 40%. Anche in questo caso, la formulazione SS\_CATAS mostra l'incremento maggiore con un aumento del  $c_{pLh}$  del 101.3% rispetto ai Sali Solari.

### 3.2.2 Caratterizzazione con analizzatore di trasferimento del calore dei NEPCM a base di Sali Solari

Tutti i dischi di NEPCM prodotti sono stati sottoposti a caratterizzazione termica a temperatura ambiente ( $T_{room}$ ) con un Heat Transfer Analyzer (HTA) ISOMET 2104- Applied Precision dotato di sonda di misura con range 0.30-2.00 W/m°C. Dopo aver climatizzato i campioni per 24 ore a temperatura ambiente, sono state effettuate almeno tre misure di:

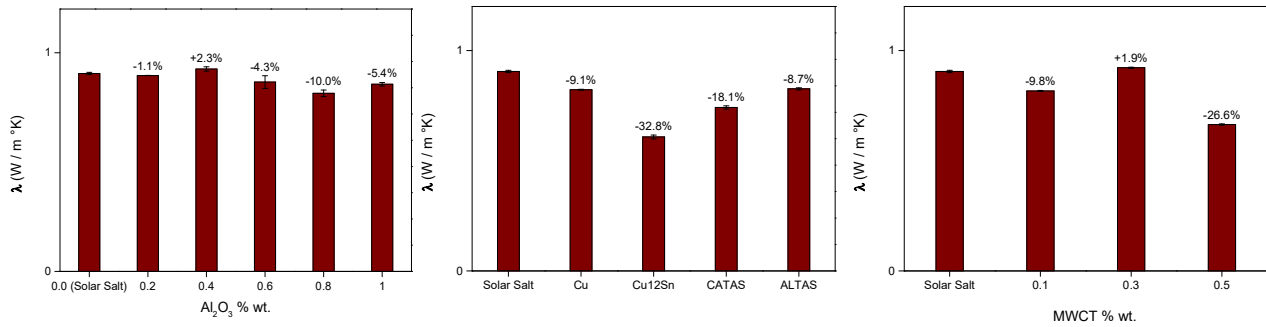
- Conducibilità termica ( $\lambda_r$ )
- Capacità termica ( $c_{pr}$ )
- Diffusività termica ( $\alpha_r$ )

I valori medi misurati sono riportati in [Tabella 5](#). Per facilitare il confronto tra le proprietà termiche dei materiali, nella [Figura 11](#), [Figura 12](#), [Figura 13](#) si riportano gli istogrammi comparativi, con i risultati con le deviazioni di misura e le variazioni percentuali dei valori rispetto ai Sali Solari, rispettivamente della conducibilità, della capacità e della diffusività termica misurate a  $T_{room}$  per NEPCM prodotti .

**Tabella 5. Conducibilità, capacità e diffusività termica a  $T_{room}$  dei NEPCM prodotti**

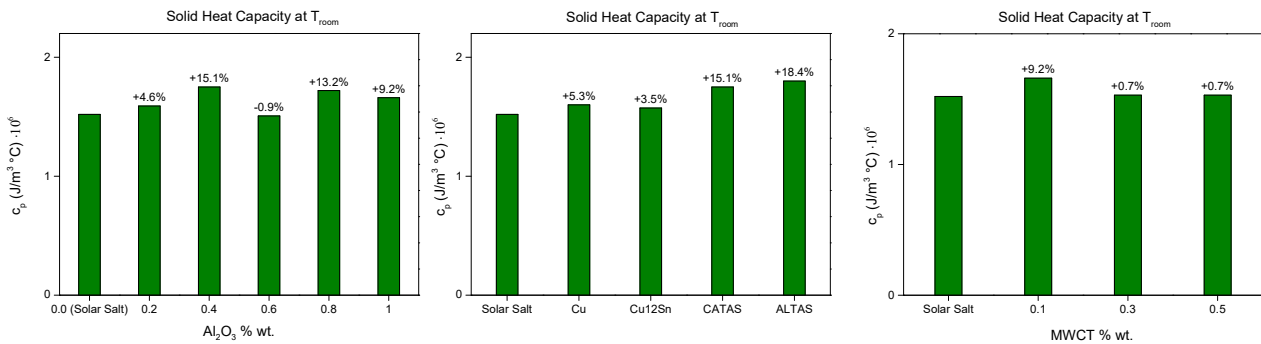
N.	Nome	$\lambda_r$	$c_{pr}$	$\alpha_r$
		W/m °C	$\cdot 10^6$ J/m <sup>3</sup> °C	$\cdot 10^{-6}$ m <sup>2</sup> /s
1	Sali Solari	0.905	1.52	0.595
2	SS_02Al	0.896	1.59	0.562
3	SS_04Al	0.926	1.75	0.529
4	SS_06Al	0.866	1.51	0.575
5	SS_08Al	0.814	1.72	0.473
6	SS_1Al	0.856	1.66	0.515
7	SS_Cu	0.822	1.60	0.513
8	SS_Cu12Sn	0.608	1.57	0.387
9	SS_CATAS	0.742	1.75	0.424
10	SS_ALTAS	0.826	1.80	0.458
11	SS_01CNT	0.817	1.66	0.493
12	SS_03CNT	0.922	1.53	0.602
13	SS_05CNT	0.664	1.53	0.436





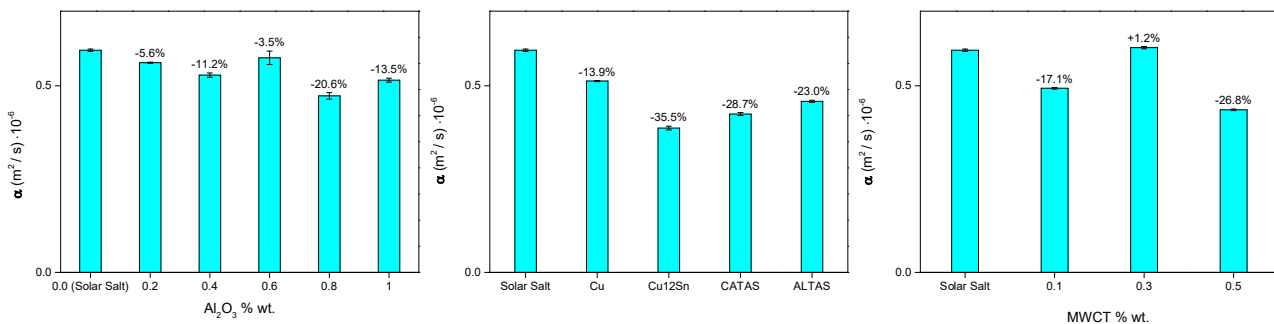
**Figura 11. Istogrammi comparativi della conducibilità termica a T<sub>room</sub> dei NEPCM prodotti**

Le misure effettuate con il conduttimetro a temperatura ambiente non mostrano variazioni rilevanti della conducibilità termica, se non per la formulazione SS\_Cu12Sn. In generale, è lecito supporre che le nanoparticelle non possano produrre un incremento della conducibilità per il seguente motivo: se non posseggono caratteristiche chimico-fisiche, morfologiche (aspect ratio) ed in quantità sufficiente (soglia di percolazione) a produrre dei percorsi di trasporto del calore privilegiati, allora si possono assimilare ad un difetto nella perfezione della struttura cristallina dei Sali allo stato solido. Tra le formulazioni sperimentate solo quelle modificate con 0.3 - 0.5 %wt. di CNT potrebbero avere le caratteristiche richieste, ma di fatto non si verificano le condizioni di formazione di ponti termici nanostrutturati.



**Figura 12. Grafici di confronto della capacità termica dei NEPCM a T<sub>room</sub>**

Le misure del calore specifico a T<sub>room</sub> mostrano un trend analogo al C<sub>pSh</sub> in solido prefusione. Le differenze principali sono ascrivibili alla differenza di temperatura ed al metodo di misura. Anche in questo caso si ha un miglioramento generale della capacità di accumulo di calore di tutte le formulazioni ad eccezione della SS\_06Al. Un costante miglioramento si nota per le miscele con SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> che risulta indicativo della buona dispersione e compatibilità delle particelle con i Sali Solari. I maggiori incrementi di c<sub>p</sub> si rilevano per i NEPCM modificati con CATAS e ALTAS (MOF) probabilmente per la natura Sali metallorganici e la morfologia delle particelle. In generale, in questi materiali modificati le nanocariche producono un effetto positivo in termini di capacità di accumulo del calore già alla temperatura ambiente.



