



Ricerca di Sistema elettrico

# Modellazione e caratterizzazione delle proprietà di scambio termico all'interno di PCM in presenza di additivi ad alta conducibilità

Ribezzo A., Fasano M., Chiavazzo E.

MODELLAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DELLE PROPRIETA' DI SCAMBIO TERMICO ALL'INTERNO DI PCM IN PRESENZA DI ADDITIVI AD ALTA CONDUCEBILITA''

Ribezzo A., Fasano M., Chiavazzo E. (Dipartimento Energia DENERG - Politecnico di Torino)

Con il contributo di: E. Campagnoli, V. Giaretto

Aprile 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico (oggi Ministero della Transizione Ecologica) - ENEA  
Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - II annualità

Obiettivo: *N. 1 - Tecnologie*

Progetto: *1.5 - Tecnologie, tecniche e materiali per l'efficienza energetica ed il risparmio di energia negli usi finali elettrici degli edifici nuovi ed esistenti*

Work package: *4 - Reti energetiche integrate*

Linea di attività: *LA4.30 - Sviluppo di un modello per la caratterizzazione delle proprietà di scambio termico all'interno di un PCM in presenza di additivi ad alta conducibilità*

Responsabile del Progetto: Giovanni Puglisi, ENEA

Responsabile del Work package (LA4.16-LA4.33): Luigi Mongibello, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "*Sviluppo di modelli per la caratterizzazione delle proprietà di scambio termico di PCM in presenza di additivi per il miglioramento dello scambio termico*"

Responsabile scientifico ENEA: Luigi Mongibello

Responsabile scientifico Dipartimento Energia DENERG - Politecnico di Torino: Eliodoro Chiavazzo

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	5
2.1 STATO DELL'ARTE IN LETTERATURA.....	5
2.2 METODOLOGIA SPERIMENTALE .....	7
2.3 METODOLOGIA NUMERICA.....	7
2.4 RISULTATI .....	10
3 CONCLUSIONI.....	13
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....	14
APPENDICE: CURRICULUM SCIENTIFICO DEL GRUPPO DI LAVORO .....	15

## Sommario

Una delle maggiori limitazioni all'uso dei materiali a cambiamento di fase (*Phase Change Materials* - PCM) per l'accumulo della energia termica è data dal basso valore della conducibilità termica di tali materiali che limita il trasporto di calore al loro interno. Il ricorso ai nano-compositi, ottenuti attraverso l'inserimento di nano-particelle altamente conduttive all'interno di matrici a bassa conducibilità, rappresenta una possibile soluzione studiata nell'ultimo decennio per migliorare, tra le altre proprietà fisiche, la conducibilità termica. La varietà di fattori che influenzano la conducibilità termica effettiva del composito, formato da PCM e additivi, ha richiesto ulteriori approfondimenti e lo sviluppo di modelli numerici in grado di descrivere con accuratezza le proprietà termofisiche effettive del composito. Dopo un'analisi dello stato dell'arte in letteratura, in questo lavoro è stato sviluppato un modello che sfrutta simulazioni ad elementi finiti per collegare le caratteristiche geometriche e termofisiche delle singole particelle (come dimensione, orientamento e conducibilità termica delle inclusioni) alla conducibilità termica effettiva del composito. Simulazioni preliminari con l'approssimazione di campo medio sono state effettuate per indagare l'impatto del fattore di forma, calcolato come il rapporto tra il diametro e lo spessore dell'inclusione, sulla conducibilità termica effettiva. Successivamente, simulazioni ad elementi finiti sono state effettuate per fattori di forma sufficientemente ridotti in modo da consentire un calcolo computazionale agevole. I valori così ottenuti durante le simulazioni per diversi fattori di forma sono stati estrapolati per ottenere una stima del valore di conducibilità termica del composito per fattori di forma più elevati e in linea con i dati reali. Nelle simulazioni, sia ad elementi finiti che di campo medio, è stata utilizzata una conducibilità termica dell'additivo corretta, in modo da tener conto delle resistenze all'interfaccia che giocano un importante ruolo nel trasporto termico all'interno del materiale composito. Il modello è stato preliminarmente validato sia tramite risultati sperimentali di letteratura e che tramite risultati sperimentali ottenuti presso il centro di Enea Portici riscontrando un accordo soddisfacente.

