

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 ad alta temperatura

F. Dominici, M. Rallini, L. Torre



A.D. 1308
unipg

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI
DI PERUGIA

Report RdS/PTR(2021)/086

SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DI NUOVI MATERIALI PER IL TRASFERIMENTO E LA CONSERVAZIONE DEL CALORE A PROPRIETÀ TERMICHE INCREMENTATE PER APPLICAZIONI AD ALTA TEMPERATURA

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

Dicembre 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - III 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: LA1.14 - Sintesi e caratterizzazione di Nano Fluidi e/o Nano Enhanced PCM per applicazioni ad alta 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..... | 3 |
| 1 INTRODUZIONE..... | 4 |
| 2 I MATERIALI DI BASE | 5 |
| 2.1 STUDIO DEI SALI DI BASE | 5 |
| 2.2 PREPARAZIONE DEI SALI NITRATI DI POTASSIO..... | 6 |
| 2.3 PREPARAZIONE DEI SALI TERNARI DI CLORO..... | 7 |
| 2.4 SELEZIONE E SINTESI DELLE NANOCARICHE | 9 |
| <i>Nano cariche per NEPCM a base di KNO₃</i> | 9 |
| <i>Nano cariche per NEPCM a base di ETC</i> | 10 |
| 3 STUDIO, SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DI MISCELE PCM-NANOPARTICELLE..... | 11 |
| 3.1 I PROCESSI DI SINTESI..... | 11 |
| 3.1.1 <i>Sintesi delle nanocariche</i> | 11 |
| 3.1.2 <i>Formulazioni e processi di produzione dei NEPCM</i> | 11 |
| 3.2 CARATTERIZZAZIONE | 13 |
| 3.2.1 <i>Caratterizzazione termica</i> | 13 |
| <i>Calorimetria dei NEPCM a base di KNO₃</i> | 13 |
| <i>Calorimetria dei NEPCM a base di ETC</i> | 17 |
| 3.2.2 <i>Caratterizzazione morfologica</i> | 21 |
| <i>Analisi morfologica delle nanocariche selezionate</i> | 22 |
| <i>Analisi morfologica dei NEPCM a base di KNO₃</i> | 25 |
| <i>Analisi morfologica dei NEPCM a base di ETC</i> | 27 |
| 4 CONCLUSIONI..... | 29 |
| 5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI | 31 |
| 6 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI..... | 33 |
| 7 ELENCO DELLE FIGURE | 34 |
| 8 ELENCO DELLE TABELLE | 34 |
| 9 CURRICULUM SCIENTIFICO DEL GRUPPO DI LAVORO..... | 35 |

Sommario

Gli studi relativi alla Linea di Attività (LA1.14) sono stati rivolti alla sintesi ed alla caratterizzazione di nuovi materiali per il trasferimento e la conservazione del calore in impianti a concentrazione solare (CSP); tali studi contemplano anche il ricorso a nanotecnologie per ottenere proprietà termiche incrementate in applicazioni ad alta temperatura. In particolare, lo studio si è posto l'obiettivo di ottenere materiali a cambio di fase nano migliorati (NEPCM) per l'accumulo e di nano fluidi (NF) per il trasferimento di calore per incrementarne l'efficienza termica in tutte le fasi operative dei CSP operanti ad alta temperatura (300-550 °C). Lo studio preliminare dei materiali a cambio di fase (PCM) ha condotto alla scelta di due diversi PCM per coprire questo ampio range di temperature; il nitrato di potassio (KNO_3) è risultato essere il PCM di base adeguato a coprire la fascia inferiore del range di alte temperature considerato in ragione delle sue proprietà termiche, della facilità di utilizzo e della convenienza del costo. Per la fascia superiore delle alte temperature è stata scelta una miscela ternaria di Sali cloruri che, oltre a soddisfare i criteri relativi alle proprietà termiche, offre anche un notevole vantaggio economico. In particolare, cloruro di magnesio (MgCl_2), cloruro di potassio (KCl) e cloruro di sodio (NaCl) sono stati miscelati in una formulazione quasi-eutettica (ETC) con proporzione molare 44.7:25.8:29.4 in moli di MgCl_2 :KCl:NaCl. Le preparazioni di KNO_3 ed ETC sono state sintetizzate con il metodo innovativo a basso costo e impatto energetico/ambientale per liquid-assisted compounding (LAC) associata ad essiccazione in depressione (VD) già utilizzato con successo nella precedente LA1.13. La selezione delle nanocariche, da utilizzare nei PCM per migliorare le proprietà di accumulo e trasferimento del calore è stata effettuata in base alla letteratura scientifica e all'esperienza degli enti di ricerca. Per la formulazione dei nove materiali sulla base dei due PCM sono state considerate nano cariche a base di ossidi e nitruri metallici e semi-metallici, minerali, e strutture organo/inorganiche (MOF) sia commerciali che parzialmente o completamente di sintesi UNIPG. Si è tenuto conto di alcuni parametri, quali tipo, forma, distribuzione dimensionale, resistenza alla corrosione, determinanti per la risposta dei materiali dal punto di vista termico. I materiali prodotti sono stati sottoposti a caratterizzazione delle proprietà termiche e delle caratteristiche morfologiche. 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 alta temperatura (T_h). I NEPCM hanno mostrato una o più caratteristiche migliorate rispetto ai materiali attualmente in uso nei CSP. Alcuni risultati sono stati particolarmente incoraggianti con consistenti miglioramenti di alcune proprietà di primaria importanza. I test hanno dimostrato che si ottengono **sensibili incrementi del calore specifico medio (miglioramento superiore al +50%) nel range termico di applicazione per 3 dei 7 NEPCM con un miglioramento superiore al +140% del calore specifico in solido (C_{psh}) per 3 miscele ed aumento del calore specifico in fuso (C_{pLh}) che risulta più che raddoppiato per 3 miscele NEPCM delle 7 prodotte**. In particolare, la formulazione KNO_3 _C84 mostra un miglioramento del C_p in fase solida dell'+187 % e del +137% in fuso rispetto ai Sali KNO_3 di base. Si ottengono anche modesti incrementi dell'entalpia di trasformazione di fase che restano compresi tra +4.4 % e del +8.2%. 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, molti dei PCM modificati con nanoparticelle hanno prodotto un miglioramento delle proprietà termiche rispetto ai PCM di base. In particolare, la miscela di nanoparticelle di ossido di silicio ed ossido di alluminio, le strutture metallorganiche MOF denominate MIL53 e le nanosfere di lega metallica rame/stagno hanno fornito i migliori risultati complessivi tra tutti NEPCM prodotti. I PCM modificati con C84, MIL53 e B12 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, 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 per il trasferimento del calore (HTF).

1 Introduzione

Gli impianti solari termodinamici a concentrazione (CSP) costituiscono, oggi più che mai, una importante realtà nel sistema di produzione dell'energia elettrica sostenibile. Le recenti politiche di sostenibilità e tutela ambientale hanno focalizzato l'attenzione della comunità scientifica, sviluppando molteplici studi per l'evoluzione degli impianti di energia solare. Lo sviluppo e la piena diffusione di questi impianti risultano però legati alla loro efficienza, sostenibilità ed economicità. Infatti, l'efficienza dei fluidi termovettori (assorbimento e trasporto dell'energia solare catturata) nonché la capacità dei TES con materiali di accumulo termico (conservazione del calore nel breve medio periodo) sono elementi fondamentali 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).

Di recente, gli studi sui fluidi e sui materiali a cambiamento di fase (PCM) con proprietà termiche migliorate attraverso l'uso di nanotecnologie hanno richiamato l'attenzione della comunità scientifica mondiale [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 capacità energetica.

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 gruppi di materiali nano modificati da poter utilizzare in impianti solari che operano ad alte 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). Alla luce 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) e del PTR2019-2021 LA1.13 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 sei nanoparticelle con cui sono state realizzate 9 miscele a base dei due PCM per alte temperature in prima ($T_{h1} \approx 350^\circ\text{C}$) e seconda fascia ($T_{h2} \approx 450^\circ\text{C}$). Il metodo di sintesi utilizzato è a due step con miscelazione ad ultrasuoni, per consentire una efficace dispersione delle NPs anche con grandi quantità di NEPCM.

La successiva caratterizzazione delle formulazioni prodotte ha fornito importanti informazioni sullo sviluppo di materiali per l'accumulo ed il trasporto di calore migliorati con le nanotecnologie. 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 ed entalpia di trasformazione; la ripetibilità dei cicli termici ha verificato il soddisfacimento dei criteri di impiego dei NEPCM negli impianti CSP quali reversibilità del ciclo e possibilità di impiego come mezzi di accumulo del calore sia 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/nanocariche con temperatura di fusione alte. Nella prima parte del lavoro sono stati studiati i PCM ed i relativi metodi di sintesi da utilizzare per la produzione dei PCM modificati con nanoparticelle. Successivamente sono stati realizzati i NEPCM e caratterizzate le proprietà termiche. Infine, sono state analizzate le caratteristiche morfologiche, a sostegno delle proprietà termiche ottenute e per la valutazione dell'impiego dei NEPCM in impianti solari.

2 I materiali di base

La scelta dei materiali a cambio di fase da impiegare negli impianti operanti ad alta temperatura (350-500 °C) in prima (T_{h1}) e seconda (T_{h2}) fascia di temperature, è stata effettuata in base ai criteri di funzionalità, di efficienza energetica e di economicità. Alcuni Sali di azoto e di cloro hanno soddisfatto al meglio i molteplici criteri di selezione individuati. I criteri di funzionalità tengono conto delle caratteristiche fisiche e chimiche 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 caratterizza le proprietà specifiche quali calore sensibile e latente, capacità, conducibilità e diffusività termica ed altri parametri propri dei PCM. Infine, la valutazione dei costi in relazione alle proprietà precedentemente descritte, fornisce un criterio esclusivo per la scelta della miscela di Sali da utilizzare. Considerando la letteratura scientifica trovata e mettendo a sistema l'esperienza dell'ENEA sviluppata con anni di ricerca nel settore degli impianti solari [7], tenendo conto dei criteri descritti, la scelta del PCM di base per applicazioni a T_{h1} è ricaduta sui sali di nitrato di potassio (KNO_3). Questi Sali nitrati in letteratura mostrano range di temperatura del picco di fusione compreso tra 330 e 360 °C con massimo intorno a 338 °C. Hanno buona capacità di accumulo, viscosità e corrosività compatibili con l'impiego in impianti solari e costi contenuti. Con modalità analoghe è stata scelta una miscela di Sali a tre componenti per le applicazioni T_{h2} costituita in peso da 53.90% di cloruro di magnesio, 24.35% di cloruro di potassio, il 21.75% di cloruro di sodio, temperature di fusione comprese tra 360 e 460 °C con massimo intorno a 385-405°C. La miscela quasi Eutettica Trifase di Sali Cloruri ETC è risultata particolarmente interessante soprattutto per il costo molto basso in relazione alle buone caratteristiche termiche nelle applicazioni come PCM [8, 9,10,11].

2.1 Studio dei Sali di base

La produzione dei NEPCM ha richiesto uno studio preliminare dei Sali di base cioè del nitrato di potassio (KNO_3), e della miscela ternaria di Sali di cloro (ETC). Campioni di circa 20 mg di nitrato di potassio, preventivamente essiccato in forno a vuoto per 24 h a 105°C con 0.2 bar di pressione, 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 due 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 (Heat Flow – T) che hanno consentito l'analisi delle proprietà termiche. In [Figura 1a](#) è riportato un esempio delle curve DSC. In maniera analoga, dopo un trattamento di essiccazione terminato con la permanenza dei Sali in forno a vuoto per 24 h a 240 °C e 0.2 bar, i campioni di Sali ternari di cloro sono stati analizzati con doppio ciclo termico a 10 °C/min con I° heating tra 40 e 480 °C, I° cooling fino a 300 °C, II° heating fino a 480 °C e II° cooling fino a 40 °C. Tale ciclo termico si è reso necessario per escludere la presenza di composti indesiderati nella formulazione (H_2O , HCl, $MgOHCl$, etc.). Una curva rappresentativa dei test su ETC è riportata in [Figura 1b](#). I valori medi rilevati per le entalpie di trasformazione (entalpia di fusione ΔH_m e di cristallizzazione ΔH_c calcolate come integrale dell'area sottesa alla curva di trasformazione normalizzata alla massa del campione) e per le temperature dei picchi principali sono riportati in [Tabella 1](#).

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

| PCM | 1 st heating | | 1 st cooling | | 2 nd heating | | 2 nd cooling | |
|-----------------------|-------------------------|------------------|-------------------------|------------------|-------------------------|------------------|-------------------------|------------------|
| | ΔH (J/g) | | | | | | | |
| | $\Delta H_{m'}$ | $\Delta H_{m''}$ | $\Delta H_{c'}$ | $\Delta H_{c''}$ | $\Delta H_{m'}$ | $\Delta H_{m''}$ | $\Delta H_{c'}$ | $\Delta H_{c''}$ |
| KNO ₃ | 48 | 92 | 93 | 26 | 47 | 90 | 90 | 27 |
| ETC | 139 | | 138 | | 140 | | 139 | |
| Peak Temperature (°C) | | | | | | | | |
| KNO ₃ | 135 | 338 | 328 | 120 | 134 | 338 | 328 | 119 |
| ETC | 412 | 435 | 389 | 375 | 385 | 405 | 390 | 378 |

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 [12],15].

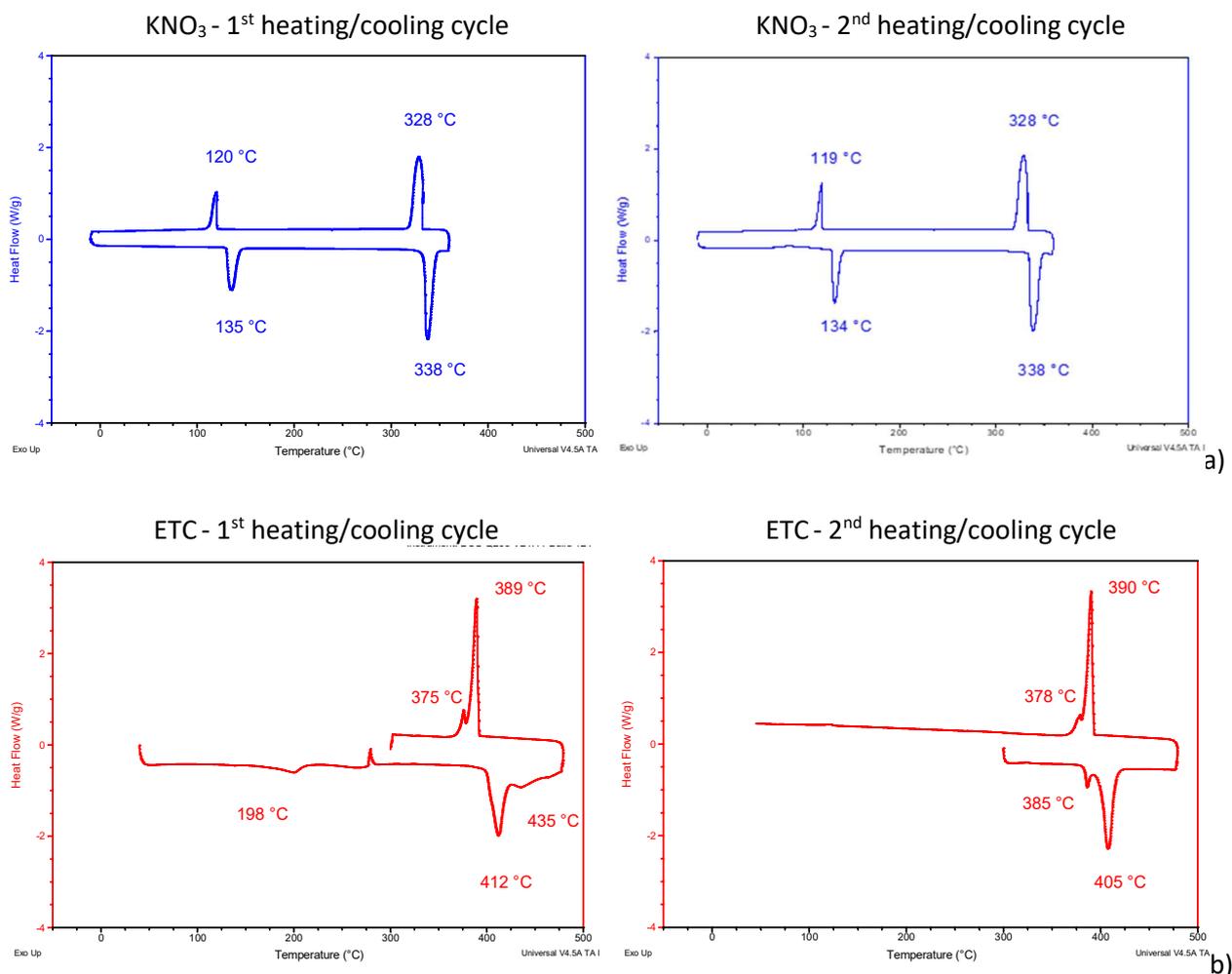


Figura 1. Grafici delle curve DSC di sali: (a) KNO₃, (b) ETC

2.2 Preparazione dei Sali nitrati di potassio

La sintesi del KNO₃ è stata effettuata per mezzo di Liquid Assisted Compounding (LAC) + Vacuum Drying (VD). I Sali nitrati nel processo LAC sono stati disciolti in una soluzione di 200 ml di acqua deionizzata (DIW) riscaldando a 60 °C ed aggiungendo 200 g di Nitrato di Potassio con miscelazione continua per mezzo di stirrer magnetico fino alla completa dissoluzione del KNO₃ ottenendo 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 dalla minima quantità (100 ml H₂O per 108 g di KNO₃) di solvente a 60 °C, aumentata del 8%