**Figura 13. Istogrammi della diffusività termica dei NEPCM a temperatura ambiente**

I valori della diffusività termica  $\alpha$  sono il risultato del rapporto tra la conducibilità  $\lambda$  ed il calore specifico  $c_p$  in proporzione inversa alla densità  $\rho$  secondo l'Equazione 1:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\rho \cdot c_p} \quad \text{Equazione (1)}$$

Nel caso specifico si può assumere invariata la densità in ragione dell'esiguo contenuto di particelle che non superano mai l'1 %. Ne consegue che i valori della diffusività sono dati dal rapporto tra le grandezze precedentemente analizzate  $\lambda$  e  $c_p$  a meno della costante di proporzionalità  $1/\rho$ . I materiali con bassi valori di conducibilità ed alti valori di calore specifico mostreranno maggiori riduzioni della diffusività rispetto a Sali Solari. Ad esempio, la generale diminuzione della diffusività dei materiali del secondo gruppo è il risultato di ridotti valori di conducibilità e dell'aumento dei calori specifici.

### 3.2.3 Caratterizzazione morfologica con micrografia FE-SEM dei NEPCM prodotti

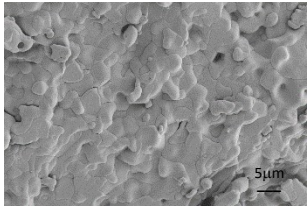
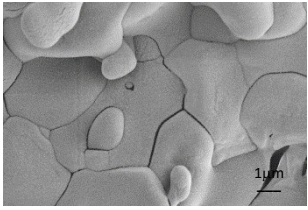
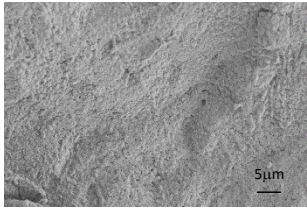
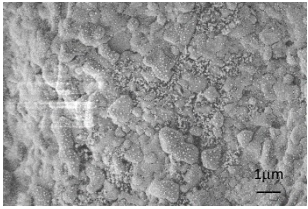
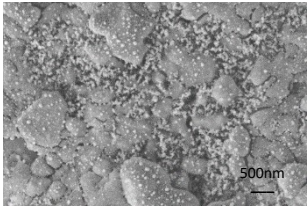
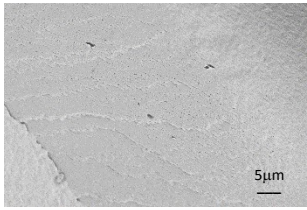
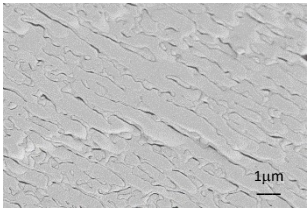
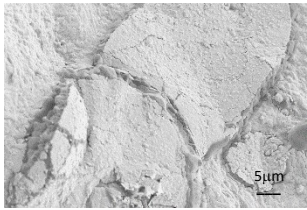
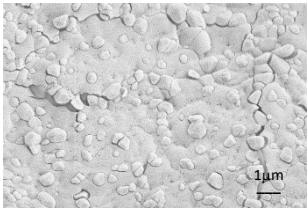
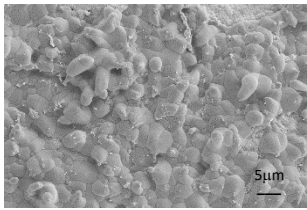
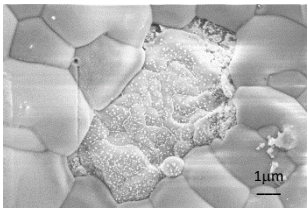

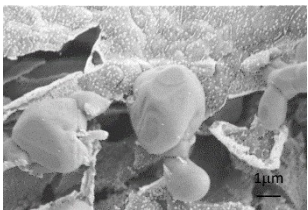
La morfologia dei Sali Solari e dei NEPCM prodotti è stata studiata per acquisire informazioni relative alla dispersione e ad eventuali effetti caratteristici delle nanocariche nei SS. Sono stati realizzati dei campioni di ciascun materiale ed è stata prodotta una superficie di frattura grazie al comportamento fragile dei Sali. Le superfici sono state metallizzate con deposizione per sputtering di oro in modo da renderle conduttive.

I campioni sono stati esaminati 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 NEPCM a 5000 X e 25000 X sono riportate in [Figura 14](#), [Figura 15](#) e [Figura 16](#). Per alcuni materiali si è reso necessario aggiungere micrografie a 50000 per evidenziare le particelle di dimensione nanometrica. L'analisi morfologica effettuata attraverso l'acquisizione di micrografie delle superfici di frattura dei NEPCM con SEM fornisce importanti informazioni che spiegano e supportano i risultati ottenuti con le altre caratterizzazioni.

In [Figura 14](#), i Sali solari di base mostrano una conformazione morfologica omogenea caratteristica dei Sali fusi con strutture a spigoli arrotondati delle dimensioni di alcuni micrometri. Le microstrutture non mostrano una direzione di accrescimento preferenziale risultando omogenee nelle tre dimensioni. In confronto ai Sali Solari, la superficie del campione SS\_02Al mostra una granulometria con dimensioni molto ridotte probabilmente dovuta al prevalere del fenomeno della nucleazione rispetto all'accrescimento delle strutture cristalline dei Sali. L'effetto nucleante delle nanoparticelle di ossido di silicio e di alluminio sono noti in letteratura per diverse tipologie di materiali.

Per il campione SS\_02Al, agli ingrandimenti maggiori si nota la dimensione nanometrica delle particelle degli ossidi e la distribuzione uniforme e priva di agglomerati indicativa della compatibilità con i SS e dell'efficacia del processo di dispersione. Le immagini del campione SS\_04Al a 5000 X mostrano una superficie levigata. Agli ingrandimenti maggiori appare con morfologia dei grani allungata indotta dalla presenza delle strutture boehmitiche che ha prodotto un accrescimento cristallino con direzione preferenziale per la trasmissione del calore. Le immagini di SS\_06Al spiegano l'inefficacia del filler che risulta in gran parte agglomerato in strutture micrometriche. In questo caso la reazione prevista per la dispersione in soluzione acquosa è stata probabilmente inibita dalla presenza dei Sali. Le poche particelle disperse sono appena sub-micrometriche ed in quantità insufficiente ad apportare le modifiche sperate. In campione SS\_08Al, realizzato miscelando particelle di SiO<sub>2</sub> in LAC e sintetizzando in fuso il nano Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ha un aspetto superficiale simile ai Sali Solari tranne che per alcune nanoparticelle già visibili nella prima immagine.

L'immagine a 25000 X spiega il modesto risultato di miglioramento di questa formulazione in quanto dimostra che la dispersione dei due ossidi si è localizzata solo in alcune zone. È però di particolare interesse scientifico la dispersione selettiva delle cariche per cui Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> si distribuisce uniformemente mentre SiO<sub>2</sub> tende ad allinearsi a bordo grano. La presenza esclusiva dell'ossido di alluminio nel campione SS\_1Al rende la superficie finemente rugosa probabilmente a causa del notevole effetto nucleante. A 25 kX si evidenzia la distribuzione uniforme delle nano particelle di ossido di alluminio senza gli accumuli a bordo grano che conferma l'ipotesi sulla distribuzione selettiva delle cariche nel materiale precedente.