## 1 Introduzione

Il sempre più ampio sviluppo di forme di energia rinnovabile ha messo in evidenza la necessità di una loro gestione ed accumulo ottimali. La generazione di energia rinnovabile, come l'eolico o il solare, presenta il problema intrinseco della intermittenza, e dunque l'utilizzo estensivo di tali forme di energia si basa sulla concreta possibilità del disaccoppiamento tra la fase di generazione e la fase di utilizzo dell'energia stessa. In questo contesto, lo sviluppo di tecnologie per l'accumulo di energia termica presenta una notevole rilevanza.

Si stima che, per tenere il passo della domanda energetica, la capacità di accumulo di energia termica globale debba raddoppiare nel prossimo decennio [1].

I materiali a cambiamento di fase (*Phase Change Materials* - PCM) rappresentano una promettente soluzione al problema dell'accumulo termico. Tali materiali, infatti, sfruttando una transizione di fase (tipicamente liquido-solido) consentono di accumulare, oltre alla quota di calore sensibile, anche la quota di calore latente, potendo garantire in tal modo in linea di principio una maggiore densità di energia rispetto ai più tradizionali sistemi di accumulo di energia termica basati sulla sola forma sensibile.

Una problematica particolarmente limitante per il loro utilizzo è rappresentata dal basso valore di conducibilità termica dei PCM. Sia che si tratti di PCM organici che inorganici, infatti, tali materiali presentano valori di conducibilità termica limitati. Tale caratteristica riduce il trasporto termico all'interno del materiale di accumulo aumentando così i tempi di carica e di scarica con un impatto sia sulla potenza specifica ma anche sulla capacità di accumulo dell'intero sistema [2].

Una soluzione per ovviare a questa problematica è rappresentata dai nanocompositi. I nanocompositi consistono nell'inserimento di additivi, con dimensioni caratteristiche tra nanometri e micrometri, altamente conduttivi all'interno del PCM (matrice a bassa conducibilità) [3-4].

Data l'intrinseca natura multi-scala del problema, la descrizione computazionale di tali sistemi richiede un approccio adeguato che tenga in considerazione le proprietà e i fenomeni a livello microscopico (ovvero alla scala della singola inclusione/particella) e riesca a collegare efficacemente l'impatto che tali inclusioni hanno sulle proprietà termiche macroscopiche del composito (proprietà effettive del composito).

Nel lavoro svolto, un approccio sinergico tra simulazioni numeriche multi-scala e misure sperimentali ha consentito di generare e validare previsioni computazionali della conducibilità termica dei nanocompositi per l'accumulo termico (e nello specifico accumulo del freddo).

Il modello numerico si basa sull'utilizzo di un software ad elementi finiti, Digimat FE [5], per collegare varie proprietà microscopiche, come il fattore di forma, l'orientamento e la conducibilità termica delle particelle e della matrice PCM alla conducibilità termica effettiva del PCM composito. Tali previsioni computazionali sono state validate successivamente tramite valori sperimentali presenti in letteratura e apposite misure sperimentali svolte presso il centro di Enea Portici.

## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

### 2.1 Stato dell'arte in letteratura

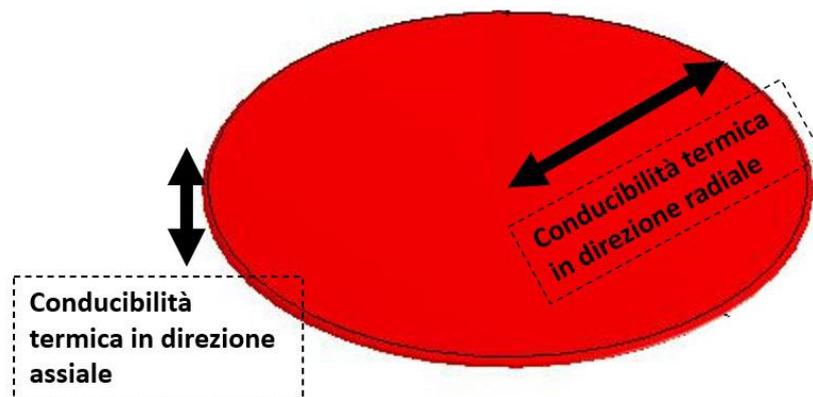
Prima di procedere con la costruzione di un modello numerico per la simulazione della conducibilità termica effettiva di un composito si è reso necessario un approfondimento in letteratura sia delle misure sperimentali effettuate su nano-compositi sia di metodologie per la simulazione numerica dei fenomeni di trasporto nei materiali di interesse.