come margine di sicurezza per compensare eventuali perdite per evaporazione durante la miscelazione e per evitare la precipitazione dei Sali in caso di raffreddamento durante lo spostamento in essiccazione. Sebbene in questo caso il trattamento con ultrasuoni non fosse necessario alla dissoluzione dei Sali di potassio, è stato comunque applicato per riprodurre la stessa storia di processo dei successivi NEPCM, in modo da rendere i Sali di base quanto più possibile confrontabili con i materiali nano modificati.

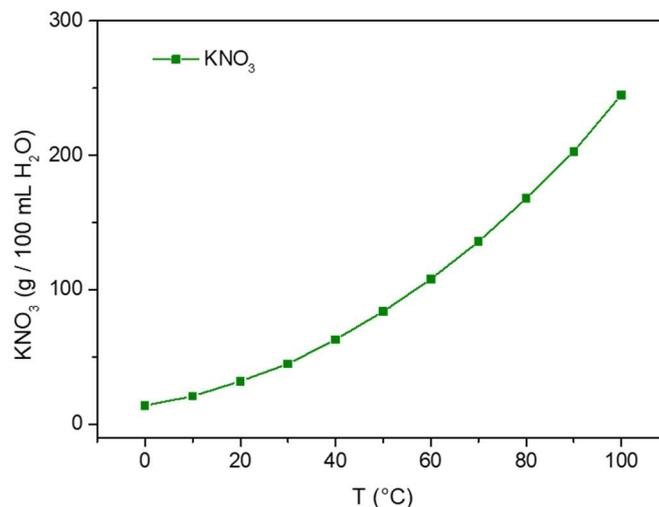


Figura 2. Curva di solubilità del KNO₃ in acqua in funzione della temperatura

A tale scopo è stato impiegato 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 (Figura 3a). Al termine della miscelazione con agitazione e sonicazione, la soluzione è stata sottoposta ad essiccazione in un forno a vuoto Vuototest – Mazzali Systems (Figura 3b) impostando i parametri nel modo più efficace per ottenere la rapida deidratazione ed impedire l'ebollizione della soluzione salina cioè con T di 84 °C e con P di 0.2 bar per 12 ore ottenendo una struttura salina compatta (Figura 3c).



Figura 3. Preparazione dei Sali nitrati di potassio: a) miscelazione adiuvata da ultrasuoni. Deidratazione dei Sali: b) Forno a vuoto, c) Sali nitrati di potassio essiccati

2.3 Preparazione dei Sali ternari di cloro

La produzione della formulazione ETC, costituita da 44.7 MgCl₂ – 25.8 KCl – 29.4 NaCl % in moli, è stata miscelata con lo stesso metodo (LAC-US assisted) descritto per il nitrato di potassio. In questo caso, per stimare la quantità di acqua necessaria alla soluzione dei Sali, si è fatto riferimento alle curve di solubilità di Figura 4. Si è ottenuto che l'acqua da utilizzare è data dalla minima quantità (200 ml H₂O per 100 g di ETC) di solvente a 60 °C, aumentata del 10% come margine di sicurezza per compensare eventuali perdite per evaporazione durante la miscelazione e per evitare la precipitazione dei Sali in caso di raffreddamento

durante lo spostamento in essiccazione. Per la sintesi sono stati riscaldati 220 ml di DIW a 60 °C e disciolti sotto continua agitazione 21.75 g di NaCl, 24.35 g di KCl ed infine, utilizzando cloruro di magnesio esaidrato sono stati aggiunti 115 g di MgCl₂·6H₂O che corrispondono a 53.90 g di cloruro di magnesio anidro.

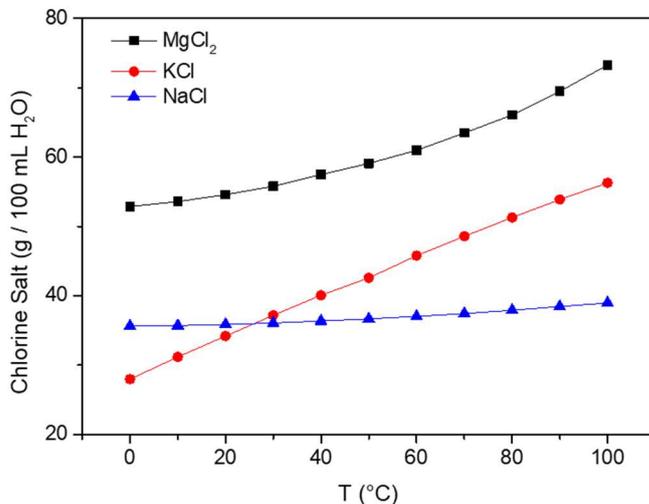


Figura 4. Curve di solubilità dei sali cloruri che compongono il PCM ETC

Il processo di deidratazione è stato effettuato con un metodo particolare al fine di minimizzare il rischio di formazione di prodotti della reazione indesiderati quali acido cloridrico e idrossiclورو di magnesio. In particolare, è stato adottato il metodo di essiccazione a tre steps secondo lo studio di Smith e Veazy [16]; tale metodo prevede riscaldamenti progressivi in depressione secondo lo schema di Figura 5.

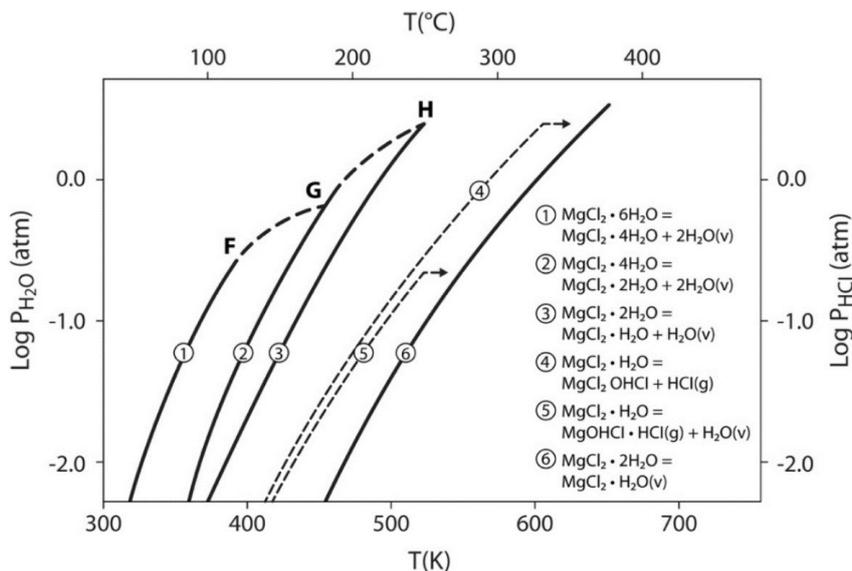


Figura 5. Curve di deidratazione del cloruro di magnesio idrato secondo Smith e Veazy

Nonostante l'uso degli accorgimenti atti ad evitare/minimizzare la formazione di prodotti di reazione indesiderati, si deve tener conto dell'elevata igroscopicità dei Sali cloruri; anche brevi esposizioni in atmosfera umida possono produrre una parziale reidratazione con successiva formazione di idrossiclورو ed acidi in fase di riscaldamento.

2.4 Selezione e sintesi delle nanocariche

Il processo di selezione delle nanocariche è stato svolto alla luce di una ricerca bibliografica focalizzata sul particolare impiego e delle competenze acquisite dai ricercatori di ENEA e di UNIPG durante i precedenti studi in questo settore che comprendono i risultati ottenuti nella precedente LA1.13. Alcune particelle, come gli ossidi di silicio e di alluminio, hanno prodotto consolidati risultati ma non sono state studiate nelle possibili combinazioni di formulazioni con questi PCM per alte temperature con particolari caratteristiche di compatibilità rispetto ai nanofillers.

Per la miscela di KNO_3 sono state considerate quattro formulazioni utilizzando in parte prodotti commerciali (ossidi), in parte cariche commerciali ma modificati nei laboratori di UNIPG ed infine nanocariche completamente sintetizzate nei LAB di UNIPG. Il prodotto commerciale è una miscela predosata di particelle nanometriche di ossido di silicio ed ossido di alluminio denominata COK84. Il COK84 ha già prodotto risultati incoraggianti con altre tipologie di PCM. Alcuni studi hanno considerato l'utilizzo di particelle metalliche ma raramente di dimensione sub-micrometrica; in questo caso è stata scelta una lega metallica con note proprietà termiche in bulk e possibili affinità con i Sali nitrati di potassio. Per minimizzare i costi, si è scelta una lega di bronzo prodotta per utilizzi di sinterizzazione che risulta caratterizzata da distribuzione dimensionale variabile da qualche decina di micrometri fino a dimensioni sub-micro e nanometriche. Quindi si è reso necessario un ulteriore processo di raffinazione per ottenere filler nanometrici. L'utilizzo di nanostrutture metallorganiche (MOF), in relazione alle potenzialità di questi materiali innovativi è stato nuovamente considerato anche in relazione ai risultati incoraggianti ottenuti con questa tipologia di carica negli studi svolti nell'ambito della LA1.13 sui PCM per medie temperature. Infatti, il recente sviluppo di questi materiali ibridi con proprietà sorprendenti trova rari esempi applicativi nell'ambito dei NEPCM, quasi esclusivamente a basse temperature. Si conferma quindi l'interesse scientifico a valutarne l'impiego in applicazioni ad alta temperatura.

L'utilizzo della miscela ternaria di Sali cloruri (ETC) ha aggiunto tra i criteri di selezione delle nanocariche due ulteriori specifiche: la resistenza alla corrosione da parte dei cloruri e la stabilità termica nella fascia superiore delle alte temperature (350-450 °C). Per tale motivo è stato confermato l'impiego della miscela nanometrica di SiO_2 e Al_2O_3 , stabili alle alte temperature e resistenti alla corrosione dell'ETC, ma è stato escluso l'impiego delle nanosfere di bronzo e dei MOF utilizzati per il KNO_3 . In considerazione dell'elevata durezza, stabilità termica e resistenza alla corrosione, il nitrato di boro è stato ritenuto un materiale potenzialmente adeguato all'impiego con l'ETC. Le nanocariche selezionate sono costituite dall'allotropo esagonale del nitrato di boro che, per la ottima conducibilità termica e la struttura a platelets di spessore nanometrico viene anche chiamato impropriamente "grafite bianca". Il biossido di titanio P90 è un ossido metallico con dimensioni nanometriche, paragonabili a quelle dell'ossido di alluminio contenuto nella miscela $SiO_2-Al_2O_3$ considerata in precedenza, con potenziale effetto nucleante e di interazione catalitica con i cristalli dei Sali PCM. La wollastonite è un minerale di origine vulcanica con elevata stabilità termica e struttura aciculare dovuta al caratteristico abito cristallino a catena tipico di questo pirossenoide. In particolare, il grado di estrazione da miniera è il Nyglos 8, caratterizzato da elevato rapporto di forma (1:13) in grado di indurre potenziali fenomeni di nucleazione e di miglioramento dello scambio termico.

In funzione delle proprietà termiche, dell'economicità e della semplicità delle sintesi utilizzate in UNIPG, questo nano cariche possono offrire un'interessante alternativa ad altri materiali più comunemente usati. Una lista dei nano fillers utilizzati per le formulazioni studiate è di seguito riportato.

Nano cariche per NEPCM a base di KNO_3

- Cok 84 – Evonik, miscela nanoparticelle SiO_2/Al_2O_3 proporzione 8:2 [17]
- Particelle di bronzo EB_CuSn12 – Italeaf [18]
- MOF MIL53(Ca) - Tereftalato di Calcio deidrato – sintesi laboratori UNIPG [19],[20]

Nano cariche per NEPCM a base di ETC

- Cok 84 – Evonik, miscela nanoparticelle SiO₂/Al₂O₃ proporzione 8:2 [17]
- PL-H-HBN – PlasmaChem, nanoparticelle di nitrato di boro esagonale h-BN [17]
- Aeroxide TiO₂ P90 – Evonik, nanoparticelle di biossido di titanio idrofilo [17]
- Nyglos 8 – Imerys, particelle di wollastonite ad elevato rapporto di forma [17]

Le caratteristiche tecniche delle nanocariche selezionate sono reperibili dai riferimenti bibliografici [17-23]. Informazioni più dettagliate sulla composizione e sulla morfologia delle nanocariche selezionate è riportata nella sezione della caratterizzazione morfologica.

3 Studio, sintesi e caratterizzazione di miscele PCM-nanoparticelle

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 Sintesi delle nanocariche

Le particelle metalliche EB_CuSn12 hanno subito un processo di selezione dimensionale per decantazione dinamica in solvente al fine di ottenere solo sfere di dimensione sub micrometrica. Tale trattamento è stato effettuato per agitazione meccanica con agitatore magnetico per un'ora a 240 rpm, prelevando il solvente con le particelle in sospensione. Le particelle precipitate sono state essiccate e pesate per ottenere, per differenza, la quantità di particelle contenute nella sospensione. Una opportuna quantità di sospensione con le nano sfere di bronzo è stata utilizzata per realizzare il NEPCM a base di KNO_3 contenente l'1% in peso di particelle. Le strutture metallorganiche (MOF) sono state sintetizzate nei laboratori UNIPG utilizzando reagenti poco costosi come l'ossido di calcio e l'acido tereftalico in soluzione acquosa a bassa temperatura (60-80°C) [19],[20]. Successivamente i MOF sono stati utilizzati durante il processo di produzione dei NEPCM con lo stesso metodo adottato per tutte le cariche. Le altre cariche commerciali sono state utilizzate tal quali e disperse con il processo descritto nella parte relativa alla produzione dei NEPCM.