N.	Nome	Ingrandimenti		
		5000 X	25000 X	50000 X
1	Sali Solari			
2	SS_02Al			
3	SS_04Al			
4	SS_06Al			
5	SS_08Al			
6	SS_1Al			

**Figura 14. Micrografie FE-SEM dei NEPCM a 5000 ed a 25000 ingrandimenti. Per la formulazione SS\_02Al con nanoparticelle di SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SS\_Cu con rame, SS\_03CNT e SS\_05CNT contenenti nanotubi di carbonio si riportano anche immagini a 50000 X.**

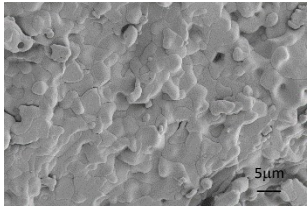
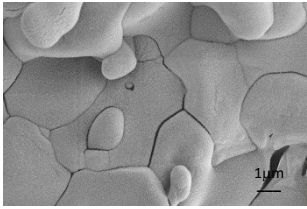
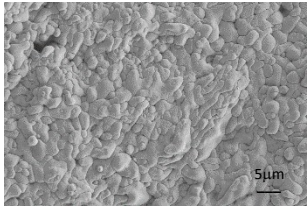
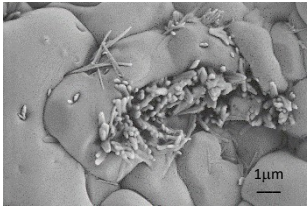
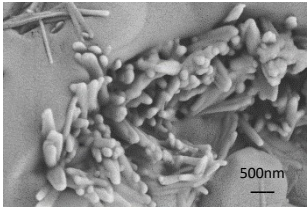
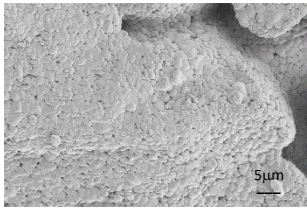
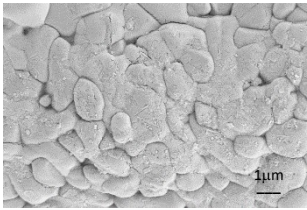
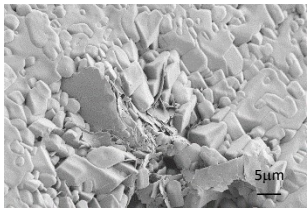
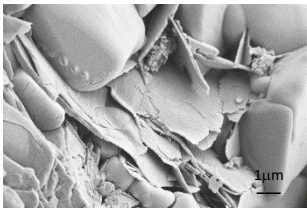
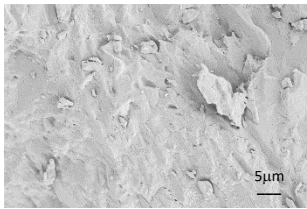
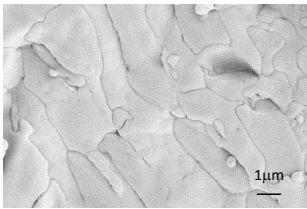
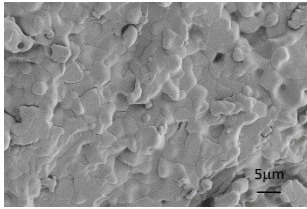
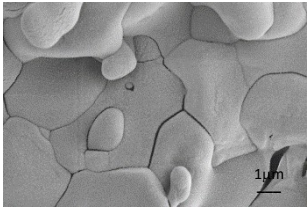
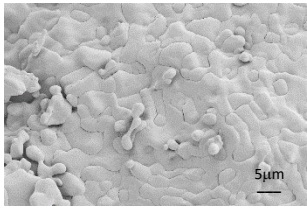
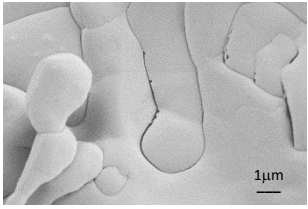
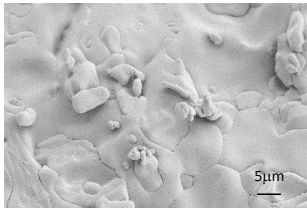
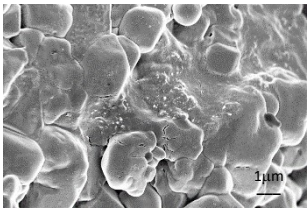
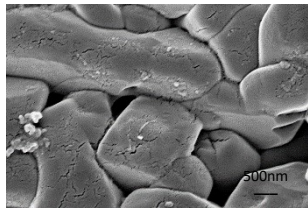
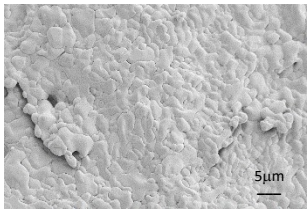
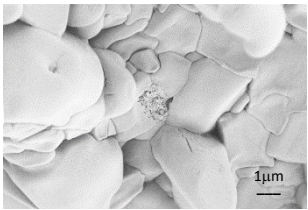
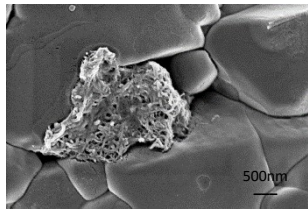
N.	Nome	Ingrandimenti		
		5000 X	25000 X	50000 X
1	Sali Solari			
7	SS_Cu			
8	SS_Cu12Sn			
9	SS_CATAS			
10	SS_ALTAS			

Figura 15. Micrografie FE-SEM dei NEPCM a 5000 ed a 25000 ingrandimenti. Per la formulazione SS\_Cu con nanoparticelle di rame si riportano anche immagini a 50000 X.

In Figura 15, le particelle di rame utilizzate nel campione SS\_Cu riducono lievemente la dimensione dei grani di Sali senza cambiare sostanzialmente la morfologia della superficie rispetto ai SS. Agli ingrandimenti maggiori si notano alcune formazioni aciculari, certamente diverse dalle particelle di partenza, probabilmente originate da reazioni tra il metallo e gli ioni nitrati che hanno compromesso la funzionalità di questa carica. In misura minore fenomeni analoghi al precedente sono visibili anche per SS\_Cu12Sn probabilmente mitigati dalla presenza in lega dello Stagno. Ne consegue solo una modesta riduzione della dimensione dei grani ma, a 25 kX si notano alcune particelle insieme a strutture aciculari connesse alle reazioni tra nitrati e rame. L'interazione dei sali  $KNO_3/NaNO_3$  con le leghe Cu/Sn è stata dimostrata, con

effetti incoraggianti, in recenti studi scientifici [25] e potrebbe essere oggetto di investigazioni future. La micrografia a 5000x del campione SS\_CATAS evidenzia l'effetto dei MOF (CaBDC) sulla cristallizzazione dei Sali. A differenza dei Sali Solari con grani arrotondati, le strutture con i CATAS mostrano accrescimenti geometrici ordinati con spigoli definiti lasciando supporre una struttura cristallina dei Sali ben ordinata e con maggiore capacità termica. Probabilmente la morfologia a piastrella dei CATAS induce un effetto nucleante per l'accrescimento ordinato dei Sali. Nella micrografia a 25000 X si può notare la dimensione di alcune decine di nanometri dello spessore della carica, lo spigolo vivo dei Sali (in basso a destra) e l'ottimo interfaccia tra i Sali metallorganici di Calcio ed i Sali nitrati. Tutti questi elementi confermano e spiegano l'effetto di questi MOF sulle proprietà termiche dei Sali Solari. La micrografia del campione SS\_ALTAS a 5000 X mostra una superficie eterogenea con strutture particellari micrometriche e nanometriche identificabili con il MIL53 (Al) [26]. La distribuzione dimensionale delle particelle lascia supporre una scarsa dispersione del filler che ha mantenuto dimensioni da conglomerato.