I dati sperimentali analizzati prendono in considerazione due macro-sezioni: i micro e nano compositi di matrice polimerica [6-7] e i micro e nano compositi che presentano come matrice un PCM [8-9]. Particolare attenzione è stata posta sull'impatto delle caratteristiche degli additivi (come dimensione, natura, fattore di forma) sul fenomeno del trasporto termico all'interno del materiale [12], sia per quanto riguarda la fase solida sia per quanto riguarda la fase liquida [10]. Talvolta, al fine di poter analizzare le eventuali discordanze tra diversi lavori presenti in letteratura, si è resa necessaria anche un'analisi approfondita delle procedure di additivazione. Tali procedure possono infatti influenzare fattori determinanti quali la

dispersione degli additivi all'interno della matrice oppure il valore delle resistenze termiche all'interfaccia tra la matrice e l'additivo. In particolare, le resistenze termiche di interfaccia rappresentano uno dei principali limiti alla realizzazione di valori di conducibilità termica effettiva elevati all'interno del composito [13].

Oltre alla parte sperimentale si è reso necessario anche l'approfondimento dei diversi modelli numerici presenti in letteratura per il calcolo della conducibilità termica effettiva del composito. Diversi modelli sono stati sviluppati specialmente nel corso degli ultimi decenni come le teorie di campo medio, ovvero teorie analitiche che si basano sulla micromeccanica e simulazioni ad elementi finiti.

In particolare, uno dei modelli più popolari e utilizzati, nel caso di *nano-platelets*, è il modello di Chu [14]. Si tratta di un modello analitico che prende in considerazione l'anisotropia della conducibilità termica, la concentrazione degli additivi, il fattore di forma degli stessi, la resistenza termica all'interfaccia e l'interazione tra i vari additivi. In tale modello gli additivi sono rappresentati tramite un valore di conducibilità termica nella direzione radiale e un altro valore di conducibilità termica (ordini di grandezza minore del primo) nella direzione assiale. In **Figura 1** è mostrata tale descrizione anisotropa.



**Figura 1. Descrizione anisotropa della conducibilità termica dei nano-platelets.**

Questi valori sono modificati tenendo in conto delle resistenze all'interfaccia tra matrice e additivo e inseriti in una formula analitica che calcola la conducibilità termica del composito a diverse percentuali in volume di additivo. In **Figura 2** è mostrata la modellazione delle resistenze all'interfaccia nel caso di *nano-platelets* tramite un opportuno rivestimento atto a generare una resistenza termica di interfaccia.



**Figura 2. Modello per l'inserimento delle resistenze termiche all'interfaccia simulate come rivestimento (in azzurro) dei nano-platelets (in rosso).**

Al fine di migliorare il trasporto termico all'interno dei PCM compositi, sono state recentemente suggerite diverse metodologie innovative di fabbricazione del composito. Esempi di tali metodologie innovative sono la produzione di strutture lamellari di PCM intervallato a grafite che, nella direzione parallela alle lamelle, raggiungono un miglioramento della conducibilità di circa 20 volte rispetto al valore della matrice (con il 5%

di additivo) [15] oppure produzioni che possano garantire il contatto diretto tra additivi ottenendo un flusso termico meno discontinuo [16].

## 2.2 Metodologia sperimentale

Un PCM di natura paraffinica acquistato da Rubitherm (PureTemp 15) è stato utilizzato in questo lavoro per le misure sperimentali (e per la validazione del modello numerico sviluppato) svolte presso il centro di Enea Portici. Tale PCM presenta una temperatura di fusione pari a 15°C, un calore latente pari a 182 J/g e una conducibilità termica pari a 0.15 W/mK per la fase liquida e 0.25 W/mK per la fase solida. Il composito è stato ottenuto tramite l'inserimento di fiocchi di grafite usati come additivi ed acquistati presso Sigma-Aldrich (codice prodotto 332461- mesh 100). In **Figura 3** è mostrato un campione di composito formato da PCM ed additivo.