3.1.2 Formulazioni e processi di produzione dei NEPCM

Il metodo di sintesi con miscelazione in soluzione assistita da sonda ad ultrasuoni e successiva essiccazione in vuoto (LAC+US-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 prodotte miscelando con agitatore magnetico la soluzione riscaldata a 60 °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.

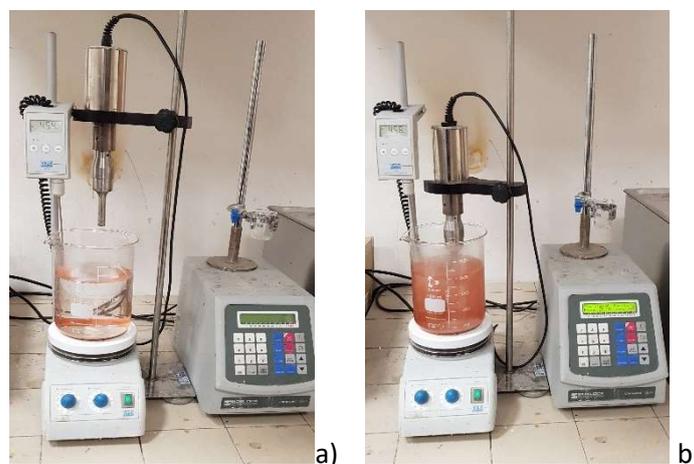


Figura 6. Dispersione delle nanocariche nella soluzione salina del processo di sintesi LAC+US con a) sola agitazione magnetica e b) agitazione magnetica e processore ultrasonico

Al termine della miscelazione U.S. assisted le soluzioni nano modificate sono state sottoposte ad essiccazione. I NEPCM a base di KNO₃ sono stati deidratati con un unico trattamento rapido in un forno a vuoto Vuototest – Mazzali Systems (Vacuum Drying VD) alla T di 84 °C con P di 0.2 bar per 12 ore. I NEPCM prodotti con la soluzione ternaria di Sali cloruri ha richiesto u trattamento di deidratazione più accurato, come riportato in letteratura [ref1, ref2]. In particolare, le formulazioni con ETC sono state essiccate attraverso un processo in forno a vuoto a 3 steps: 1) 117°C con pressione di 0.2 bar per 23 ore; 2) 180°C con P di 0.2 bar per 20 ore; 3) 240°C sempre alla P di 0.2 bar per 20 ore. Al termine dei processi di sintesi sono stati prodotti nove campioni di NEPCM, di cui quattro a base di KNO₃ (Figura 7a) e cinque a base di ETC (Figura 7b).

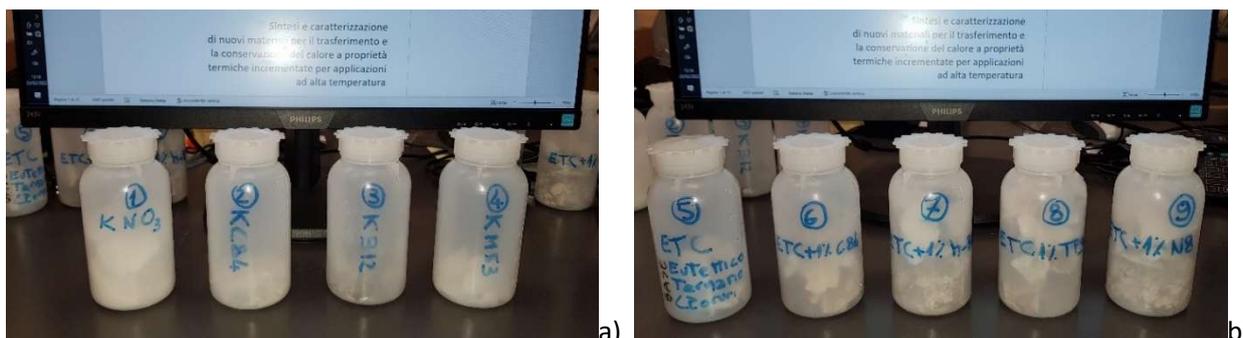


Figura 7. Campioni di NEPCM prodotti a base di: a) KNO₃ e b) ETC

In Tabella 2 sono riassunti i NEPCM prodotti, PCM e nanocariche utilizzate e le relative denominazioni adottate.

Tabella 2. Composizione e nomenclatura dei campioni di NEPCM prodotti

| N. | PCM | Carica | Tipo di carica | % in peso di carica | Nome |
|----|------------------|-------------------------------|--|---------------------|-----------------------|
| 1 | KNO ₃ | - | - | - | KNO ₃ |
| 2 | KNO ₃ | COK84 | Particelle di SiO ₂ -Al ₂ O ₃ | 1 | KNO ₃ _C84 |
| 3 | KNO ₃ | EB_CuSn12 | Sfere di bronzo | 1 | KNO ₃ _B12 |
| 4 | KNO ₃ | MIL53(Ca) | MOF | 1 | KNO ₃ _M53 |
| 5 | ETC | - | - | - | ETC |
| 6 | ETC | COK84 | Particelle di ossido di silicio e ossido di alluminio | 1 | ETC_C84 |
| 7 | ETC | PL-H-HBN | Piastrelle di nitruro di boro | 1 | ETC_BN |
| 8 | ETC | Aeroxide TiO ₂ P90 | Particelle di biossido di titanio | 1 | ETC_TP90 |
| 9 | ETC | Nyglos 8 | Aciculi di wollastonite | 1 | ETC_N8 |

3.2 Caratterizzazione

La caratterizzazione dei materiali utilizzati e dei campioni prodotti è stata effettuata con due metodologie principali: caratterizzazione termica con calorimetria differenziale (DSC) e morfologia con microscopia elettronica (FE-SEM), andando poi a verificare la coerenza dei risultati ottenuti con i due diversi metodi.

3.2.1 Caratterizzazione termica

Calorimetria dei NEPCM a base di KNO₃

La caratterizzazione con calorimetro a scansione differenziale dei NEPCM a base di KNO₃ è stata effettuata utilizzando due crogiuoli di alluminio con relativo coperchio campioni perfettamente uguali, di cui uno è stato caricato con il campione da esaminare e l'altro è stato lasciato vuoto come riferimento differenziale. Circa 20 mg di ciascuna delle formulazioni prodotte, incluso il KNO₃ di base, sono stati sottoposti ad analisi DSC con Calorimetro Q200 – TA Instruments eseguendo per 2 volte un ciclo termico di riscaldamento e raffreddamento, come da log in [Tabella 3](#), 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.

Tabella 3. Ciclo termico DSC utilizzato per i PCM a base di KNO₃

| N | Method Log: |
|----|------------------------------|
| 1 | Equilibrate at 40.00°C |
| 2 | Ramp 10.00°C/min to 380.00°C |
| 3 | Equilibrate at 380.00°C |
| 4 | Ramp 10.00°C/min to 80.00°C |
| 5 | Equilibrate at 80.00°C |
| 6 | Ramp 10.00°C/min to 380.00°C |
| 7 | Equilibrate at 380.00°C |
| 8 | Ramp 10.00°C/min to 40.00°C |
| 9 | Equilibrate at 40.00°C |
| 10 | End of method |

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 (HF)
- temperatura del picco di fusione (T_m)
- entalpia di fusione del picco principale (ΔH_m)
- calore specifico (c_p)

Tali parametri sono rappresentativi delle performances dei materiali a cambio di fase e consentono la comprensione dei fenomeni di accumulo del calore in fase di riscaldamento/fusione; con modalità analoghe, applicando le leggi sulla conservazione nelle trasformazioni di energia, si ottiene il corrispondente rilascio di calore in fase di raffreddamento/solidificazione. Le curve di andamento del flusso termico, in funzione della temperatura, consentono la stima dell'entalpia di trasformazione dei materiali a cambio di fase attraverso l'integrazione dei picchi di fusione. Allo stesso tempo è possibile calcolare le temperature caratteristiche di inizio, picco massimo e completamento della fusione. Un esempio di curva DSC con flusso termico in funzione della temperatura al secondo ciclo di riscaldamento in prossimità del cambio di fase è riportata in [Figura 8](#) per ciascun NEPCM a base di KNO₃ realizzato. L'entalpia è rappresentata dall'area sottesa dalla curva del picco durante la fusione e la congiungente della linea base prima e dopo la fusione.

Le curve HFvsT dei NEPCM a base di nitrato di potassio hanno evidenziate le seguenti caratteristiche:

- la fusione del sale di potassio KNO_3 mostra un unico picco, rappresentativo della fusione del sale utilizzato, con massimo alla temperatura di 338°C . L'entalpia misurata per il sale puro risulta pari a 90.0 J/g (Figura 8a);
- in Figura 8b il PCM modificato con la nanocarica COK84 a base di ossido di silicio e ossido di alluminio ($\text{KNO}_3_{\text{C84}}$) mostra un picco principale a 336°C . Si nota una lieve inflessione che anticipa il picco principale con inizio intorno ai 320°C , probabilmente riconducibile alla formazione di cristalli basso fondenti indotti dalla nano carica in fase di cristallizzazione. Tale fenomeno può avere importanza rilevante perché può favorire la conduzione del calore in fase di fusione mettendo a contatto dei cristalli una fase liquida. L'entalpia media misurata per questo campione nano modificato è di 94.1 J/g ;
- il PCM modificato con le nanosfere di bronzo ($\text{KNO}_3_{\text{B12}}$), a base di rame con il 12% di stagno, mostra uno stretto ed intenso picco a 337°C . In questo caso l'entalpia di fusione risulta pari a 97.4 J/g (Figura 8c);
- in Figura 8d il PCM modificato con la nanocarica di tereftalato di calcio ($\text{KNO}_3_{\text{M53}}$) mostra un picco a 337.5°C . L'entalpia totale misurata equivale a 97.3 J/g .

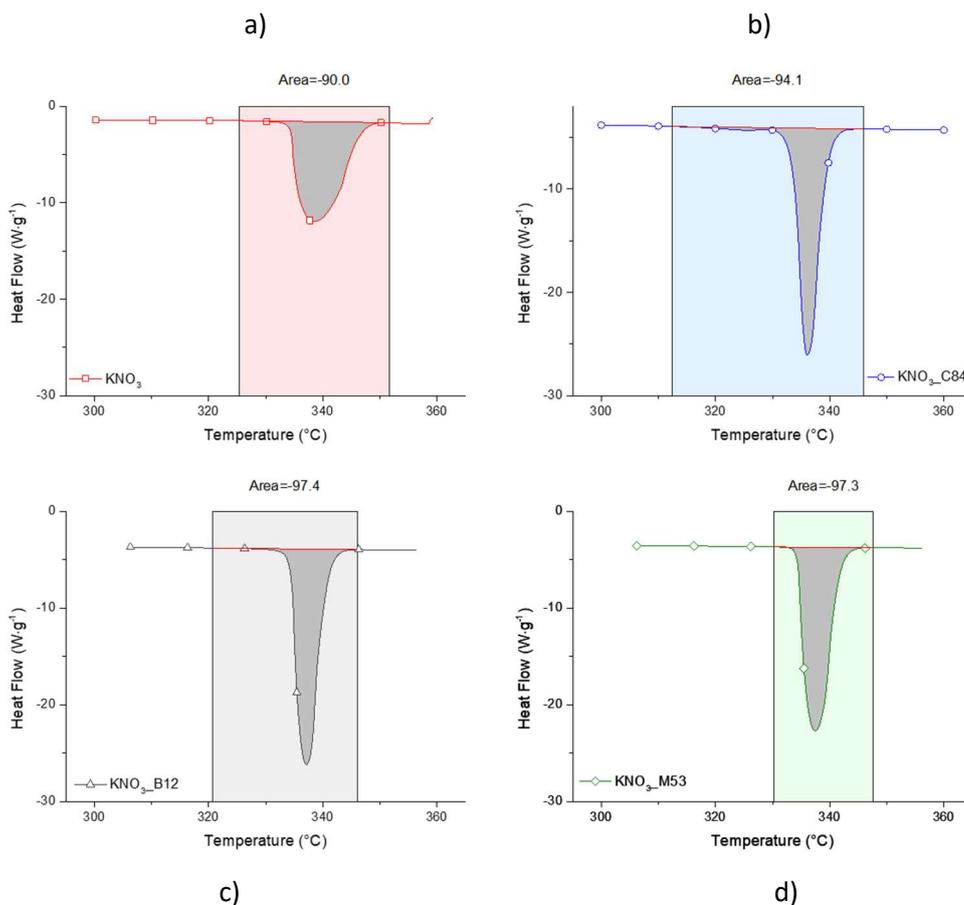


Figura 8. Curve DSC nell'intorno della fusione al II° riscaldamento dei NEPCM a base di KNO_3 ; definizione delle aree per il calcolo delle entalpie specifiche di fusione per i campioni di: a) KNO_3 , b) $\text{KNO}_3_{\text{C84}}$, c) $\text{KNO}_3_{\text{B12}}$, d) $\text{KNO}_3_{\text{M53}}$

In Figura 9 è riportato un istogramma riassuntivo che confronta le entalpie medie misurate: si vede che il campione modificato con il COK84 produce un miglioramento dell'entalpia del +4.6% rispetto al sale di

potassio di partenza. Il NEPCM con il bronzo produce un incremento dell'entalpia del +8.2%, mentre la formulazione con i MOF-M53 da un miglioramento entalpico del +8.1%. I miglioramenti ottenuti con il bronzo e il MOF sono un risultato notevole, che può dare vantaggi economici consistenti, considerando il costo modesto delle cariche di partenza. Seppur apparentemente migliori solo di alcuni punti percentuali, anche il sale nano modificato con il COK84 rappresenta comunque un soddisfacente risultato nell'ottica dell'efficienza degli impianti CSP di grandi dimensioni e grandi potenze.

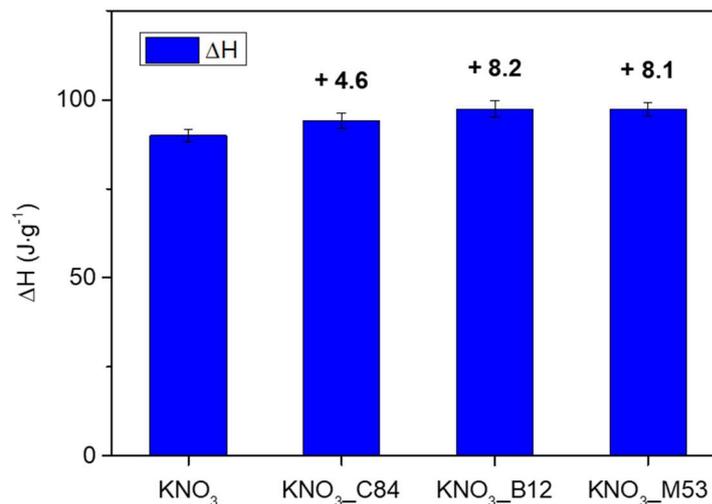


Figura 9. Entalpie di fusione dei NEPCM per alte temperature a base di KNO₃

Le curve di andamento dei calori specifici sono state calcolate nell'intorno delle trasformazioni di fase (ΔT_m 325-355 °C) che rappresentano anche il range di temperature di applicazione di questi NEPCM. Il calcolo integrale dell'area sottesa dalla curva del c_p nell'intorno della transizione di fase consente di stimare la capacità del PCM di accumulare energia termica in termini di calore sensibile e calore latente; infatti, l'effetto della nano modifica dei PCM può avere effetto su diversi parametri termici caratteristici migliorando la prestazione complessiva dei materiali nanostrutturati. Dalle curve caratteristiche delle capacità termiche dei NEPCM (Figura 10) e dall'analisi delle aree sottese, rappresentative dell'accumulo di calore sensibile e latente, si possono effettuare le seguenti considerazioni:

- In Figura 22a si nota, per il nitrato di potassio, un modesto valore di C_p di circa 1,5 J/(g·°C); è presente un solo picco con valore di 12 J/(g·°C). Allo stato liquido il C_p resta superiore a quello di partenza ed equivale a 1,7 J/(g·°C).
- In Figura 22b la soluzione con la nano carica di COK84 mostra già nella fase solida un notevole valore di C_p di circa 4.2 J/(g·°C), che al picco principale di fusione cresce fino a 26 J/(g·°C). Si nota inoltre che nella fase solida avviene una fusione anticipata (a causa della presenza di cristalli basso fondenti la cui formazione potrebbe essere indotta durante la precedente fase di cristallizzazione dall'effetto nucleante delle nano cariche), che ha migliorato di circa il 10% il valore del C_p in fase solida. Allo stato liquido si mantiene intorno a 4.3 J/(g·°C).
- Il campione contenente il tereftalato di calcio in Figura 22c mostra valori del C_p intorno a 3.7 J/(g·°C) già nella fase solida. Cresce fino a 22.8 J/(g·°C) nel picco di fusione e conserva valori di C_p superiori a 3.8 J/(g·°C) anche allo stato liquido successivo alla fusione.
- In Figura 22d il valore allo stato solido del campione con la nano carica di bronzo fa registrare un valore di 3.8 J/(g·°C) e al massimo del picco raggiunge 26.16 J/(g·°C). Il materiale fuso mantiene un valore di circa a 4.0 J/(g·°C).