N.	Nome	Ingrandimenti		
		5000 X	25000 X	50000 X
1	Sali Solari			
11	SS_01CNT			
12	SS_03CNT			
13	SS_05CNT			

**Figura 16. Micrografie FE-SEM dei NEPCM a 5000 ed a 25000 ingrandimenti. Per le formulazioni SS\_03CNT e SS\_05CNT contenenti nanotubi di carbonio si riportano anche immagini a 50000 X.**

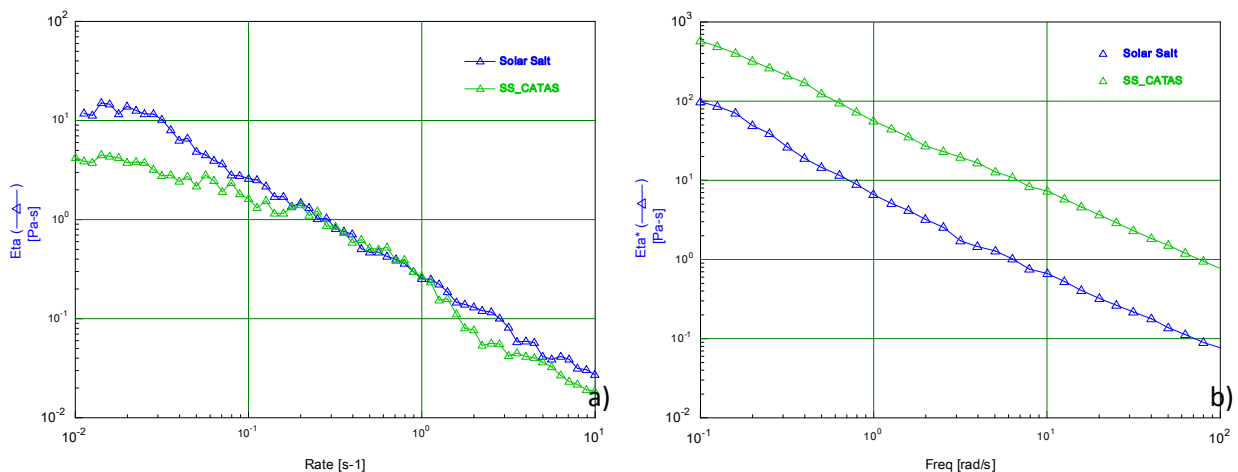
Nella micrografia a 25k X si vede la morfologia di accrescimento preferenziale dei Sali indotta dalle nanocariche ma, a causa della morfologia particellare e della scarsa dispersione di questo MOF, non si ottiene

l'accrescimento di cristalli ordinati del caso precedente con modesti effetti sulle proprietà. Queste considerazioni trovano conferma nei risultati della caratterizzazione termica dei materiali.

In **Figura 16**, le immagini SEM del campione SS\_01CNT non mostrano differenze rilevanti rispetto ai Sali Solari probabilmente per il basso contenuto (0.1 %wt.) di nanotubi di carbonio. Quando il contenuto di CNT aumenta allo 0.3%, si nota nella micrografia a 5k X del SS\_03CNT una superficie "plastica" levigata dove i grani dei Sali sono poco distinti. A 25000 X si nota una fase levigata che si interpone tra grani di sale di dimensione micro/nano metrica caratterizzata da alcuni puntini chiari. A 50000 X si vede la fase levigata costituita da grani di Sali nanometrici cresciuti sui nanotubi di colore bianco ben dispersi. Il notevole effetto nucleante dei CNT produce una quantità di grani di Sali che, senza ingrandimenti sufficienti, appaiono come zone lisce e plastiche. Al centro dell'immagine a 50k X sono visibili alcuni nanotubi che risultano ben distribuiti e di colore chiaro per il fascio elettronico del microscopio in virtù della loro conducibilità. In queste condizioni di dispersione ottimali, seppure in quantità inferiore alle soglie di percolazione note, si possono realizzare dei canali di trasmissione del calore [27],[28]. Quando il contenuto dei CNT viene aumentato allo 0.5 %wt. la morfologia della superficie del campione SS\_05CNT torna ad essere simile ai Sali Solari seppure con dimensioni di grano inferiore [29]. Agli ingrandimenti maggiori si nota che l'eccessivo contenuto di CNT ha compromesso la dispersione formando conglomerati di nanotubi senza svolgere a pieno la loro azione nucleante. Anche queste considerazioni risultano in accordo con le proprietà ottenute nella caratterizzazione termiche irrobustendo l'affidabilità dei risultati.

### 3.2.4 Caratterizzazione reologica in regime transitorio e stazionario

I Sali Solari ed i NEPCM prodotti hanno dimostrato soddisfacenti proprietà per essere impiegati come materiali per accumulo di calore sia latente che sensibile. I Sali Solari hanno potenziali funzionalità anche nell'impiego come fluidi vettori per il trasferimento del calore (HTF) in relazione alle loro proprietà termiche. Si è voluto indagare se le caratteristiche reologiche dei Sali Solari sono soddisfacenti per l'impiego sia in sistemi termoclini che come HTF. Inoltre, individuato come particolarmente promettente il NEPCM con i MOF a base di Calcio SS\_CATAS, è stato effettuato un confronto delle proprietà reologiche con i Sali Solari considerando le condizioni di test che tradizionalmente evidenziano le differenze di comportamento tra una matrice ed un materiale nanostrutturato a base della stessa matrice. Un reometro Ares – Rheometric Scientific è stato utilizzato con geometria a piatti piani paralleli di 50 mm di diametro effettuando due tipologie di test: il primo in regime transitorio (TRT) ed il secondo in variazioni di frequenza (FST). Per il TRT si è impostata una temperatura di 300 °C e rate compresi tra 0.01 e 10 s<sup>-1</sup>. I valori della viscosità ( $\eta$ ) al variare della rate di SS e SS\_CATAS sono stati riportati in forma di grafico in **Figura 17.a**. Anche il FST è stato effettuato a 300 °C con strain al 5% e frequenze comprese tra 0.1 e 100 rad/s. Nella **Figura 17.b** la viscosità complessa ( $\eta^*$ ) viene riportata in funzione delle frequenze.



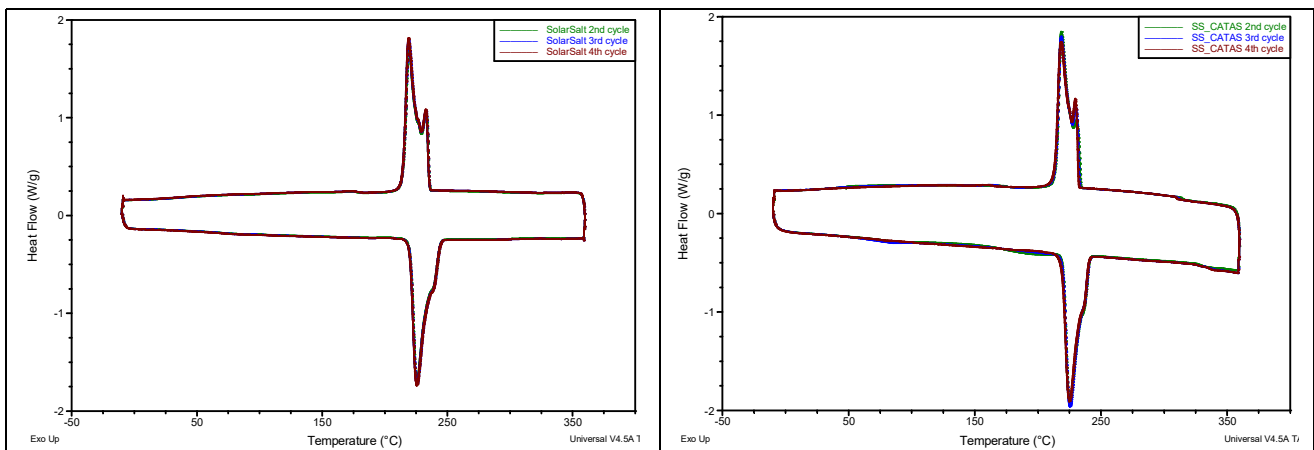
**Figura 17. Misure reologiche di confronto tra Sali Solari e SS\_CATAS con a) test in transitory e b) test in frequency sweep**

Il test in transitorio evidenzia una sostanziale similitudine tra i SS e il NEPCM con i CATAS. Alle velocità di deformazione più basse entrambi i campioni mostrano un comportamento da fluido Newtoniano mantenendo la viscosità sostanzialmente invariata. A velocità di deformazione intermedie variano le dinamiche dei fluidi ed i campioni mostrano un comportamento pseudo-plastico che porta alla sovrapposizione delle curve dei due materiali. Crescendo ulteriormente il valore della velocità di deformazione entrambi i materiali conservano un comportamento pseudo-plastico ma il materiale nanostrutturato mostra una diminuzione della viscosità rispetto ai Sali Solari. Questa diminuzione può trovare spiegazione nella presenza delle nanoparticelle che riducono la viscosità grazie a fenomeni di scorrimento dovuti alla morfologia a piastrella paragonabile ad un lubrificante solido graphene-like. In generale i valori della viscosità dei due campioni si discostano poco ed entrambi i materiali risultano utilizzabili anche come HTF.