**Figura 3. Composito formato da PCM in fase liquida additivato con fiocchi di grafite ed utilizzato per la validazione del modello numerico sviluppato in questo lavoro.**

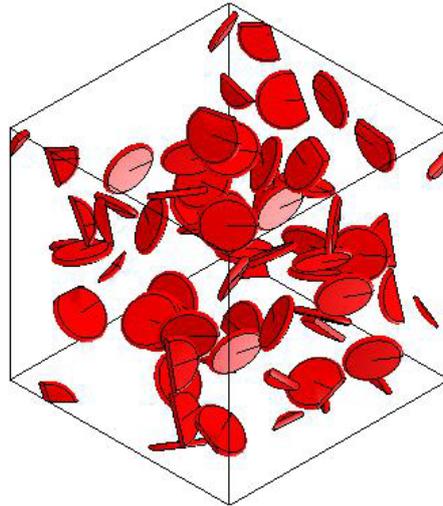
La misura della conducibilità termica è stata effettuata tramite TCI della C-THERM mentre la temperatura è stata controllata per mezzo di una camera climatica Tenney Tps Junior.

## 2.3 Metodologia numerica

Nonostante il problema dell'additivazione tramite inclusioni altamente conduttivi di matrici a bassa conducibilità termica sia stato già studiato in letteratura, esiste ancora un'evidente difficoltà nell'ottenere modelli accurati per il calcolo della conducibilità termica effettiva del risultante nano-composito. Tale difficoltà è dovuta principalmente alla natura multi-scala del problema e alla sua intrinseca complessità. Infatti, numerose caratteristiche dell'additivo giocano un ruolo importante e sono da prendere in considerazione, come ad esempio la natura chimica e fisica, la forma, il fattore di forma e la dispersione e l'orientamento all'interno della matrice. Non sempre però si ha accesso a tutte le informazioni necessarie. Le resistenze termiche all'interfaccia tra matrice e additivo, ad esempio, sono un elemento fondamentale nel calcolo dell'effettiva conducibilità termica del nano-composito. Il calcolo accurato di tali resistenze tramite modelli dettagliati è ancora una sfida scientifica complessa a causa della numerosità dei fattori (e delle relative incertezze) che influenzano il trasporto termico di interfaccia. Tali resistenze dipendono, infatti, non solo dalla matrice e dal tipo di additivo presi singolarmente, ma anche dalla loro compatibilità nonché dal processo di fabbricazione del composito. Le caratteristiche fisiche e chimiche dei materiali, la geometria di contatto effettiva tra matrice e filler, la forza del legame chimico all'interfaccia e il gap nella densità degli stati dei fononi tra le due fasi sono alcuni dei fattori specifici che influenzano il valore di resistenza termica all'interfaccia [20].

Il modello di previsione dell'effettiva conducibilità termica dei nanocompositi utilizzato in questo lavoro è basato sui moduli agli elementi finiti e approssimazione di campo medio implementati nel software di calcolo Digimat FE [5]. L'approccio del modello utilizzato è in grado di stabilire il legame tra le caratteristiche microscopiche alla scala della particella, come l'orientamento ed il fattore di forma, alle proprietà macroscopiche del nanocomposito, tra tutte la conducibilità termica effettiva.

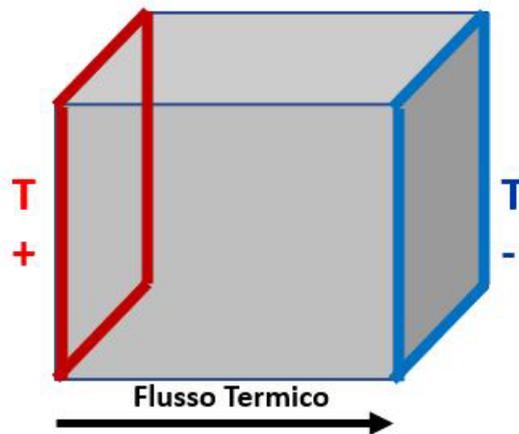
Un Elemento di Volume Rappresentativo (RVE) del nano-composito (**Figura 4**), nel quale sia la matrice che il nano-additivo sono inclusi, viene generato. L'RVE, rappresentando il collegamento tra la scala microscopica e quella macroscopica, deve avere una dimensione che varia dal decimo di millimetro fino al micrometro, a seconda della dimensione delle inclusioni, in modo da essere rappresentativo dell'eterogeneità della microstruttura del composito con tempi di simulazione agevoli. Nella generazione dell'iniziale geometria dell'RVE le proprietà fisiche e geometriche del composito, come dimensioni, orientamento e dispersione dell'additivo, possono essere personalizzate.