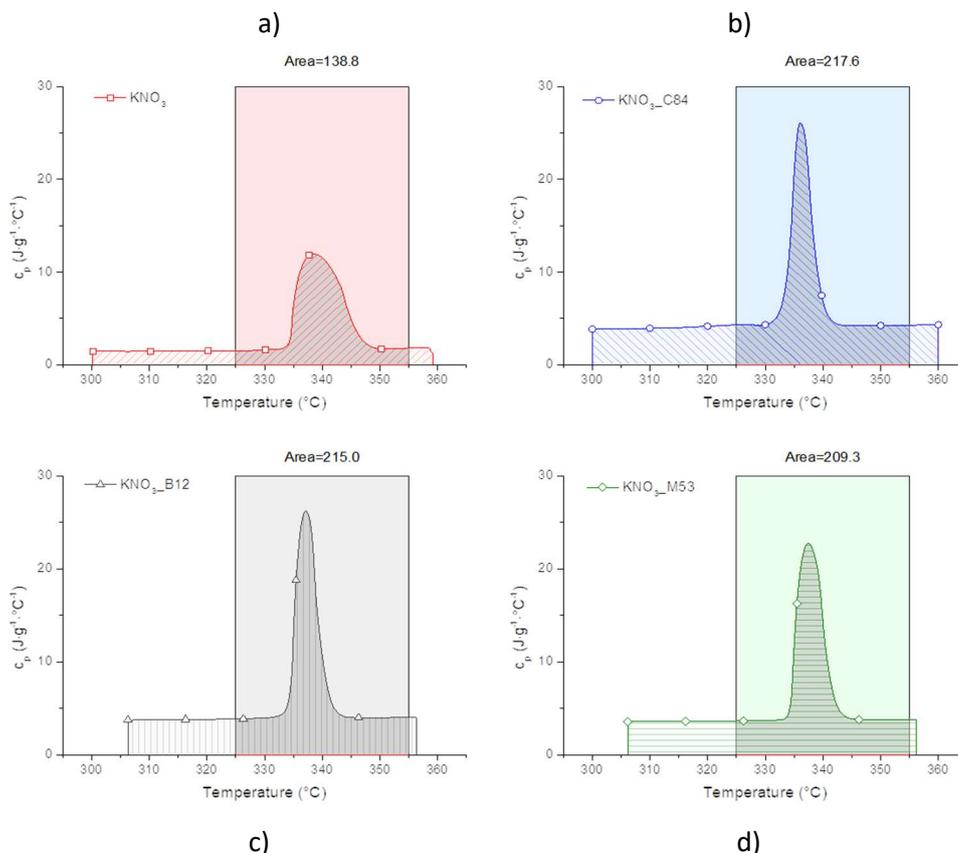


Figura 10. Curve del calore specifico nell'intorno del passaggio di fase per: a) KNO₃, b) KNO₃_C84, c) KNO₃_B12, d) KNO₃_M53

In Figura 11 si riporta, in forma di istogramma, il valore medio del calore specifico dei campioni prodotti, calcolato nel range operativo di 325-355 °C. Per lo stesso intervallo di temperatura di applicazione, si riportano anche i valori medi della capacità termica specifica costituita sia dal contributo del calore sensibile che di quello latente di trasformazione.

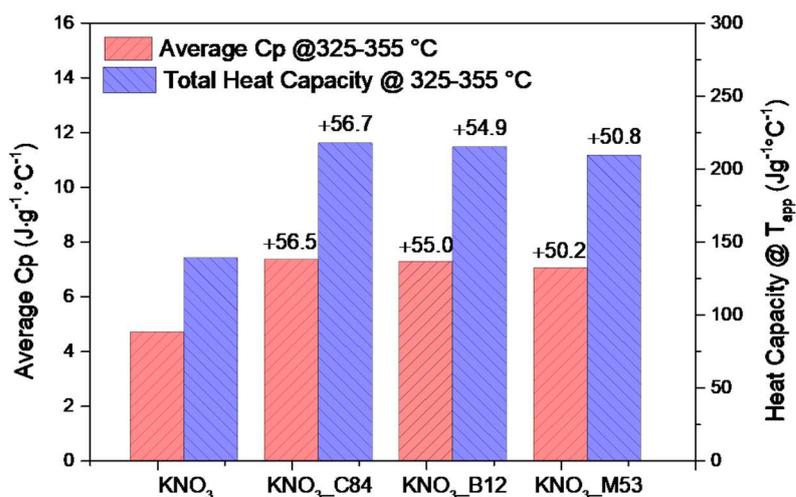


Figura 11. . Istogramma dei valori medi del calore specifico e della capacità termica normalizzata dei campioni di NEPCM a base di KNO₃

Si nota che tutte le formulazioni nano-enhanced mostrano un miglioramento del c_p medio compreso tra il 50.2% e il 56.5%. Appare evidente che tale incremento costituisce un ottimo risultato in termini di accumulo

energetico. Nello stesso grafico si può vedere che la capacità termica totale, che tiene in considerazione sia il calore sensibile che il calore latente, mostra miglioramenti di oltre il 50% per tutte le formulazioni nano-modificate. Questi risultati evidenziano l'efficacia delle miscele nanostrutturate prodotte, risultati che possono dare consistenti vantaggi per quanto riguarda l'accumulo e il trasferimento di calore negli impianti CSP.

Calorimetria dei NEPCM a base di ETC

La caratterizzazione con calorimetro a scansione differenziale dei NEPCM a base di ETC ha richiesto l'utilizzo di crogiuoli in acciaio con coperchio a tenuta filettata e lamina di oro per evitare che eventuali perdite di agenti corrosivi danneggiassero la strumentazione. Circa 20 mg di ciascuna delle formulazioni prodotte, incluso l'ETC di base, sono stati sottoposti ad analisi DSC con Calorimetro Q200 – TA Instruments eseguendo per 2 volte un ciclo termico di riscaldamento e raffreddamento, come da log in [Tabella 4](#), con rampa termica impostata a 10 °C/min operando in atmosfera inerte. Il secondo ciclo termico è particolarmente caratterizzante in quanto eliminando la storia termica del materiale registrata durante il processo di sintesi, consente una comparazione dei risultati più coerente.

Tabella 4. Ciclo termico DSC utilizzato per i PCM a base di ETC

| N | Method Log: |
|----|------------------------------|
| 1 | Equilibrate at 40.00°C |
| 2 | Ramp 10.00°C/min to 280.00°C |
| 3 | Equilibrate at 280.00°C |
| 4 | Isothermal for 10.00 min |
| 5 | Ramp 10.00°C/min to 480.00°C |
| 6 | Equilibrate at 480.00°C |
| 7 | Ramp 10.00°C/min to 300.00°C |
| 8 | Equilibrate at 300.00°C |
| 9 | Ramp 10.00°C/min to 480.00°C |
| 10 | Equilibrate at 480.00°C |
| 11 | Ramp 10.00°C/min to 40.00°C |
| 12 | End of method |

L'analisi termica ha fornito flusso termico, temperature caratteristiche, calore specifico ed entalpie di trasformazione dei NEPCM a base di ETC. In particolare, al secondo ciclo di riscaldamento, sono stati calcolati:

- flusso termico specifico (HF)
- temperatura del picco di fusione (T_m)
- entalpia di fusione del picco principale (ΔH_m)
- calore specifico (c_p)

Questi parametri sono rappresentativi delle prestazioni dei materiali a trasformazione di fase e consentono la comprensione dei fenomeni di accumulo del calore in fase di riscaldamento/fusione; parallelamente, tenendo presenti le leggi sulla conservazione nelle trasformazioni di energia, si può ottenere il rilascio di calore corrispondente sia in fase di raffreddamento che di solidificazione. Le curve del flusso termico, al variare della temperatura, consentono il calcolo dell'entalpia di trasformazione dei materiali a cambio di fase calcolando l'integrale dei picchi di fusione. Allo stesso tempo è possibile calcolare le temperature caratteristiche di inizio, picco massimo e completamento della fusione. Le curve DSC caratteristiche del flusso termico in funzione della temperatura al secondo ciclo di riscaldamento in prossimità del cambio di fase sono riportate in [Figura 12](#) per ciascun NEPCM a base di ETC realizzato. Il valore dell'entalpia è riconducibile all'area

sottesa dalla curva del picco durante la fusione e la congiungente della linea base prima ed al termine della fusione. I valori medi misurati delle entalpie per i NEPCM a base di ETC sono riportati in forma di istogramma in **Figura 12f** evidenziando le variazioni percentuali rispetto alla miscela di Sali di base.

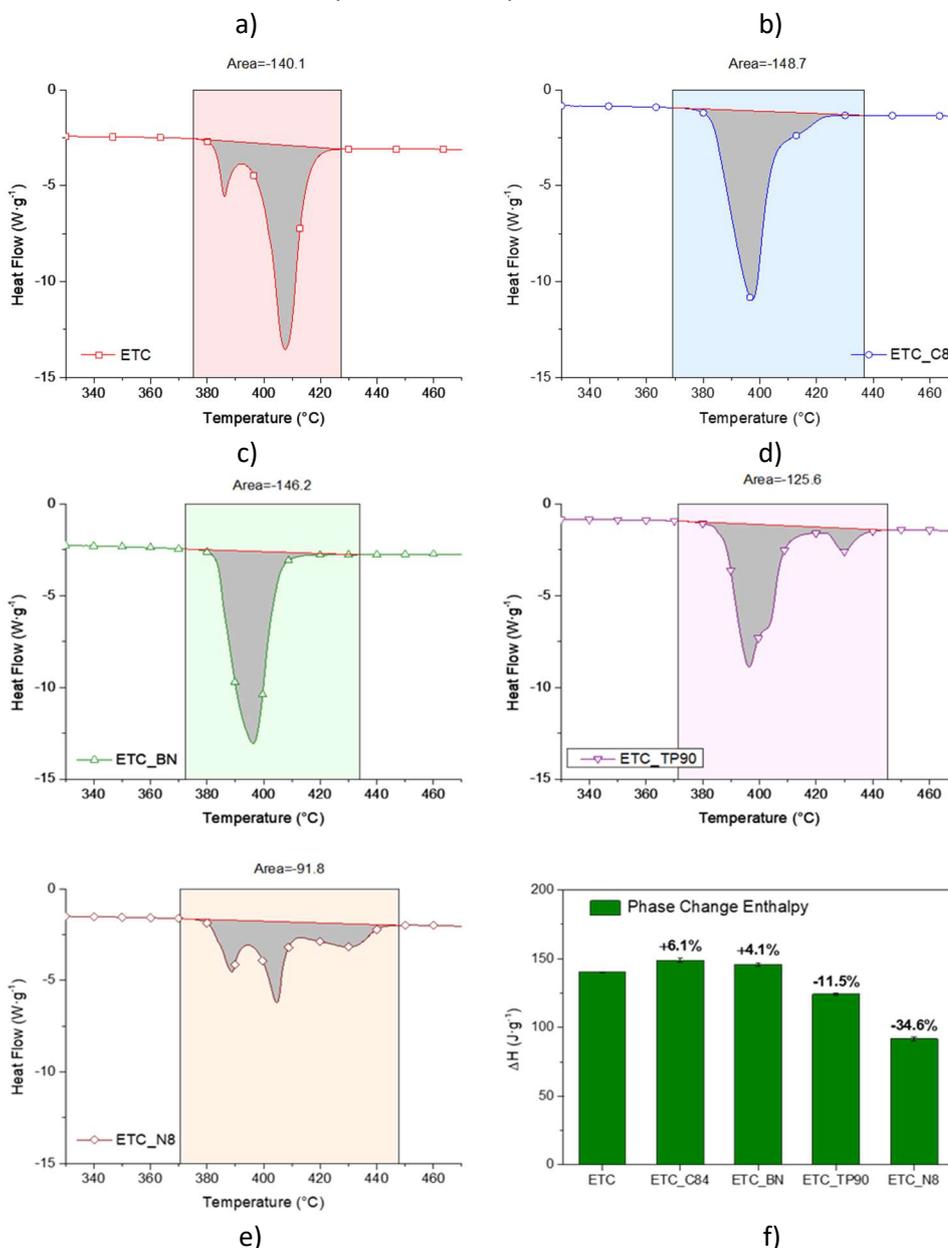


Figura 12. Curve DSC nell'intorno della fusione al II° riscaldamento dei NEPCM a base di ETC ; definizione delle aree per il calcolo delle entalpie specifiche di fusione per i campioni di: a) ETC, b) ETC_C84, c) ETC_BN, d) ETC_TP90, e) ETC_N8, f) confronto e variazioni delle entalpie medie dei NEPCM

In considerazione delle curve DSC di **Figura 12a-e**, si possono effettuare alcune considerazioni sulle caratteristiche termiche dei NEPCM a base di Sali cloruri ETC:

- In **Figura 12a** la fusione dei sali ternari mostra un doppio picco, che è rappresentativo di una miscela non perfettamente eutettica, con massimi localizzati a 386 °C e 408 °C. Tale geometria del picco è riportata in letteratura come la più efficace per l'immagazzinamento di calore latente. L'entalpia misurata per la miscela base (ETC) risulta pari a 140.1 J/g.

- In [Figura 12b](#) il PCM modificato con le nanoparticelle di COK84 a base di ossido di silicio e ossido di alluminio (ETC_C84) mostra un picco principale a 397 °C, con una spalla che si estende a circa 430 °C. L'entalpia media misurata per questo campione nano-migliorato è di 148.7 J/g.
- In [Figura 12c](#) il PCM modificato con la nanocarica di nitruro di boro (ETC_BN) mostra uno stretto picco a 396 °C, con una spalla trascurabile. In questo caso l'entalpia di fusione risulta pari a 146.2 J/g.
- In [Figura 12d](#) il PCM modificato con il nanofiller a base di biossido di titanio, cioè l'Aeroxide TiO₂ - P90 (ETC_TP90) mostra un picco a 396.4 °C, con una spalla nell'intorno di 402 °C ed un secondo picco a 429 °C. Questa complessità dei picchi è probabilmente dovuta alla reattività del biossido di titanio in presenza dei sali cloruri. Infatti, l'entalpia totale misurata equivale a 125.6 J/g.
- In [Figura 12e](#) il PCM con i nanoaciculi di wollastonite – Nyglos 8 (ETC_N8) mostra 3 picchi, rispettivamente a 388 °C, 404 °C e 430 °C di intensità modesta. Per questo motivo l'entalpia totale misurata è solamente di 91.8 J/g.