Il test in frequency sweep evidenzia un sostanziale parallelismo tra le curve dei due campioni in cui il NEPCM assume valori di circa 0.5-1 decadi superiori rispetto ai Sali Solari. Sebbene i valori della viscosità risultino modesti (paragonabili ad oli alle basse frequenze) SS\_CATAS mostra proprietà migliori dei Sali Solari per l'utilizzo in sistemi termoclini.

### 3.2.5 Stabilità e reversibilità dei cicli termici

La stabilità dei cicli termici e la reversibilità dei cicli di carica e scarica sono state verificate effettuando 4 cicli di riscaldamento e raffreddamento dei Sali solari e dei NEPCM selezionati. I campioni sono stati riscaldati in DSC e successivamente raffreddati a 10 °C/min tra -10 e 360°C. I valori dei calori specifici e temperature ed entalpie di fusione sono state calcolate verificandone l'invariabilità. In [Figura 18](#) sono riportati i grafici DSC dei cicli 2, 3 e 4 che evidenziano la perfetta sovrapposizione dei cicli termici. I valori dei parametri termici calcolati in heating / cooling confermano la reversibilità dei cicli di carica/scarica.



**Figura 18. Curve DSC dei cicli termici di verifica della stabilità e reversibilità di a) Sali Solari e b) SS\_CATAS**

## 4 Studio, sintesi e caratterizzazione di miscele PCM-nanoparticelle con temperatura di fusione medio-basse

### 4.1 I processi di sintesi

#### 4.1.1 Processi di produzione dei NEPCM per temperature medio basse

Seguendo un metodo analogo a quello utilizzato per i Sali Solari, si è ritenuto di poter produrre i NEPCM con lo stesso metodo di sintesi precedentemente utilizzato fatti salvi i parametri di sintesi ( $T_{mix}$  24 °C) specifici dei Sali LiNa. Alla luce delle informazioni ottenute con lo studio del PCM per temperature medie ed in considerazione della buona similitudine delle caratteristiche, si è deciso di utilizzare le cariche che hanno dato i migliori risultati nel caso precedente per produrre i NEPCM a base di Sali LiNa. I CATAS sono stati aggiunti all'1% in peso durante la sintesi LAC dei Sali LiNa effettuando la dispersione assistita da sonicazione con gli stessi parametri USS utilizzati per i SS. I NEPCM sono stati essiccati sottovuoto a temperatura ambiente e successivamente fusi in stampo circolare con le stesse modalità usate in precedenza. I dischi di 13 cm di diametro e circa 3 cm di spessore sono stati utilizzati per il prelievo di campioni per DSC e per le misure con HTA.

### 4.2 La caratterizzazione

#### 4.2.1 Caratterizzazione termica con DSC della miscela di Sali LiNa

L'analisi DSC con Calorimetro Q200 – TA Instruments è stata effettuata su campioni circa 20 mg di materiale, ripetendo per 2 volte un ciclo termico di riscaldamento da -10 a +360 °C e successivo raffreddamento da +360 a -10 °C con rampa termica impostata a 10 °C/min operando in flusso di azoto. Il secondo ciclo termico è stato preso a riferimento per la caratterizzazione in quanto elimina la storia termica che ha subito il materiale durante il processo di sintesi, consentendo una migliore comparazione dei risultati. L'analisi termica ha fornito flusso termico e relativo calore specifico, temperature caratteristiche ed entalpie di trasformazione dei materiali a base di LiNa. In particolare, al secondo ciclo di riscaldamento, sono stati calcolati:

- flusso termico specifico ( $SHF_S$ ) e relativo calore specifico allo stato solido ( $c_{pSh}$ )
- temperatura del picco di fusione ( $T_m$ )
- entalpia di fusione del picco principale ( $\Delta H_m$ )
- flusso termico specifico ( $SHF_L$ ) e relativo calore specifico allo stato liquido ( $c_{pLh}$ )

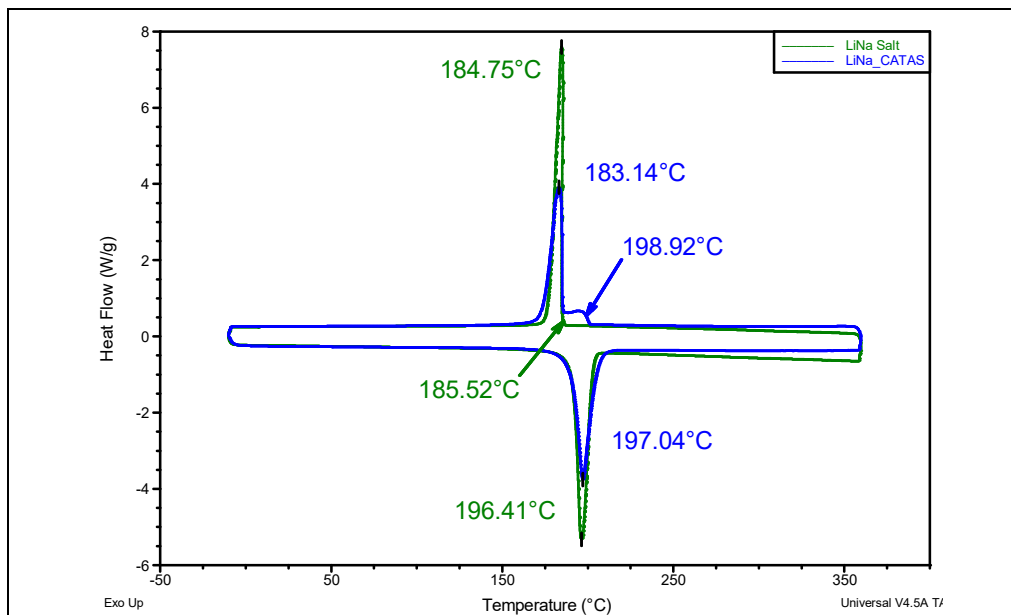
I calori specifici allo stato solido e liquido sono stati calcolati in prossimità, ma sufficientemente distanti, delle trasformazioni di fase di fusione e cristallizzazione. I risultati ottenuti sono riportati in [Tabella 6](#).

**Tabella 6. Caratteristiche termiche dei PCM a base di LiNa ottenute dall'analisi con calorimetro a scansione differenziale: flusso termico  $SHF_S$  e calore specifico  $c_{pSh}$  allo stato solido (pre-fusione), temperatura  $T_m$  ed entalpia  $\Delta H_m$  del picco di fusione principale e flusso termico  $SHF_L$  e calore specifico  $c_{pLh}$  allo stato liquido**

N.	Nome	$SHF_S$	$c_{pSh}$	$T_m$	$\Delta H_m$	$SHF_L$	$c_{pLh}$
		W/g	J/g °C	°C	J/g	W/g	J/g °C
1	Sali LiNa	0.3370	2.02	195.8	230.1	0.3606	2.16
2	LiNa_CATAS	0.3571	2.14	196.6	212.0	0.4468	2.68



L'impiego delle nanoparticelle di CaBDC con i Sali Lina hanno prodotto un miglioramento del 5.9% del calore specifico allo stato solido che sale al 24.1% quando si passa allo stato fuso. L'entalpia del picco principale diminuisce del 7.8% ma si può ritenere trascurabile in relazione all'andamento della curva DSC che per il NEPCM con CATAS distribuisce parte del calore assorbito al di fuori del picco principale; in maniera analoga il LiNa\_CATAS mostra una cristallizzazione anticipata e con una spalla rispetto ai Sali LiNa da soli (Figura 19).



**Figura 19. Confronto delle curve DSC del secondo ciclo termico con spalla di cristallizzazione anticipata a 200 °C dalla presenza dei CATAS**

#### 4.2.2 Caratterizzazione con HTA dei NEPCM a base di Sali LiNa

Le misure effettuate con il conduttimetro a temperatura ambiente mostrano (Tabella 7) un elevato valore della conducibilità dei Sali LINA di circa il 50% superiore ai Sali Solari. Tuttavia il NEPCM con CATAS produce una diminuzione della conducibilità termica del 5.7%. Come spiegato precedentemente per i Sali Solari, il risultato era atteso e non può essere considerato del tutto negativo. Infatti, si nota un incremento della capacità termica sia dei Sali Lina rispetto ai Sali Solari (+36.8%) che un miglioramento del LiNa\_CATAS (+8.1%) rispetto ai Sali Lina. I valori della diffusività anche in questo caso sono correlati agli altri due valori ( $\lambda_r$  e  $c_{pr}$ ) misurati dall'HTA e la variazione rispetta il valore atteso dell'Equazione 1.