**Figura 4. Esempio di RVE nel quale sono presenti la matrice (in bianco) e le inclusioni (in rosso)**

Successivamente, un flusso termico è imposto tra le facce parallele dell'RVE e la conducibilità termica effettiva del composito viene calcolata per mezzo della legge di Fourier come mostrato nella schematica riportata in **Figura 5**.

Condizioni al contorno periodiche vengono imposte lungo le tre coordinate poiché l'RVE rappresenta una casuale porzione del composito.



**Conducibilità termica calcolata nella direzione del flusso termico**

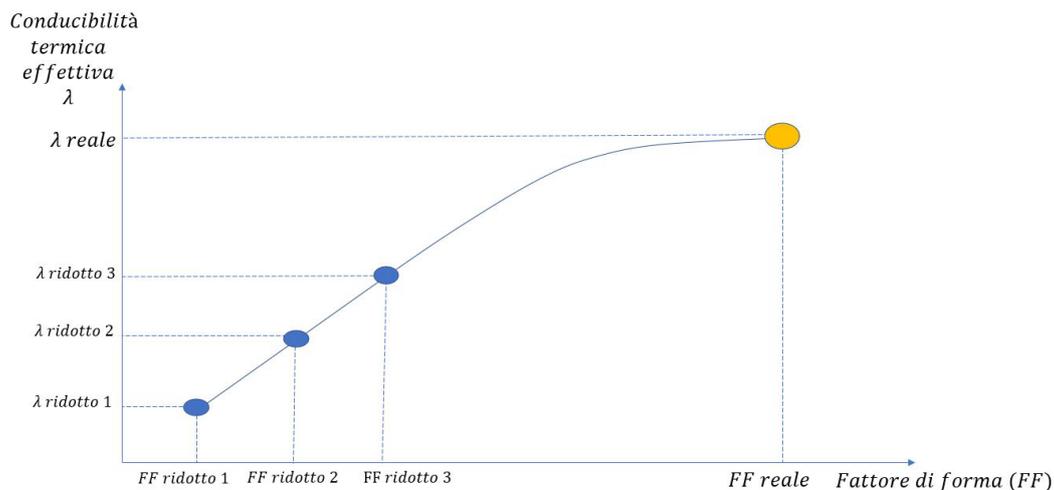
**Figura 5. Schema semplificato del calcolo della conducibilità tramite il software Digimat FE. Il flusso termico tra due facce parallele è imposto imponendo le temperature delle due facce. La conducibilità effettiva del composito viene calcolata applicando la legge di Fourier.**

A causa di limiti computazionali di Digimat FE [5], il fattore di forma degli additivi, calcolato come il rapporto tra il diametro e lo spessore dell'inclusione e mostrato in **Figura 6** per diversi tipi di inclusione, è limitato nella finestra 0.02-50.



**Figura 6. Fattori di forma nel caso di diversi tipi di inclusioni. a) nano-platelets; b) nanotubi; c) particelle**

Dopo diversi tentativi, come l'utilizzo di una conducibilità termica equivalente per tenere in conto la disparità tra le dimensioni reali e quelle delle inclusioni simulabili, si è constatato che l'approccio più accurato è basato su una estrapolazione dai risultati ottenuti da simulazioni con fattori di forma ridotti. Vengono calcolati, inizialmente, i valori della conducibilità termica effettiva per diversi fattori di forma ridotti. La singola inclusione con il fattore di forma ridotto è modellata in modo da avere lo stesso volume dell'inclusione con il fattore di forma reale. Successivamente, tramite un'estrapolazione di questi risultati, si ottiene il valore della conducibilità termica per il fattore di forma reale desiderato. Il processo è schematizzato in **Figura 7**.