In [Figura 12f](#) è rappresentato un istogramma che confronta le entalpie medie misurate: si vede che il campione migliorato con il COK84 produce un miglioramento dell'entalpia del 6.1% rispetto ai sali ternari di partenza. Quello migliorato con il nitruro di boro produce un incremento del 4.1%, mentre gli altri due non danno miglioramenti in termini di entalpia assoluta, dato che l'ossido di titanio riduce l'entalpia dell'11.5% e la wollastonite del 34.6%. Tuttavia, questi due ultimi campioni (ETC_TP90 E ETC_N8) mostrano morfologie della curva di fusione più ampie nel range operativo delle temperature, offrendo potenziali vantaggi in termini di impianti di diversa natura come, ad esempio, impianti ad alta temperatura più piccoli con PCM singolo o comunque non in cascata. I miglioramenti ottenuti con il COK84 e il BN, seppur apparentemente di alcuni punti percentuali (+6.1% e +4.1%), rappresentano un notevole risultato nell'ottica dell'efficienza degli impianti CSP di grandi dimensioni e grandi potenze.

L'utilizzo del cloruro di magnesio che, in caso di assorbimento di umidità, potrebbe produrre agenti corrosivi dannosi per il DSC ha suggerito di utilizzare cautelativamente dei crogiuoli di acciaio con coperchi filettati a tenuta stagna che impediscono la fuoriuscita di eventuali prodotti di reazione durante i cicli termici. Le caratteristiche dei crogiuoli in acciaio, in termini di capacità, conducibilità ed inerzia termica, hanno richiesto l'adozione di un particolare metodo di misura per la stima delle capacità termiche dei campioni di NEPCM. Il metodo di misura si è basato sull'utilizzo di un materiale di riferimento con curva di cp nota nel range di temperature del test. In particolare, in questo caso è stato utilizzato il metodo dello zaffiro. Il calcolo del calore specifico del campione viene eseguito secondo l'[Equazione 1](#).

$$Cp_s = \frac{H}{h} \cdot \frac{m_r}{m_s} \cdot Cp_r \quad \text{Equazione 1}$$

Cp_s : capacità termica del campione

H : differenza tra il campione e la linea base (linea zero)

h : differenza tra lo zaffiro e la linea base

m_r : massa dello zaffiro

m_s : massa del campione

Cp_r : capacità termica dello zaffiro

Definite quindi le curve di riferimento con cp noto (zaffiro) e di base è possibile avere una misura affidabile del calore specifico degli altri campioni misurati.

Le curve dei calori specifici sono state calcolate nell'intorno delle trasformazioni di fase (ΔT_m 350-450 °C) che rappresentano anche il potenziale intervallo di applicazione i NEPCM a base di ETC. Il calcolo integrale dell'area sottesa dalla curva del c_p nell'intorno della transizione di fase consente per la stima della capacità

del PCM di accumulare energia termica in termini di calore sensibile e calore latente; il calcolo delle curve e dei valori è stato effettuato con riferimento al metodo dello zaffiro. In **Figura 13** sono riportate le curve caratteristiche delle capacità termiche dei NEPCM a base di Sali cloruri ETC.

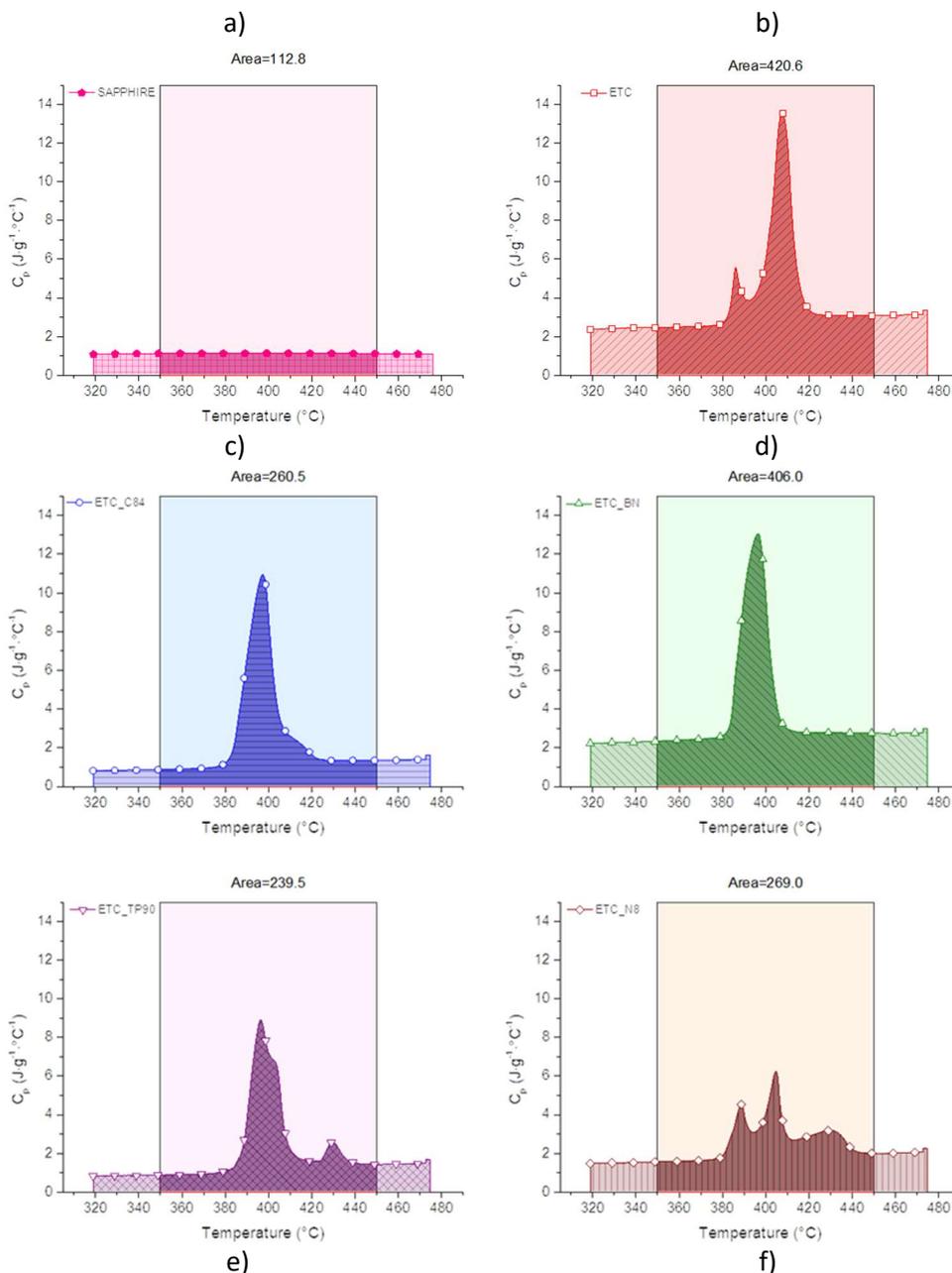


Figura 13. Curve del calore specifico, calcolate con il metodo dello zaffiro di riferimento, nell'intorno del passaggio di fase per: a) zaffiro, b) ETC, c) ETC_C84, d) ETC_BN, e) ETC_TP90, f) ETC_N8

Dell’accumulo di calore sensibile e latente, si possono effettuare le seguenti considerazioni:

- In **Figura 13a** si nota che il valore pressoché costante, per T comprese tra 330 e 480 °C, del calore specifico misurato sullo zaffiro utilizzato come riferimento pari a 1.1-1.2 J/(g°C).
- In **Figura 13b** si nota, per i sali ternari solidi, un buon valore di C_p superiore a 2 J/(g°C); tale valore è più che raddoppiato (5.5 J/(g°C)) già con il primo picco di fusione e al secondo picco valori di circa 13.5 J/(g°C). Allo stato liquido il C_p resta superiore a 3 J/(g°C).

- In **Figura 13c** la soluzione con la nanocarica di COK84 mostra nella fase solida un C_p di circa $1 \text{ J}/(\text{g}\cdot^\circ\text{C})$, che al picco principale di fusione cresce fino a $11 \text{ J}/(\text{g}\cdot^\circ\text{C})$, per poi diminuire gradualmente formando una lieve spalla nell'intervallo $2.5\text{-}1.5 \text{ J}/(\text{g}\cdot^\circ\text{C})$. Allo stato liquido si mantiene intorno a $1.5 \text{ J}/(\text{g}\cdot^\circ\text{C})$.
- Il campione contenente il nitrato di boro in **Figura 13d** mostra valori del C_p intorno a $2.5 \text{ J}/(\text{g}\cdot^\circ\text{C})$ già nella fase solida. Cresce fino a $13.5 \text{ J}/(\text{g}\cdot^\circ\text{C})$ nel picco di fusione e conserva valori di C_p superiori a $2.7 \text{ J}/(\text{g}\cdot^\circ\text{C})$ anche allo stato liquido successivo alla fusione.
- In **Figura 13e** i valori allo stato solido del campione con il biossido di titanio non oltrepassano l'unità ed i due picchi di fusione aggiungono valori rispettivamente di $8.85 \text{ J}/(\text{g}\cdot^\circ\text{C})$ e $2.6 \text{ J}/(\text{g}\cdot^\circ\text{C})$. Il secondo picco si posiziona a valori di temperatura più alti degli altri, cioè tra i $420 - 440 \text{ }^\circ\text{C}$, suggerendone l'utilizzo in impianti CSP con range di temperatura più ampi.
- Il campione con la nanocarica di wollastonite in **Figura 13f** fa registrare un valore del C_p prima della fusione di circa $1.65 \text{ J}/(\text{g}\cdot^\circ\text{C})$. I processi di fusione si manifestano con 3 diversi picchi che raggiungono C_p rispettivamente di $4.5 \text{ J}/(\text{g}\cdot^\circ\text{C})$, $6.2 \text{ J}/(\text{g}\cdot^\circ\text{C})$ e $3.2 \text{ J}/(\text{g}\cdot^\circ\text{C})$. Anche in questo caso l'estensione dell'ultimo picco oltrepassa i $430 \text{ }^\circ\text{C}$. Il materiale fuso mostra un C_p di $2 \text{ J}/(\text{g}\cdot^\circ\text{C})$

In **Figura 14** si riporta, in forma di istogramma, il valore medio del calore specifico dei campioni prodotti calcolato nel range operativo di $350 - 450 \text{ }^\circ\text{C}$. Si nota che il campione dei sali ternari mostra il valore medio più elevato, sostanzialmente equivalente a quello del campione con nitrato di boro. Gli altri campioni mostrano valori medi inferiori, ma il range di temperature di applicazione più ampio, suggerendo l'impiego dei diversi NEPCM in relazione alla tipologia dell'impianto che si andrà ad utilizzare. Considerazioni analoghe possono esser fatte anche per le capacità termiche totali.

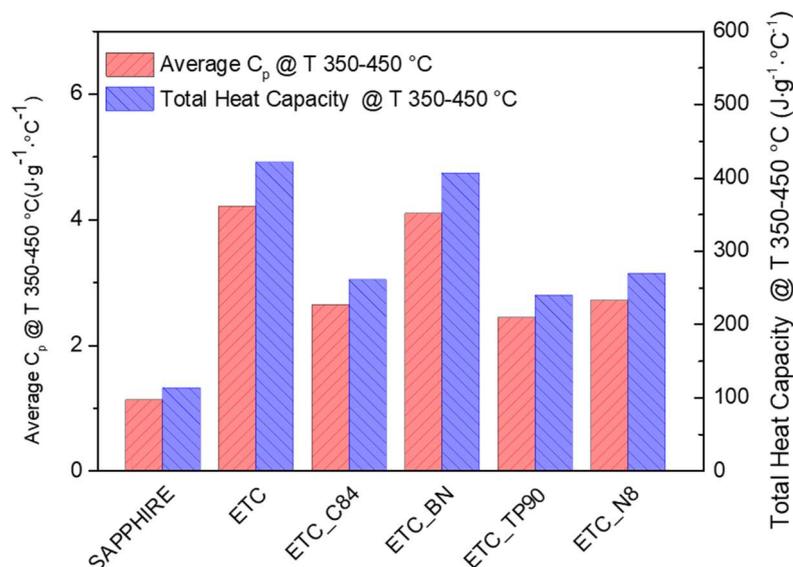


Figura 14. Istogramma dei valori medi del calore specifico e della capacità termica normalizzata dei campioni di NEPCM a base di ETC

Questi risultati evidenziano la notevole performance dei Sali ETC che, sebbene di difficile gestione in fase di preparazione, si dimostrano decisamente efficaci dal punto di vista calorimetrico oltre che particolarmente economici ($\text{ETC} \approx 0.3 \text{ €/kg}$).

3.2.2 Caratterizzazione morfologica

L'analisi morfologica preliminare delle nanocariche selezionate è stata effettuata per comprendere le caratteristiche dei filler ed alcune potenziali proprietà ed effetti sui PCM. Le particelle sono state depositate su substrato elettronicamente conduttivo e, dove si è reso necessario, 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 $2.5\text{-}3.0 \text{ kV}$ con ingrandimenti variabili da 100 X a 50000 X .

Analisi morfologica delle nanocariche selezionate

Si riportano di seguito composizione e morfologia delle nanocariche selezionate. In dettaglio:

COK 84: ha una superficie specifica di 155-215 m²/g misurata con metodo BET e un contenuto percentuale di ossido di silicio del 82-86% e di ossido di alluminio del 14-18% in peso; il rapporto tra i due composti (SiO₂: Al₂O₃) è di circa 5:1. L'analisi morfologica SEM effettuata (Figura 15) sulle particelle di COK 84 mostra i due costituenti ben miscelati, si può intuire la presenza di Al₂O₃ che appare più chiara e con bordi ad angolo più vivo, mentre le particelle meno chiare e con profilo tondeggiate sono riconducibili a SiO₂.

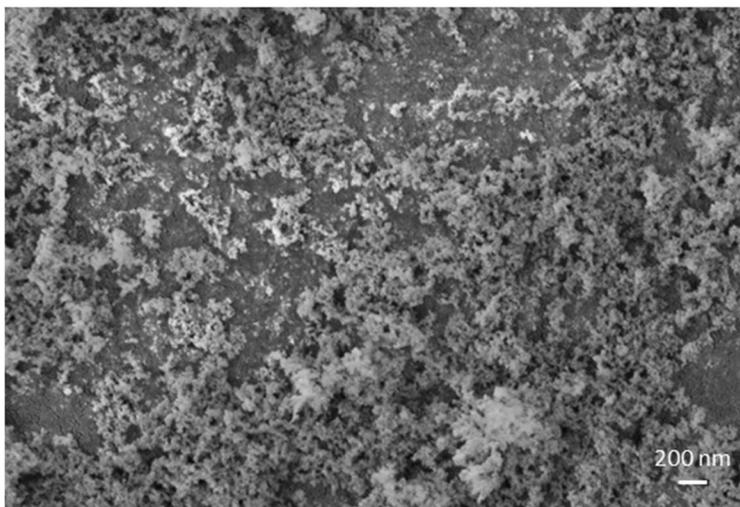


Figura 15. COK 84 – Evonik, miscela di nanoparticelle di SiO₂/Al₂O₃ in proporzione 5:1

Nyglos 8: wollastonite con superficie specifica è di 1,4 m²/g, all'apparenza si presenta di colore bianco e con una singolare morfologia aciculare. La sua formula chimica è CaSiO₃, la composizione chimica è circa 47% di ossido di calcio (CaO) e 52% di biossido di Silicio (SiO₂). Il restante 1% è ossido di ferro. Nell'immagine SEM (Figura 16) si evidenzia la struttura aciculare della Wollastonite. In particolare, il Nyglos 8 mostra un elevato

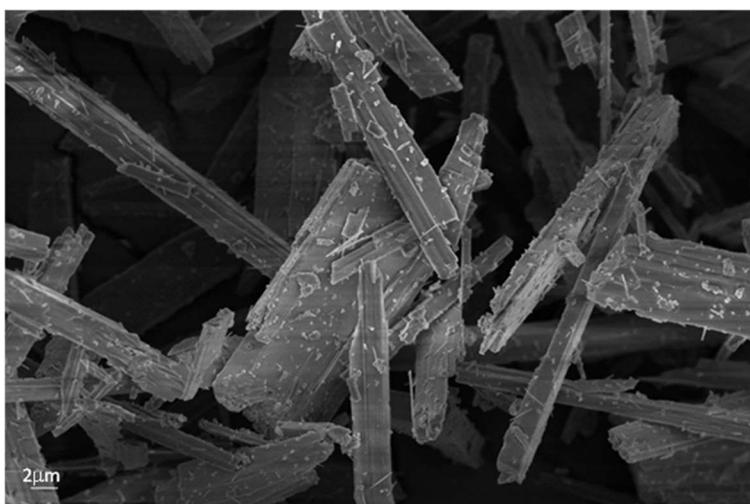


Figura 16. Nyglos 8 – Imerys, Wollastonite AR 13:1

rapporto di forma di circa 13:1, simulando una struttura fibrosa. In questo caso le due dimensioni nanometriche sono su larghezza e spessore, mentre la lunghezza è micrometrica. Questo pirosseno assume

morfologia aciculare grazie all'abito cristallino a doppia catena che ne giustifica anche la notevole stabilità termica.