**Tabella 7. Conducibilità, capacità e diffusività termica a  $T_{room}$  dei NEPCM prodotti**

N.	Nome	$\lambda_r$	$c_{pr}$	$\alpha_r$
		W/m °C	$\cdot 10^6$ J/m <sup>3</sup> °C	$\cdot 10^{-6}$ m <sup>2</sup> /s
1	Sali LiNa	1.350	2.08	0.647
2	LiNa_CATAS	1.273	2.25	0.562

## 5 Conclusioni

Gli obiettivi di questo lavoro consistevano nel realizzare e caratterizzare nuovi materiali per accumulo termico a cambiamento di fase (PCM) per il trasferimento e la conservazione del calore in impianti solari a concentrazione funzionanti a medio-bassa e media temperatura, con un focus specifico sui sistemi termoclini. I materiali studiati potevano essere valutati anche per l'impiego come Nano Fluidi (NF), se avessero soddisfatto alcune prerogative relative al comportamento reologico. Sono state studiate le miscele di Sali per definire una formulazione per applicazioni a media temperatura  $T_{mp}$  (200-350 °C) ed una formulazione per temperature medio basse  $T_{mbp}$  (120-200°C). In base ad una serie di criteri precedentemente definiti che includono efficienza energetica, economicità e sostenibilità, per applicazioni in  $T_{mp}$  è stata scelta la miscela di  $\text{NaNO}_3 / \text{KNO}_3$  in proporzione 60/40 in peso detta Sali Solari (SS) mentre per applicazioni in  $T_{mbp}$  è stata selezionata la miscela di  $\text{NaNO}_3 / \text{LiNO}_3$  in rapporto di peso 51/49 chiamata Sali LiNa (LiNa). Sono state selezionate undici tipologie di nanoparticelle (NPs), sia commerciali che sintetizzate in UNIPG, per produrre nuovi NEPCMs con proprietà migliorate rispetto ai PCM. Sono stati prodotti 12 campioni di Nano Enhanced PCM a base di Sali Solari, oltre ai SS puri, con metodo LAC+VD utilizzando principalmente la dispersione in solvente (DIW) assistita da ultrasuoni per comprendere l'effetto delle nanocariche nei PCM.

I 12 campioni di NEPCM e, come riferimento, anche i Sali Solari sono stati sottoposti a caratterizzazione delle proprietà principali. L'analisi con il calorimetro a scansione differenziale (DSC) ha consentito di misurare il calore specifico sia allo stato solido che allo stato liquido (prima e dopo la fusione) e l'entalpia di fusione con la relativa temperatura di picco. Un aumento del calore specifico corrisponde ad un incremento della capacità termica e della densità di energia catturata e, nel caso di utilizzo come HTF, ad un miglioramento del trasporto di energia. I test hanno dimostrato che si ottengono sensibili incrementi del calore specifico in 11 dei 12 NEPCM con un miglioramento superiore al +40% del  $C_{ps}$  per 5 miscele (Figura 6) e del  $C_{pl}$  per 7 miscele (Figura 8) delle 12 prodotte. In particolare, la formulazione **SS CATAS** mostra un miglioramento del calore specifico in solido dell'**+85.6 %** e del **+101.3%** in fuso rispetto ai Sali Solari. I valori delle entalpie sono rimasti sostanzialmente invariati con deviazioni standard inferiori al 3.5% e con  $T_m$  di  $226 \pm 1$  °C. Le nano particelle CATAS sono materiali innovativi appartenenti al gruppo dei Metal Organic Frameworks (MOF) sintetizzati con metodo UNIPG a bassa energia partendo da componenti, di riciclo del PET e di edilizia, molto economiche ed ecosostenibili e quindi rispondenti alle specifiche di riduzione del costo e riduzione dell'impatto ambientale.

L'analisi dei materiali con l'analizzatore di trasferimento di calore (HTA) effettuata a temperatura ambiente ha restituito i valori caratteristici di conducibilità termica ( $\lambda_r$ ), capacità termica ( $c_{pr}$ ), diffusività termica ( $\alpha_r$ ). La conducibilità dei campioni mostra in generale variazioni trascurabili ad eccezione del campione SS\_Cu12Sn per cui si riduce del 32.8%. Per gli altri NEPCM la presenza di cariche a  $T_{room}$  costituisce solamente un difetto della perfezione cristallina dei Sali a scapito di  $\lambda_r$ ; inoltre, la quantità, la morfologia e la tipologia delle cariche non consente la formazione di percorsi preferenziali per la conduzione del calore in condizioni di  $T_{room}$  se non nei casi di SS\_04Al e di SS\_03CNT per cui i modesti incrementi di conducibilità trovano spiegazione nella morfologia delle micrografie SEM. Le misure della capacità termica volumetrica sono in linea con la tendenza dei valori rilevati al DSC. Anche in questo caso si ha un generale miglioramento della capacità termica ed in particolare i due campioni a base di MOF mostrano incrementi di +15.1% e +18.4% rispettivamente per CATAS e ALTAS. Anche la diffusività termica non mostra variazioni particolarmente rilevanti che tuttavia sono correlabili alle variazioni degli altri due parametri precedenti secondo l'Equazione 1.

Le micrografie FESEM, effettuate fino a 50000 ingrandimenti, hanno fornito importanti informazioni sulle caratteristiche dei materiali in termini di spiegazione dei risultati delle proprietà termiche e della sintesi dei NEPCM. È stato possibile correlare la morfologia superficiale agli effetti delle nanocariche sui Sali Solari ed apprezzare la qualità della dispersione. Nel caso dei campioni SS\_02Al e SS\_08Al si è vista la perfetta dispersione delle particelle nanometriche che nel secondo materiale assume un tipico posizionamento selettivo a bordo grano già riscontrato in letteratura. Le strutture ad accrescimento preferenziale di SS\_04Al e l'ottima dispersione dei CNT in SS\_03CNT spiegano il miglioramento della conducibilità termica. D'altra

parte, si spiega anche lo scarso risultato di SS\_05CNT dove l'eccessiva quantità di filler ha impedito la dispersione producendo agglomerati di nanotubi. Dalle micrografie SEM si comprende anche l'inefficacia del campione SS\_06Al, unico ad avere tutti risultati negativi, per l'interazione con i Sali che hanno impedito la dispersione nanometrica e del campione SS\_Cu che ha disatteso alcuni risultati, anch'esso per l'interazione con i Sali nitrati. In particolare, dalle immagini SEM si nota la morfologia a piastrina di spessore nanometrico del MOF CATAS e del suo effetto sulla morfologia dei Sali Solari. Le strutture cristalline dei grani di Sali Solari appaiono accresciute con forma geometrica regolare e "spigoli rettilinei vivi" che lasciano supporre un effetto nucleante ordinato delle nanocariche sulla struttura cristallina dei Sali. Tale effetto influenza positivamente le proprietà termiche ricercate fornendo un incremento della capacità termica in un range di temperatura che migliora densità e trasporto di energia in un ampio range del ciclo termico.

I test reologici eseguiti sia in regime transitorio che nel dominio delle frequenze hanno mostrato che sia i Sali Solari che il PCM migliorato con nanocariche SS\_CATAS possiedono viscosità adatte per l'impiego come mezzi di accumulo di calore ma anche come fluidi per il trasferimento del calore HTF. In particolare, nei test effettuati in frequency sweep, il NEPCM con CATAS mostra un andamento della viscosità che lo rende particolarmente adatto all'impiego in sistemi termoclini.

I test a cicli termici (-10/+360 °C) ripetuti dei Sali Solari e del SS\_CATAS, attraverso la valutazione ripetitiva dei parametri caratteristici  $C_{pS,L}$ ,  $\Delta H_{m,c}$ ,  $T_{m,c}$ , hanno confermato la completa reversibilità nei cicli termici di carica/scarica dei materiali.