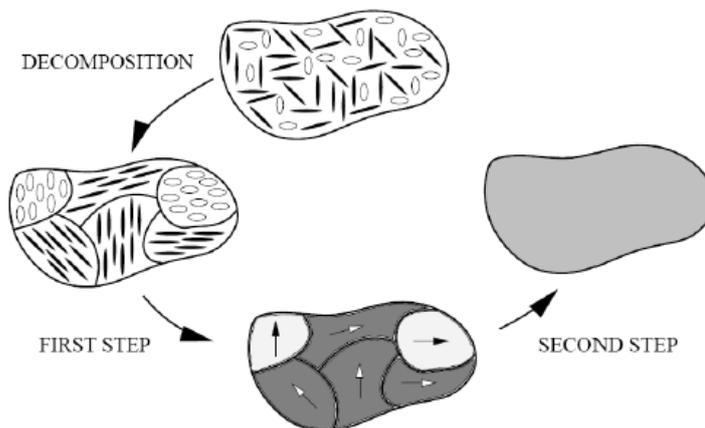


**Figura 7. Esempio di processo per l'estrapolazione della conducibilità termica effettiva del composito ( $\lambda$ ) per il Fattore di Forma (FF) reale dai valori di conducibilità ottenuti tramite simulazioni con FF ridotti.**

Per ottenere una preliminare analisi dell'influenza del fattore di forma sul valore di conducibilità termica effettiva sono state utilizzate delle simulazioni di campo medio presenti tramite Digimat-MF.

Digimat-MF è un modulo che sfrutta omogenizzazioni di campo medio semi-analitiche per calcolare la conducibilità termica di un nanocomposito in funzione della sua microstruttura (utilizzando l'RVE sopra descritto). In particolare, esso utilizza un'omogenizzazione di campo medio proposta da Mori e Tanaka [18], basata su un'approssimazione della soluzione di Eshelby [19]. In questo modello ogni inclusione presente nell'RVE si comporta come se fosse isolata nella matrice e tale approssimazione è stata dimostrata essere adatta a predire accuratamente il valore di conducibilità termica effettiva di un composito nel caso di frazioni moderate di additivo (minori del 25%) [5]. Per riprodurre opportunamente una distribuzione casuale di additivi all'interno della matrice l'orientazione di ciascuna inclusione è descritta da un versore funzione di due angoli sferici. Una distribuzione di orientamento viene, quindi, introdotta per definire la probabilità di trovare gli additivi nell'intorno di un angolo solido. Nel caso di inclusioni con orientamenti differenti viene utilizzata un'omogeneizzazione in due step. Come mostrato in **Figura 8**, l'RVE contenente le

inclusioni disallineate, viene rimpiazzato da un RVE equivalente nel quale le inclusioni con lo stesso orientamento vengono unite in pseudo-grani; ciascuno di questi pseudo-grani, che presenta un determinato orientamento e una determinata frazione di inclusioni viene, dunque, omogenizzato con il modello di Mori e Tanaka. In seguito, sfruttando il modello di Voigt, vengono omogenizzati anche gli pseudo-grani e un componente omogeneo equivalente è così ottenuto.



**Figura 8. Omogenizzazione in due step per le geometrie nelle quali sono presenti inclusioni con diversi orientamenti. Credit: Digimat Documentation [5]**

Per tenere in conto delle resistenze all’interfaccia nel modello è stato utilizzato lo stesso approccio del modello di Chu. Sono introdotti, infatti, i valori di conducibilità termica modificati nella direzione radiale e in quella assiale calcolati in funzione del valore della resistenza termica all’interfaccia, del diametro e spessore delle inclusioni e della conducibilità termica teorica dell’additivo.

## 2.4 Risultati

Per ottenere una validazione del modello numerico, i risultati sono stati confrontati con misure sperimentali ottenute da dati di letterature e con misure sperimentali ottenute presso il centro di Enea Portici.

Per quanto riguarda il confronto con i risultati sperimentali presenti in letterature è stato utilizzato il lavoro di Warzoha *et al.* [17] nel quale inclusioni (*nano-platelets*) di diverse dimensioni sono state inserite in una matrice PCM di natura paraffinica. Le inclusioni considerate sono indicate come h5, h15 e h25 e le loro proprietà sono descritte nella **Tabella 1**.