MOF MIL53(Ca): sono nuove strutture metallo-organiche, usate principalmente in ambiti come lo stoccaggio e la separazione dei gas. Possono avere strutture rigide o possono esibire una struttura flessibile. Quest'ultima è la proprietà più interessante perché la dinamica strutturale può essere innescata da stimoli esterni (come dall'inclusione e dallo scambio di molecole ospiti o da variazioni di pressione e temperatura). Un tipo, il MIL 53 a base di calcio tereftalato, è stato sintetizzato nei laboratori UNIPG nella sede di Terni.

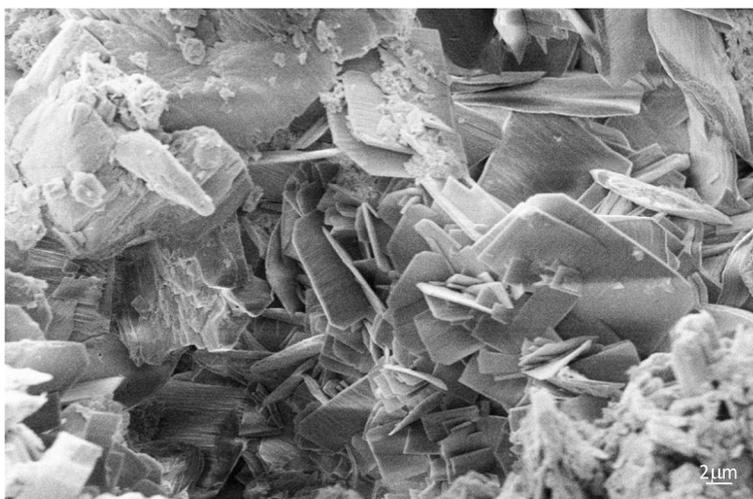


Figura 17. MIL53(Ca), MOF sintetizzato nei lab UNIPG a base di calcio tereftalato

La morfologia a piastrina dei MOF è visibile nell'immagine SEM (Figura 17). Si nota che solamente la dimensione dello spessore è di circa 50 nm, mentre le altre due dimensioni sono micrometriche. La compattezza delle strutture di questi materiali organo-inorganici suggerisce la buona stabilità termica delle nanocariche.

PL-H-HBN: il nitruro di boro è un composto binario (di formula BN) formato da boro e azoto. L'immagine SEM del nitruro di boro (Figura 18), in questa forma allotropa h-BN, mostra una morfologia lamellare con profili poligonali caratteristici di strutture cristalline esagonali. Anche in questo caso, come per i MOF, la dimensione nanometrica è relativa allo spessore, mentre le altre due dimensioni risultano micrometriche. La compattezza della morfologia è rappresentativa della particolare durezza di questo materiale.

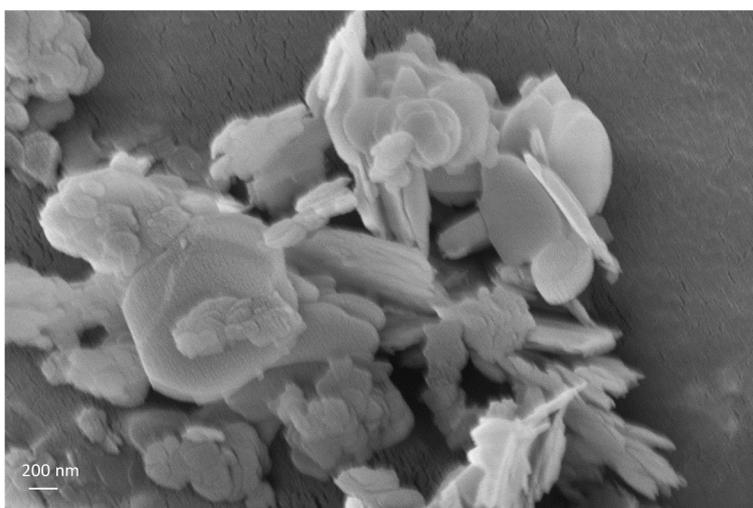


Figura 18. Nitruro di boro esagonale – Plasmachem

EB_CuSn12: Sfere di lega a base di rame con il 12% di stagno, ovvero bronzo. Questa particolare morfologia e dimensione viene prodotta attraverso un processo a base plasma per applicazioni di sinterizzazione e 3dprinting. La scelta del bronzo è stata suggerita sia dalle caratteristiche termiche del metallo che da potenziali affinità tra bronzo e Sali nitrati di potassio [24]. In [Figura 19](#) è riportata l'immagine SEM particelle di bronzo prima del processo di selezione eseguito per ricavare solo particelle sub-micrometriche da utilizzare per la realizzazione dei NEPCM. Si nota la morfologia sferica caratteristica delle particelle di leghe metalliche ottenute con processo al plasma.

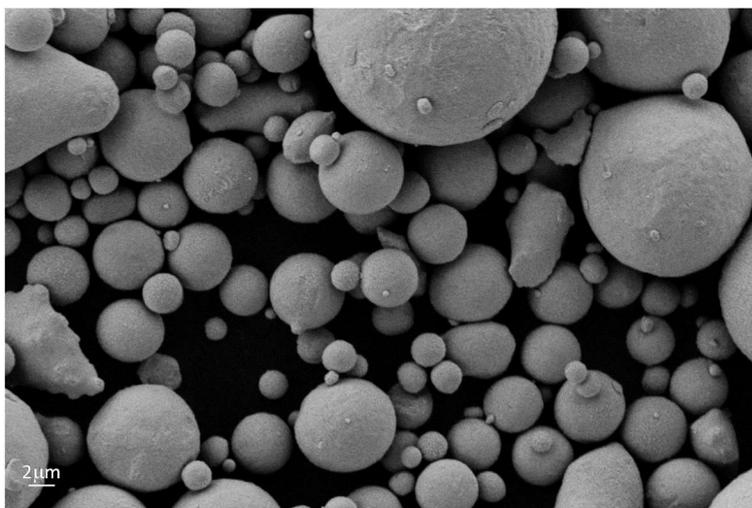


Figura 19. Sfere di bronzo EB_CuSn12 – Italeaf

Aeroxide TiO₂ P90: la sua composizione chimica è interamente di biossido di titanio (TiO₂), con superficie (BET) di 70-110 m²/g. Si usa come stabilizzatore di calore per la gomma in silicone e si usa come catalizzatore o come supporto per catalizzatori. L'immagine SEM del biossido di titanio utilizzato ([Figura 20](#)) mostra la dimensione nanometrica delle particelle che appaiono parzialmente agglomerate a formare delle strutture concatenate. Il comportamento conduttivo del titanio ha creato delle interferenze con il fascio elettronico dello strumento producendo delle difficoltà nell'acquisizione di immagini più dettagliate.

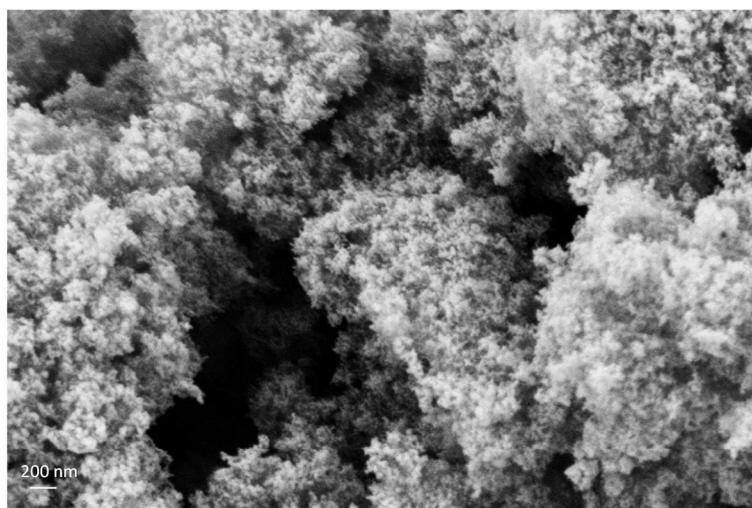


Figura 20. Aeroxide P90 – Evonik, nanoparticelle di ossido di titanio

Analisi morfologica dei NEPCM a base di KNO_3

La morfologia dei Sali di base e dei NEPCM prodotti è stata studiata per acquisire informazioni relative alla dispersione e ad eventuali effetti caratteristici delle nanocariche nei Sali PCM studiati. 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 5 kV con ingrandimenti variabili da 100X a 25000X. 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 con particolare riferimento alle proprietà termiche.

La micrografia del KNO_3 (Figura 21) rappresenta la tipica struttura dei sali, come già riportato nel lavoro di Chieruzzi Miliozzi e altri [20].

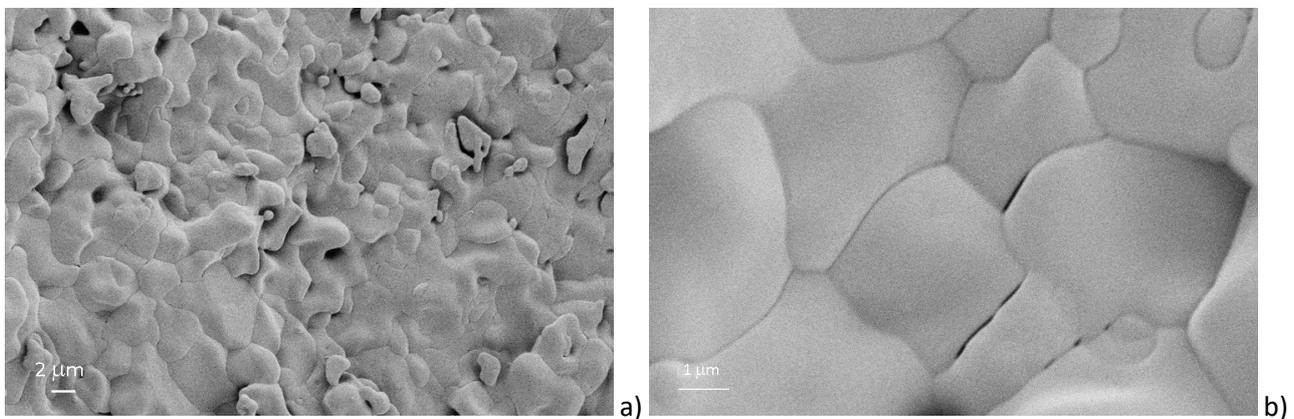


Figura 21. Micrografia del KNO_3 che evidenzia la struttura dei domini cristallini a: a) 25000x , b) 50000x

Dalla micrografia del nitrato di potassio con la nanocarica di COK84 (Figura 22) si può notare come la nanocarica sia ben dispersa in alcune zone mentre mostra conglomerati in altre. Tale dispersione porta ad una riduzione dimensionale ed un migliore ordinamento dei domini cristallini che giustifica, come già osservato mediante analisi termica, solo un lievemente aumento del valore dell'entalpia. Le zone con conglomerati di nanoparticelle inducono la formazione di cristalli di sali imperfetti e quindi basso fondenti rispetto ai Sali di base. La presenza di Sali basso fondenti spiega la gobba di pre-fusione prodotta dalla liquefazione anticipata di tali domini cristallini. Questo fenomeno può avere effetti positivi in termini di conducibilità termica poiché mette a contatto i Sali solidi con la fase liquida dei Sali basso fondenti già fusi migliorando la diffusione del calore.

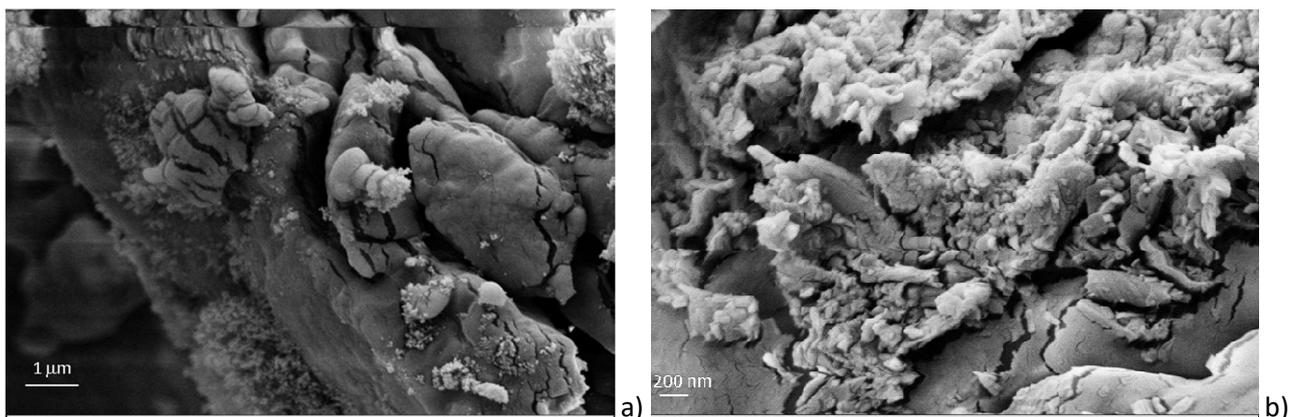


Figura 22. Micrografia del KNO_3 con nanocarica di COK84 a: a) 25000x , b) 50000x

Nel caso del bronzo (Figura 23a-b), e del MOF (Figura 23c-d), le micrografie mostrano che le nanocariche si sono legate al sale in modo più uniforme. I grani mostrano una dimensione ridotta rispetto ai sali non trattati con una nanocarica. Queste morfologie suggeriscono una crescita ordinata dei domini cristallini agevolata dall'effetto nucleante delle nanocariche. Infatti, a tale considerazione morfologica corrisponde un aumento dell'entalpia per entrambi i NEPCM superiore all'8%. Inoltre, la buona interfaccia tra matrice di PCM e nanocariche, unita alla buona capacità termica intrinseca dei due nanofillers, spiega il sensibile miglioramento del calore specifico dei due NEPCM con le sfere di bronzo (KNO_3_B12) e con i MOF (KNO_3_M53).