I risultati ottenuti per i sistemi a base di Sali Solari sono stati utilizzati per la produzione di NEPCM a base di Sali LiNa. In maniera parallela ai SS sono stati prodotti e caratterizzati i campioni migliori in termini di proprietà termiche con DSC e HTF. Anche in questo caso i risultati sono stati soddisfacenti migliorando le proprietà del PCM di base. In particolare, la miscela LiNa\_CATAS mostra un incremento della capacità termica misurata con DSC sia in fase solida (+6%) che dopo la fusione (+24%) che trova corrispondenza anche nella misura con HTA del  $c_{pr}$  (+8%).

In conclusione, si sono ottenute molteplici informazioni sulle caratteristiche di molti NEPCM che ha consentito la realizzazione di un database delle proprietà dei NEPCM. Molti dei PCM modificati con nanoparticelle hanno fornito risultati migliorati delle proprietà termiche dei PCM di base. In particolare, le strutture metallorganiche MOF denominate CATAS hanno fornito i migliori risultati complessivi dei 12 NEPCM prodotti. I PCM modificati con CATAS hanno soddisfatto tutte le specifiche richieste in termini di densità di energia catturata, miglioramento del trasporto di energia, riduzione del costo, riduzione dell'impatto ambientale, riduzione delle perdite di calore, completa reversibilità durante i cicli multipli di carica/scarica, stabilità e sicurezza. Questi NEPCM si possono ritenere materiali a cambio di fase migliorati che possono essere efficacemente impiegati sia come mezzi di accumulo che come fluidi per il trasferimento del calore (HTFs) con un ulteriore vantaggio nei sistemi termoclini.

Ulteriori sviluppi di ricerca sono auspicabili valutando l'ottimizzazione delle formulazioni con le nanocariche considerate, la caratterizzazione di altre proprietà funzionali all'impiego in impianti solari, l'effetto sinergico di diversi nanofillers, l'utilizzo di altre tipologie di nanoparticelle e di altri PCM anche per altri ranges di temperatura. I risultati ottenuti con questo studio e la raccolta delle proprietà caratteristiche dei NEPCM studiati potranno essere utilizzati per la prosecuzione delle attività di ricerca. In particolare, gli effetti delle nanocariche in miscele di Sali per temperature medio-basse e medie potranno essere di supporto per lo sviluppo della linea di attività LA1.16 del PAR2021 relativa a NEPCM per alte temperature (>300 °C)

## 6 Riferimenti bibliografici

- [1] Sharma, V.V. Tyagi, C.R. Chen, D. Buddhi, Review on thermal energy storage with phase change materials and applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13 (2009) 318–345
- [2] Pielichowska K, Pielichowski K. Phase change materials for thermal energy storage. *Progress in Materials Science* 2014; 65:67-123.
- [3] Par2012 M. Chieruzzi, J.M. Kenny, A. Miliozzi, Università di Perugia–Report RdS/PAR2013/081 – “Studio e sviluppo di un mezzo di accumulo a calore latente a media temperatura (200-400°C) costituito da una miscela di Sali e nanoparticelle”
- [4] Par2013 M. Chieruzzi, J.M. Kenny, Università di Perugia–Report RdS/PAR2013/227 – “Studio, produzione e caratterizzazione di un nanoPCM, sia in forma massiva che micro incapsulata, con temperatura di fusione prossima a 220°C”
- [5] 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”
- [6] M. Chieruzzi, G.F. Cerritelli, A. Miliozzi, J.M. Kenny, “Effect of nanoparticles on heat capacity of nanofluids based on molten salts as PCM for thermal energy storage”, *Nanoscale Research Letters*, 2013;8:448
- [7] A. Miliozzi, A. Spadoni, E. Veca, S. Sau, R. Liberatore, M. Lanchi, “Selezione e caratterizzazione di sali e nanoparticelle per lo sviluppo di sistemi innovativi a proprietà termiche incrementate e identificazione dei metodi di sintesi”, ENEA - Report RdS/PTR(2019)/083
- [8] V.M.B.Nunes, C.S.Queirós, M.J.V.Lourenço,F.J.V.Santos, C.A.Nieto de Castro “Molten salts as engineering fluids – A review: Part I. Molten alkali nitrates” *Applied Energy*, Volume 183, 1 December 2016, Pages 603-611
- [9] R. W. Bradshaw and R. W. Carling 1987 “A Review of the Chemical and Physical Properties of Molten Alkali Nitrate Salts and Their Effect on Materials Used for Solar Central Receivers” *Proc. Vol. 1987-7* 959
- [10] [www.evonik.com/Cok84](http://www.evonik.com/Cok84)
- [11] [www.sasol.com/SIRAL40](http://www.sasol.com/SIRAL40)
- [12] [www.sudchemie.com/DISPERAL P2](http://www.sudchemie.com/DISPERAL P2)
- [13] [www.evonik.com/AEROSIL-200](http://www.evonik.com/AEROSIL-200)
- [14] [www.evonik.com/AEROSIL-300](http://www.evonik.com/AEROSIL-300)
- [15] Ma B, Shin D, Banerjee D. “Synthesis and Characterization of Molten Salt Nanofluids for Thermal Energy Storage Application in Concentrated Solar Power Plants-Mechanistic Understanding of Specific Heat Capacity Enhancement”. *Nanomaterials* (Basel). 2020 Nov 16;10(11):2266.
- [16] [www.numanova.com/prodotti/EC\\_Cu\\_OFE](http://www.numanova.com/prodotti/EC_Cu_OFE)
- [17] [https://www.italeaf.com/EB\\_CuSn12](https://www.italeaf.com/EB_CuSn12)
- [18] [www.arkema.com/graphistrength](http://www.arkema.com/graphistrength)
- [19] Dominici F, Puglia D, Luzi F, Sarasini F, Rallini M, Torre L. “A Novel Class of Cost Effective and High Performance Composites Based on Terephthalate Salts Reinforced Polyether Ether Ketone”. *Polymers* (Basel). 2019 Dec 14;11(12):2097.

- [20] Dominici F, Sarasini F, Luzi F, Torre L, Puglia D. "Thermomechanical and Morphological Properties of Poly(ethylene terephthalate)/Anhydrous Calcium Terephthalate Nanocomposites". *Polymers (Basel)*. 2020 Jan 30;12(2):276.
- [21] G. P. Panasyuk, L. A. Azarova, Mishal Khaddaj, G. P. Budova, I. L. Voroshilov, T. V. Grusha, and A. D. Izotov "Preparation and Properties of Sodium, Potassium, Magnesium, Calcium, and Aluminum Terephthalates" *Inorganic Materials*, Vol. 39, No. 12, 2003, pp. 1292–1297
- [22] M. Sánchez-Sánchez, N. Getachew, K. Díaz, M. Díaz-García, Y. Chebudeb, I. Díaz "Synthesis of metal–organic frameworks in water at room temperature: salts as linker sources" *Green Chem.*, 2015, 17, 1500
- [23] William P. Mounfield III, Krista S. Walton "Effect of synthesis solvent on the breathing behavior of MIL-53(Al)" *Journal of Colloid and Interface Science* 447 (2015) 33–39
- [24] B. Farajmand, N. Dalali, S. Keshavarz, M. S. Lakmehsari "Application of MIL-53(Al) prepared from waste materials for solid-phase microextraction of propranolol followed by coronadischarge-ion mobility spectrometry (CD-IMS)" *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 189 (2020) 113418
- [25] S. Stegmaier, T. F. Fässler, "A Bronze Matryoshka: The Discrete Intermetallic Cluster [Sn@Cu<sub>12</sub>@Sn<sub>20</sub>]<sub>12</sub>– in the Ternary Phases A<sub>12</sub>Cu<sub>12</sub>Sn<sub>21</sub> (A = Na, K)", *Journal of the American Chemical Society*, 2011 Vol. 133; Iss. 49
- [26] Loiseau T, Serre C, Huguenard C, Fink G, Taulelle F, Henry M, Bataille T, Férey G. "A rationale for the large breathing of the porous aluminum terephthalate (MIL-53) upon hydration". *Chemistry*. 2004 Mar 19;10(6):1373-82. doi: 10.1002/chem.200305413. PMID: 15034882.
- [27] M. Schuller, F. Little, D. Malik, M. Betts, Q. Shao, J. Luo, W. Zhong, S. Shankar, A. Padmanaban "Molten Salt-Carbon Nanotube Thermal Energy Storage for Concentrating Solar Power Systems" The Space Engineering Research Center - Texas Engineering Experiment Station -Texas A&M University, Final Report March 31, 2012
- [28] Muhammad Mahmud Jamil, Nor Azwadi Che Sidik, Umar Sanusi Umar, Muhammad Tukur Hamisu, Aisha Sa'ad, "Carbon Nanotube for Solar Energy Applications: A Review" *Journal of Advanced Research in Fluid Mechanics and Thermal Sciences* 56, Issue 2 (2019) 233-247
- [29] Yanze Wu, Jinli Li, Min Wang, Huaiyou Wang, Yuan Zhong, Youjing Zhao, Ming Wei and Yan Li, "Solar salt doped by MWCNTs as a promising high thermal conductivity material for CSP" *RSC Adv.*, 2018, 8, 19251

## 7 Abbreviazioni ed acronimi

<b>PCM</b>	materiali a cambio di fase
<b>NEPCM</b>	materiali a cambio di fase nano migliorati
<b>CSP</b>	impianti solari a concentrazione
<b>NFs</b>	nano fluidi
<b>T<sub>mp</sub></b>	impianti funzionanti a temperature medie
<b>T<sub>mhp</sub></b>	impianti funzionanti a temperature medio-basse
<b>SS Sali</b>	Solari
<b>LiNa</b>	Sali LiNa (LiNO <sub>3</sub> /NaNO <sub>3</sub> )
<b>LAC</b>	liquid-assisted compounding
<b>VC</b>	essiccazione in forno a vuoto o in depressione
<b>MeM</b>	metodo a Sali fusi o melt mixing
<b>MOF</b>	strutture organo/inorganiche o metallorganiche
<b>DSC</b>	calorimetro a scansione differenziale
<b>HTA</b>	analizzatore del trasferimento di calore
<b>FE-SEM</b>	microscopio a scansione elettronica con emissione di campo
<b>NPs</b>	nanoparticelle o nanocariche
<b>C<sub>psh</sub></b>	calore specifico in solido
<b>C<sub>pLh</sub></b>	calore specifico in fuso
<b>HTF</b>	fluidi per il trasferimento di calore
<b>CATAS</b>	Sali di calcio tereftalato anidro
<b>TES</b>	sistemi di accumulo termico
<b>UNIPG</b>	Università degli Studi di Perugia
<b>ΔH<sub>m</sub></b>	entalpia di fusione
<b>ΔH<sub>c</sub></b>	entalpia di cristallizzazione
<b>SHF<sub>S</sub></b>	flusso termico specifico allo stato solido
<b>SHF<sub>L</sub></b>	flusso termico specifico allo stato liquido
<b>T<sub>m</sub></b>	temperatura del picco di fusione
<b>T<sub>room</sub></b>	temperatura ambiente
<b>λ<sub>r</sub></b>	Conducibilità termica
<b>C<sub>pr</sub></b>	Capacità termica
<b>α<sub>r</sub></b>	Diffusività termica
<b>CNT</b>	nanotubi di carbonio
<b>ρ</b>	densità
<b>kX</b>	10 <sup>3</sup> ingrandimenti
<b>TRT</b>	test in regime transitorio
<b>FST</b>	test in variazioni di frequenza
<b>η</b>	viscosità
<b>η*</b>	viscosità complessa
<b>CaBDC</b>	benzenedicarbossilato di calcio (MOF)

## 8 Elenco delle figure

- Figura 1. Grafici DSC dei Sali Nitrati di base
- Figura 2. Grafico della solubilità di  $\text{KNO}_3$  e  $\text{NaNO}_3$  in funzione della temperatura per 100 g di acqua
- Figura 3. Confronto del ciclo termico DSC heating / cooling ( $T = -10 / 360 \text{ }^\circ\text{C} - \text{h.r. } 10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ) dei Sali solari prodotti con sintesi in solvente LAC+VD e sintesi in fuso MeM
- Figura 4. Grafico della solubilità di  $\text{LiNO}_3$  e  $\text{NaNO}_3$  in funzione della temperatura per 100 g di acqua
- Figura 5. Confronto del ciclo termico DSC heating / cooling ( $T = -10 / 360 \text{ }^\circ\text{C} - \text{h.r. } 10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ) dei Sali LiNa prodotti con sintesi in solvente LAC+VD e sintesi in fuso MeM
- Figura 6. Miscelazione delle nanocariche nella soluzione salina LAC del processo di sintesi LAC+VD con a) agitazione magnetica e b) agitazione magnetica e processo ultrasonico
- Figura 7. a) Forno utilizzato per il Vacuum Drying e b) dischi di Sali Solari nanocaricati
- Figura 8. Istogrammi per il confronto del calore specifico dei NEPCM allo stato solido prima della fusione
- Figura 9. Istogrammi per il confronto dell'entalpia di fusione dei NEPCM prodotti
- Figura 10. Istogrammi per il confronto del calore specifico dei NEPCM allo stato liquido dopo fusione
- Figura 11. Istogrammi comparativi della conducibilità termica a  $T_{\text{room}}$  dei NEPCM prodotti
- Figura 12. Grafici di confronto della capacità termica dei NEPCM a  $T_{\text{room}}$
- Figura 13. Istogrammi della diffusività termica dei NEPCM a temperatura ambiente
- Figura 14. Micrografie FE-SEM dei NEPCM a 5000 ed a 25000 ingrandimenti. Per la formulazione SS\_02Al con nanoparticelle di  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , SS\_Cu con rame, SS\_03CNT e SS\_05CNT contenenti nanotubi di carbonio si riportano anche immagini a 50000 X.
- Figura 15. Micrografie FE-SEM dei NEPCM a 5000 ed a 25000 ingrandimenti. Per la formulazione SS\_Cu con nanoparticelle di rame si riportano anche immagini a 50000 X.
- Figura 16. Micrografie FE-SEM dei NEPCM a 5000 ed a 25000 ingrandimenti. Per le formulazioni SS\_03CNT e SS\_05CNT contenenti nanotubi di carbonio si riportano anche immagini a 50000 X.
- Figura 17. Misure reologiche di confronto tra Sali Solari e SS\_CATAS con a) test in transitory e b) test in frequency sweep
- Figura 18. Curve DSC dei cicli termici di verifica della stabilità e reversibilità di a) Sali Solari e b) SS\_CATAS
- Figura 19. Confronto delle curve DSC del secondo ciclo termico con spalla di cristallizzazione anticipata a  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  dalla presenza dei CATAS

## 9 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
- Tabella 3. Formulazioni di NEPCM a base di Sali Solari
- Tabella 4. Caratteristiche termiche dei NEPCM ottenute dall'analisi con calorimetro a scansione differenziale: flusso termico  $\text{SHF}_S$  e calore specifico  $c_{pSh}$  allo stato solido (pre-fusione), temperatura  $T_m$  ed entalpia  $\Delta H_m$  del picco di fusione principale e flusso termico  $\text{SHF}_L$  e calore specifico  $c_{pLh}$  allo stato liquido (post-fusione)
- Tabella 5. Conducibilità, capacità e diffusività termica a  $T_{\text{room}}$  dei NEPCM prodotti
- Tabella 6. Caratteristiche termiche dei PCM a base di LiNa ottenute dall'analisi con calorimetro a scansione differenziale: flusso termico  $\text{SHF}_S$  e calore specifico  $c_{pSh}$  allo stato solido (pre-fusione), temperatura  $T_m$  ed entalpia  $\Delta H_m$  del picco di fusione principale e flusso termico  $\text{SHF}_L$  e calore specifico  $c_{pLh}$  allo stato liquido
- Tabella 7. Conducibilità, capacità e diffusività termica a  $T_{\text{room}}$  dei NEPCM prodotti

## Curriculum scientifico del gruppo di lavoro



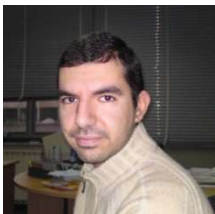
### **Prof. Luigi Torre**

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).