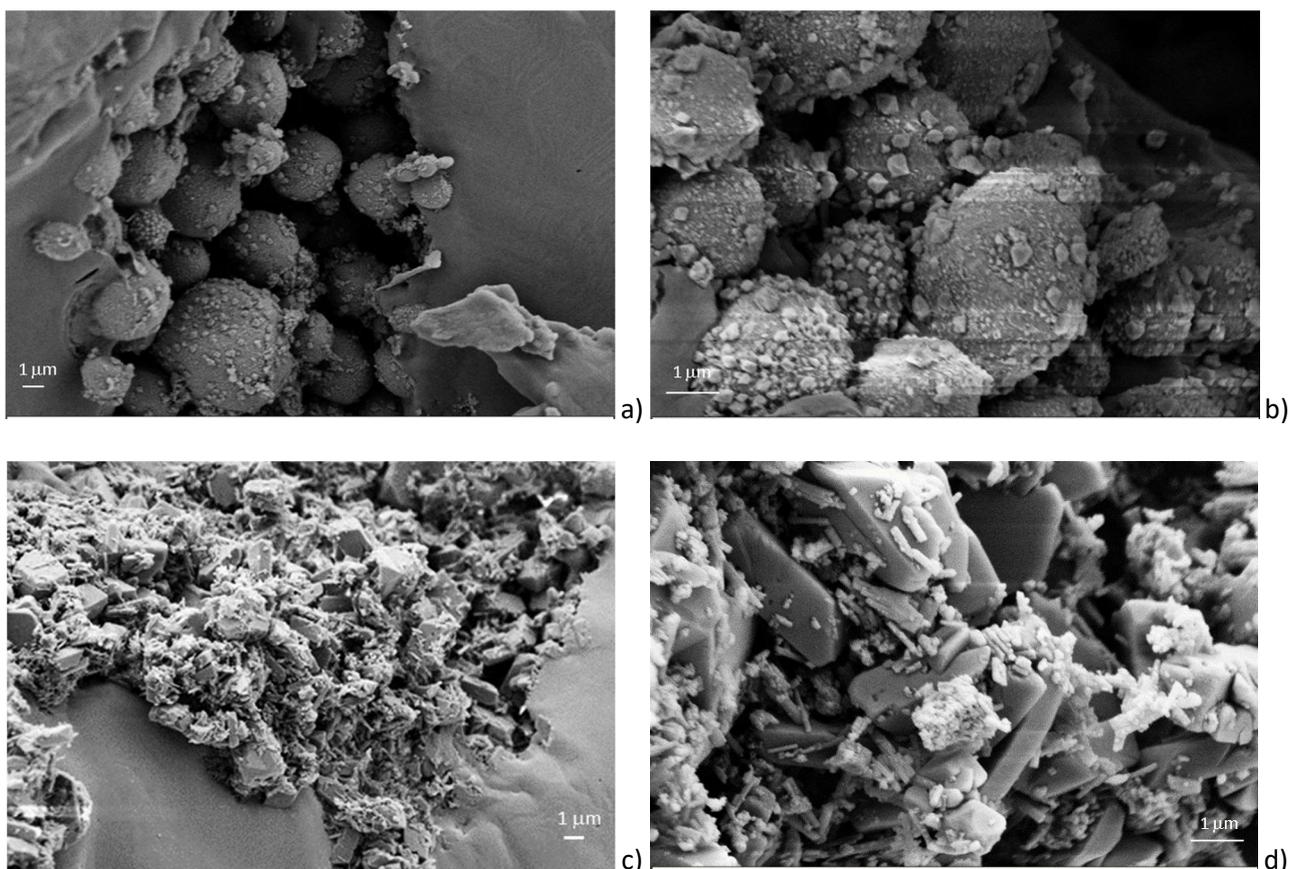


Figura 23. Micrografia del KNO_3 con la nanocarica di bronzo a: (a) 10000x, b) 25000x. Micrografia del KNO_3 con la nanocarica di MOF a: c) 10000x, d) 25000x

Analisi morfologica dei NEPCM a base di ETC

Nel caso del sale ternario (Figura 24), dallo studio calorimetrico ci sono 2 picchi diversi di fusione dovuti alla natura quasi eutettica della miscela dei tre sali. Dalla micrografia si apprezza la dimensione ridotta dei domini cristallini ed una quasi totale omogeneità morfologica. Tuttavia, ai maggiori ingrandimenti si evidenziano alcuni cristalli di diversa natura riferibili alla formazione di fasi separate che danno origine ai due picchi di fusione individuati nell'analisi calorimetrica.

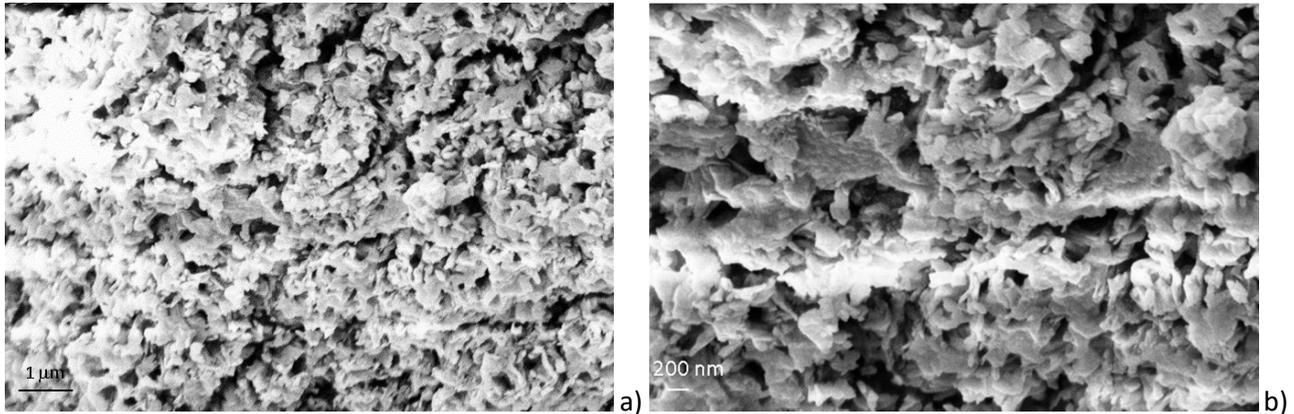


Figura 24. Micrografia del sale ternario ETC a: a) 25000x, b) 50000x di zoom

Per il sale ternario contenente la nanocarica di COK84 (Figura 25) si nota che la dimensione dei domini cristallini appare leggermente ridotta rispetto alla miscela di Sali cloruri di base. Si nota anche una maggiore uniformità dimensionale, probabilmente prodotta dall'effetto nucleante delle nanocariche. Tale considerazione trova conferma nella caratterizzazione calorimetrica in cui si evidenzia un picco unico di fusione.

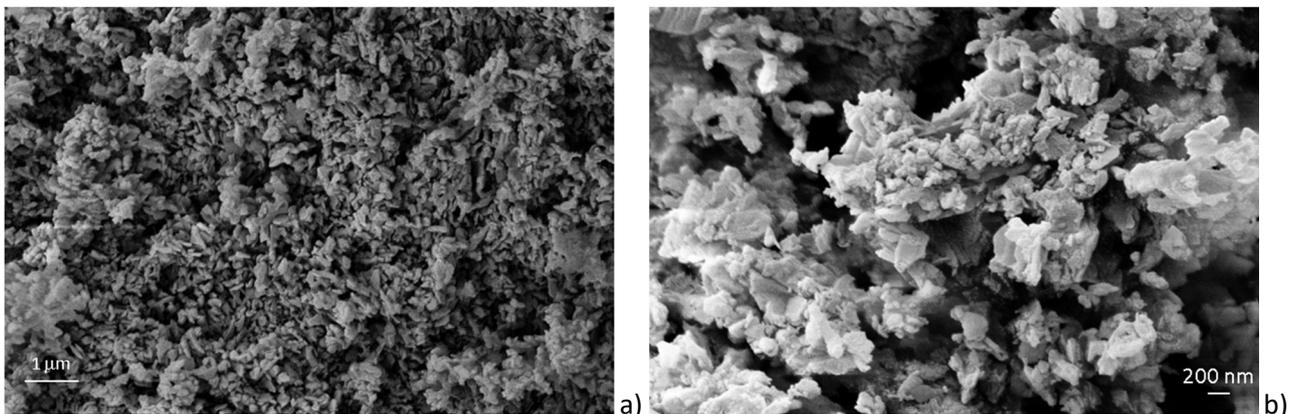


Figura 25. Micrografia del sale ternario contenente la nanocarica di COK84 a: a) 25000x, b) 50000x di zoom

Il PCM nano modificato con il nitrato di boro (Figura 26) appare morfologicamente simile al sale di partenza, ma con dimensione dei domini cristallini più piccola rispetto ai sali di base. Inoltre, si nota una buona interfaccia tra i sali e le nanocariche e si può ipotizzare che il nitrato di boro agisca da nucleante, producendo cristalli di dimensioni inferiori. Tale ipotesi trova riscontro nell'analisi calorimetrica che dimostra un picco entalpico unico ed ha anticipato di circa 10 °C rispetto ai sali di base.

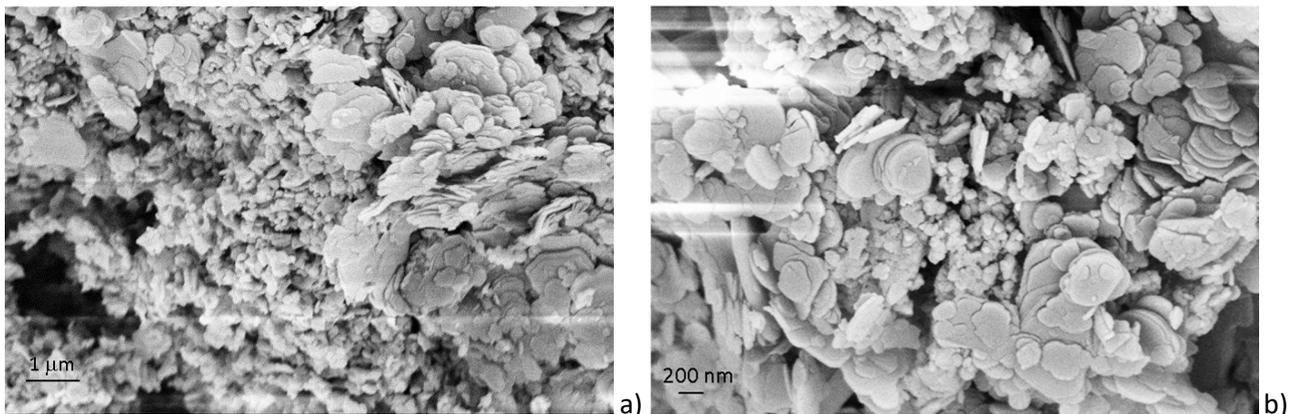


Figura 26. Micrografia del sale ternario contenente la nanocarica di nitruro di boro a: a) 25000x, b) 50000x di zoom

Il biossido di titanio nella micrografia non risulta perfettamente disperso, mostrando dei conglomerati di particelle con scarsa interfaccia rispetto alla matrice di Sali cloruri (Figura 27). Ne consegue che l'effetto nucleante è eterogeneo e quindi si formano domini cristallini con caratteristiche dimensionali e termiche diverse. Infatti, si può avere una conferma dall'analisi calorimetrica in cui si evidenziano più picchi di fusione a temperature diverse.

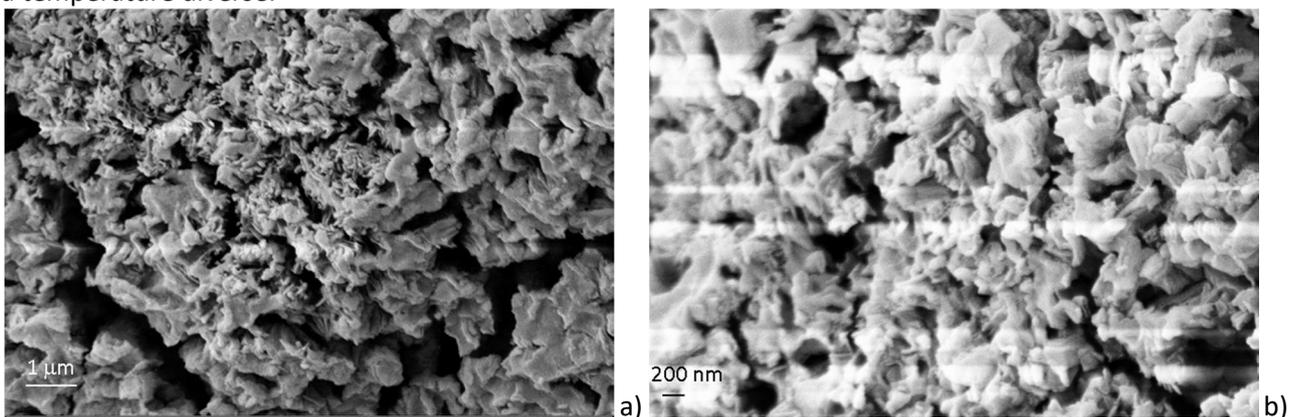


Figura 27. Micrografia del sale ternario contenente la nanocarica di biossido di titanio a: a) 25000x, b) 50000x di zoom

Si possono fare considerazioni analoghe per il materiale contenente la nanocarica di Wollastonite, dove i cristalli appaiono dimensionalmente eterogenei giustificando la formazione di più picchi dovuti alla fusione di cristalli con caratteristiche diverse, come già osservato con l'analisi calorimetrica (Figura 28).

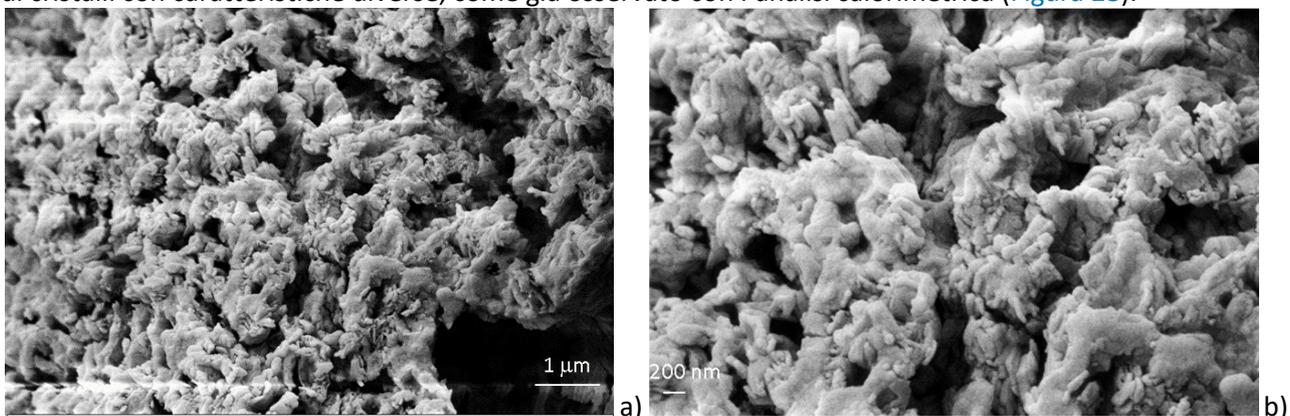


Figura 28. Micrografia del sale ternario contenente la nanocarica di Wollastonite a: a) 25000x, b) 50000x di zoom

4 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 ad alta temperatura, con un focus specifico sui sistemi termoclini. I materiali studiati potevano essere valutati anche per l'impiego come fluidi termovettori. Sono state studiate le miscele di Sali per definire una formulazione per applicazioni ad alta temperatura. In ragione dell'ampia fascia di temperature (300-550 °C) definite come "alta temperatura" si è deciso di studiare due diversi PCM per coprire questo ampio range; il nitrato di potassio (KNO_3) è risultato essere il PCM di base adeguato a coprire la fascia inferiore del range di alte temperature considerato in ragione delle sue proprietà termiche, della facilità di utilizzo e della convenienza del costo (≈ 1.2 €/kg). Per la fascia superiore delle alte temperature è stata scelta una miscela ternaria di Sali cloruri in quanto, oltre a soddisfare i criteri relativi alle proprietà termiche, offre anche un notevole vantaggio economico (≈ 0.3 €/kg). In particolare, il cloruro di magnesio (MgCl_2), il cloruro di potassio (KCl) ed il cloruro di sodio (NaCl) sono stati miscelati in proporzione del 53.89/24.35/21.76 % in peso rispettivamente, che corrisponde alla miscela ternaria quasi-eutettica (ETC) con caratteristiche calorimetriche ottimali.

Sono state selezionate sette tipologie di nanoparticelle (NPs), sia commerciali che sintetizzate in UNIPG, per produrre nuovi NEPCMs con proprietà migliorate rispetto ai PCM. Sono stati prodotti nove campioni di Nano Enhanced PCM a base di KNO_3 ed ETC, con metodo LAC+US-VD utilizzando principalmente la dispersione in solvente (DIW) assistita da ultrasuoni per comprendere l'effetto delle nanocariche nei PCM.

I nove campioni di NEPCM 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 definendo l'andamento con una curva in funzione della temperatura 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 fluidi termovettori (HTF), ad un miglioramento del trasporto di energia. I test hanno dimostrato che si ottengono sensibili incrementi del calore specifico medio (miglioramento superiore al +50%) nel range termico di applicazione per 3 dei 7 NEPCM con un miglioramento superiore al +140% del calore specifico in solido (C_{pSh}) per 3 miscele ed aumento del calore specifico in fuso (C_{pLh}) che risulta più che raddoppiato per 3 miscele NEPCM delle 7 prodotte.**

Le formulazioni di NEPCM a base di KNO_3 mostrano i miglioramenti più evidenti. In particolare, la formulazione KNO_3 C84 mostra un miglioramento del C_p in fase solida dell'+187 % e del +137% in fuso rispetto ai Sali KNO_3 di base in prossimità della trasformazione di fase cioè nel range delle temperature di applicazione caratteristico. Si ottengono anche modesti incrementi dell'entalpia di trasformazione di fase che restano compresi tra +4.4 % (KNO_3 C84) e +8.2% (KNO_3 B12) ottenuto con le particelle di bronzo. Incrementi superiori al 50% della capacità termica, considerando calore sensibile e calore latente, totale si registrano per tutti i NEPCM a base di KNO_3 nel range di temperatura applicativo compreso tra 325 e 355 °C. Risultano di particolare interesse le nano particelle MIL53(Ca) che producono incrementi dell'entalpia di trasformazione di +8.1% (KNO_3 M53); infatti, oltre ad essere materiali innovativi appartenenti al gruppo dei Metal Organic Frameworks (MOF) sintetizzati con metodo UNIPG a bassa energia partendo da composti di riciclo del PET e di edilizia, sono anche molto economici ed ecosostenibili e quindi rispondenti alle specifiche di riduzione del costo e riduzione dell'impatto ambientale.

Le formulazioni di NEPCM a base di ETC non mostrano miglioramenti evidenti. Infatti, si ottengono modesti miglioramenti dell'entalpia, compresi tra il +4.1% (ETC_C84) ed il +6.1% (ETC_BN). Negli altri casi si apprezza una riduzione della ΔH di trasformazione, ma con un allargamento del range di applicazione che potrebbe risultare funzionale per impianti di piccole dimensioni non progettati per l'utilizzo di salti termici in cascata. Il calore specifico e la capacità termica totale risultano ridotti per tutti i NEPCM a base di ETC, ad esclusione della formulazione ETC_BN che conserva valori paragonabili ai PCM di base. Se tale risultato da un lato non fornisce miglioramenti soddisfacenti per i NEPCM, dall'altro conferma l'efficace scelta del ETC come ottimo

PCM per applicazioni in alta temperatura. Ulteriore parametro positivo è la notevole economicità che lo pone in concorrenza con i PCM tradizionali. Infatti, il costo dell'ETC è 3 volte inferiore a quello del nitrato di potassio ($KNO_3 \approx 1.2$ €/kg; $ETC \approx 0.3$ €/kg).

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 PCM ed apprezzare la qualità della dispersione.

I NEPCM a base di KNO_3 mostrano caratteristiche morfologiche che spiegano e rafforzano i risultati ottenuti con la caratterizzazione termica. La nanocarica di COK84 risulta ben dispersa in alcune zone mentre mostra conglomerati in altre. Nelle aree a buona dispersione ha effetto nucleante con riduzione dimensionale e migliore ordinamento dei domini cristallini che spiega l'aumento del valore dell'entalpia (+4.1%). Le zone con conglomerati di nanoparticelle inducono la formazione di cristalli di sali imperfetti e quindi basso fondenti. I Sali basso fondenti spiegano la gobba di pre-fusione prodotta dalla liquefazione anticipata di tali domini cristallini. Gli effetti positivi sulla conducibilità termica consistono nel contatto tra i Sali solidi con la fase liquida dei Sali basso fondenti già fusi migliorando la diffusione del calore. Le micrografie mostrano che le sia le nano sfere di bronzo che le lamelle di MOF si sono legate al sale in modo più uniforme. I cristalli mostrano una dimensione ridotta rispetto ai Sali puri di KNO_3 indicando una crescita ordinata dei domini cristallini agevolata dall'effetto nucleante delle nanocariche. Infatti, a tale considerazione morfologica corrisponde un aumento dell'entalpia per entrambi i NEPCM superiore all'8%. La buona interfaccia tra matrice di KNO_3 e nano cariche, unita alla buona capacità termica intrinseca di bronzo e MOF di calcio, spiega il sensibile miglioramento del calore specifico misurato al DSC dei due NEPCM, (+55.0%) con le sfere di bronzo (KNO_3 B12) e (+50.2%) con i MOF (KNO_3 M53).

I NEPCM a base di ETC mostrano mutazioni morfologiche che non apportano miglioramenti all'entalpia o alla capacità termica rispetto al PCM di base; anche nel caso della formulazione ETC_BN, che mostra buona interfaccia e caratteristiche termiche ottimali, non si ottengono miglioramenti sensibili. Tale risultato indica che **Il PCM selezionato ETC a base di Sali cloruri in opportuna proporzione possiede ottime caratteristiche morfologiche per l'impiego come PCM per applicazioni ad alta temperatura.** Le formulazioni NEPCM a base di ossido di titanio (ETC_TP90) e wollastonite (ETC_N8) mostrano crescita di domini cristallini eterogenei dovuti a scarsa interazione o mediocre dispersione rispetto all'ETC; i diversi cristalli producono molteplici picchi di fusione nello studio calorimetrico che corrisponde ad **un allargamento del range delle temperature di applicazione con potenziali applicazioni in piccoli impianti a singolo PCM per alte temperature.**

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 NEPCM modificati con nanoparticelle hanno fornito risultati migliorati delle proprietà termiche rispetto ai PCM di base. In particolare, la miscela di nanoparticelle di ossido di silicio e di ossido di alluminio (COK84) le strutture metallorganiche MOF denominate MIL53(Ca) e le nanosfere di bronzo hanno fornito i migliori risultati complessivi dei NEPCM a base di KNO_3 prodotti. Questi NEPCM si possono ritenere materiali a cambio di fase migliorati che possono essere efficacemente impiegati sia come mezzi di accumulo che, con alcuni accorgimenti, come fluidi per il trasferimento del calore (HTFs) con un ulteriore vantaggio nei sistemi termoclini. Inoltre, è stato formulato e caratterizzato un PCM innovativo a base di Sali di cloro (ETC) con buone proprietà termiche per applicazioni ad alte temperature e costi più che dimezzati rispetto agli altri PCM tradizionali.

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.

5 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] Judith C. Vidal and Noah Klammer “Molten chloride technology pathway to meet the U.S. DOE sunshot initiative with Gen3 CSP”, *AIP Conference Proceedings Volume 2126, Issue 1 (2019)*
- [9] Wenjin Ding, Thomas Bauer, “Progress in Research and Development of Molten Chloride Salt Technology for Next Generation Concentrated Solar Power Plants”, *Engineering*, Volume 7, Issue 3, 2021, Pages 334-347,
- [10] Youyang Zhao, Judith Vidal, “Potential scalability of a cost-effective purification method for MgCl₂-Containing salts for next-generation concentrating solar power technologies”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Volume 215, 2020
- [11] Zhao, Youyang. 2020. *Molten Chloride Thermophysical Properties, Chemical Optimization, and Purification*. Golden, CO: National Renewable Energy Laboratory. NREL/TP-5500-78047. <https://www.nrel.gov/docs/fy21osti/78047.pdf>
- [12] 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
- [13] 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
- [14] Xiankun Xu, Ghazal Dehghani, Juexiao Ning, Peiwen Li, “Basic properties of eutectic chloride salts NaCl-KCl-ZnCl₂ and NaCl-KCl-MgCl₂ as HTFs and thermal storage media measured using simultaneous DSC-TGA”, *Solar Energy*, Volume 162, 2018, Pages 431-441
- [15] Gowtham Mohan, Mahesh Venkataraman, Judith Gomez-Vidal, Joe Coventry, “Assessment of a novel ternary eutectic chloride salt for next generation high-temperature sensible heat storage”, *Energy Conversion and Management*, Volume 167, 2018, Pages 156-164

- [16] Smith A. K., Veazey W. R. "Dehydration of magnesium chloride", Patent US1835818A, United States, 1931
- [17] www.evonik.com/Cok84
- [18] www.italeaf.com/EB_CuSn12
- [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] www.plasmachem.com/Boron-nitride-nanopowder-hexagonal-PL-H-HBN
- [22] <https://products-re.evonik.com/AEROXIDE-TiO2-P-90>
- [23] <https://www.imerys-performance-minerals.com/nyglos8>
- [24] Saskia Stegmaier, Thomas F. Fässler "A Bronze Matryoshka: The Discrete Intermetalloid Cluster [Sn@Cu₁₂@Sn₂₀]¹²⁻ in the Ternary Phases A₁₂Cu₁₂Sn₂₁ (A = Na, K)", *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 49, 19758–19768, 2011

6 Abbreviazioni ed acronimi

Se nel rapporto si fa uso di molte abbreviazioni e acronimi si suggerisce di inserire un elenco alla fine del documento, i termini devono comunque essere definiti anche all'interno del testo la prima volta che vengono utilizzati.

| | |
|------------------------|--|
| PCM | materiali a cambio di fase |
| NEPCM | materiali a cambio di fase nano migliorati |
| CSP | impianti solari a concentrazione |
| NFs | nano fluidi |
| T_h | Alta temperatura |
| T_{hp} | impianti funzionanti a temperature alte |
| KNO₃ | Sali Nitrati di potassio |
| ETC | Eutectic Triphase Chlorides |
| LAC | liquid-assisted compounding |
| US | Ultra Sonic assisted |
| VD | essiccazione in forno a vuoto o in depressione |
| MOF | strutture organo/inorganiche o metallorganiche |
| DSC | calorimetro a scansione differenziale |
| FE-SEM | microscopio a scansione elettronica con emissione di campo |
| NPs | nanoparticelle o nanocariche |
| C_p | calore specifico |
| C_{psh} | calore specifico in solido |
| C_{pLh} | calore specifico in fuso |
| HTF | fluidi per il trasferimento di calore |
| CATAS | Sali di calcio tereftalato anidro |
| TES | sistemi di accumulo termico |
| UNIPG | Università degli Studi di Perugia |
| ΔH_m | entalpia di fusione |
| TH | flusso termico specifico |
| T_m | temperatura del picco di fusione |
| CaBDC | benzenedicarbossilato di calcio (MOF) |

7 Elenco delle figure

- Figura 1. Grafici delle curve DSC di sali: (a) KNO_3 , (b) ETC
- Figura 2. Curva di solubilità del KNO_3 in acqua in funzione della temperatura
- Figura 3. Preparazione dei Sali nitrati di potassio: a) miscelazione adiuvata da ultrasuoni. Deidratazione dei Sali: b) Forno a vuoto, c) Sali nitrati di potassio essiccati
- Figura 4. Curve di solubilità dei sali cloruri che compongono il PCM ETC
- Figura 5. Curve di deidratazione del cloruro di magnesio idrato secondo Smith e Veazy
- Figura 6. Dispersione delle nanocariche nella soluzione salina del processo di sintesi LAC+US con a) sola agitazione magnetica e b) agitazione magnetica e processore ultrasonico
- Figura 7. Campioni di NEPC prodotti a base di: a) KNO_3 e b) ETC
- Figura 8. Curve DSC nell'intorno della fusione al II° riscaldamento dei NEPCM a base di KNO_3 ; definizione delle aree per il calcolo delle entalpie specifiche di fusione per i campioni di:
- Figura 9. Entalpie di fusione dei NEPCM per alte temperature a base di KNO_3
- Figura 10. Curve del calore specifico nell'intorno del passaggio di fase per: a) KNO_3 , b) $\text{KNO}_3\text{-C84}$,
- Figura 11. *Istogramma dei valori medi del calore specifico e della capacità termica normalizzata dei campioni di NEPCM a base di KNO_3*
- Figura 12. Curve DSC nell'intorno della fusione al II° riscaldamento dei NEPCM a base di ETC; definizione delle aree per il calcolo delle entalpie specifiche di fusione per i campioni di: a) ETC, b) ETC_C84,
- Figura 13. Curve del calore specifico, calcolate con il metodo dello zaffiro di riferimento, nell'intorno del passaggio di fase per: a) zaffiro, b) ETC, c) ETC_C84, d) ETC_BN, e) ETC_TP90, f) ETC_N8
- Figura 14. Istogramma dei valori medi del calore specifico e della capacità termica normalizzata dei campioni di NEPCM a base di ETC
- Figura 15. *COK 84 – Evonik, miscela di nanoparticelle di $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ in proporzione 5:1*
- Figura 16. *Nyglos 8 – Imerys, Wollastonite AR 13:1*
- Figura 17. MIL53(Ca), MOF sintetizzato nei lab UNIPG a base di calcio tereftalato
- Figura 18. Nitruro di boro esagonale – Plasmachem
- Figura 19. Sfere di bronzo EB_CuSn12 – Italeaf
- Figura 20. Aeroxide P90 – Evonik, nanoparticelle di ossido di titanio
- Figura 21. *Micrografia del KNO_3 che evidenzia la struttura dei domini cristallini a: a) 25000x, b) 50000x*
- Figura 22. *Micrografia del KNO_3 con nanocarica di COK84 a: a) 25000x, b) 50000x*
- Figura 23. *Micrografia del KNO_3 con la nanocarica di bronzo a: (a) 10000x, b) 25000x. Micrografia del KNO_3 con la nanocarica di MOF a: c) 10000x, d) 25000x*
- Figura 24. *Micrografia del sale ternario ETC a: a) 25000x, b) 50000x di zoom*
- Figura 25. *Micrografia del sale ternario contenente la nanocarica di COK84 a: a) 25000x, b) 50000x di zoom*
- Figura 26. *Micrografia del sale ternario contenente la nanocarica di nitruro di boro a: a) 25000x, b) 50000x di zoom*
- Figura 27. *Micrografia del sale ternario contenente la nanocarica di biossido di titanio a: a) 25000x, b) 50000x di zoom*
- Figura 28. *Micrografia del sale ternario contenente la nanocarica di Wollastonite a: a) 25000x, b) 50000x di zoom*

8 Elenco delle tabelle

- Tabella 1. Entalpie di trasformazione e temperature dei picchi principali dei Sali di base
- Tabella 2. Composizione e nomenclatura dei campioni di NEPCM prodotti
- Tabella 3. Ciclo termico DSC utilizzato per i PCM a base di KNO_3
- Tabella 4. Ciclo termico DSC utilizzato per i PCM a base di ETC

9 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 Steelmaster 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).