**Tabella 1. Caratteristiche delle inclusioni sperimentalmente inserite in una matrice paraffinica. Dati estratti dal lavoro di Warzoha *et al.* [17]**

Nome	Diametro [m]	Spessore [m]	Fattore di Forma
h5	5E-6	15E-9	333
h15	15E-6	15E-9	1000
h25	25E-6	15E-9	1666

Come descritto nel capitolo precedente il primo step consiste in simulazioni di campo medio con differenti fattori di forma per analizzare l’impatto di questi ultimi sul valore di conducibilità termica effettiva del nano-composito. Nelle diverse simulazioni sono, dunque, inseriti all’interno dell’RVE, oltre alla matrice, inclusioni di diverse dimensioni che hanno in comune i valori di conducibilità termica nelle due direzioni e il volume della singola inclusione. Dall’analisi dei risultati si ottiene che l’andamento dei valori di conducibilità può essere approssimato da una funzione logaritmica rispetto al fattore di forma come mostrato in **Figura 9**. Questo andamento potrebbe essere dovuto al maggiore impatto del valore di conducibilità termica in

direzione assiale nelle simulazioni con fattore di forma ridotto. Tale valore, infatti, essendo almeno due ordini di grandezza minore del valore di conducibilità termica in direzione radiale, limita notevolmente il trasporto termico in direzione assiale. Diminuendo il fattore di forma, il basso valore di conducibilità termica nella componente assiale diventa sempre più impattante riducendo il trasporto termico in quella direzione con la conseguente diminuzione della conducibilità termica del composito.

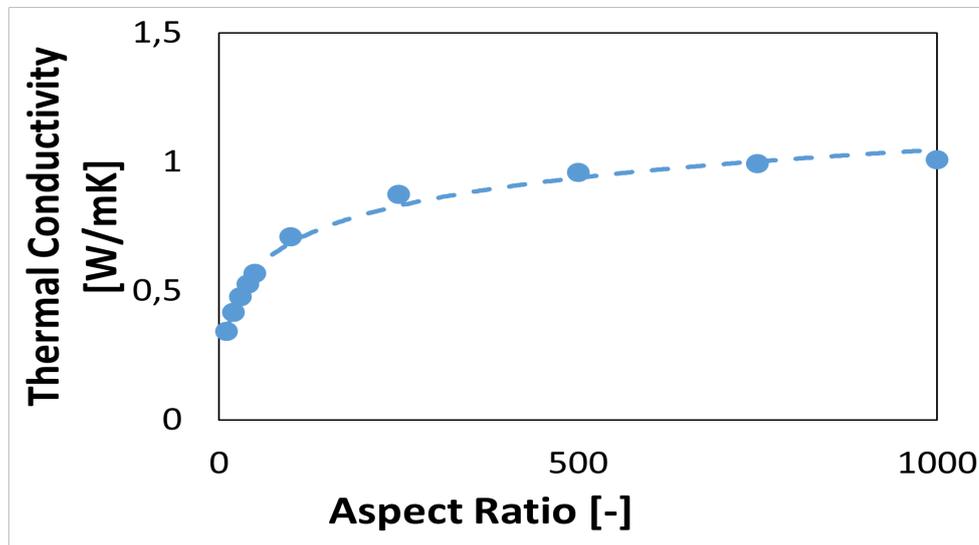


Figura 9. Valori di conducibilità termica ottenuti nelle simulazioni di campo medio in funzione del fattore di forma (cerchi). La linea tratteggiata rappresenta l'approssimazione logaritmica.

Data la difficoltà di poter predire il valore delle resistenze di interfaccia, tutte le simulazioni svolte sono state effettuate mantenendo tale parametro libero. I valori di resistenza e i relativi valori di conducibilità termica utilizzati sono riassunti nella **Tabella 2**.

Tabella 2. Valori di resistenza termica all'interfaccia ( $R_k$ ) e di conducibilità termica nelle direzioni assiali ( $\lambda_z$ ) e radiali ( $\lambda_x$ ) per il parametro libero più consistente con le misure sperimentali.

Name	$R_k$ [m <sup>2</sup> K/W]	$\lambda_x$ [W/mK]	$\lambda_z$ [W/mK]
h5	1.5E-7	16.57	0.050
h15	1.8E-7	41.10	0.042
h25	2.7E-7	45.59	0.028

Le simulazioni ad elementi finiti sono state condotte per fattori di forma pari a 25, 40 e 50 per ciascuna percentuale di additivo considerata (1%, 2.5%, 5%). I risultati di queste simulazioni, ovvero le conducibilità termica dei nano-compositi additivati di filler dal ridotto fattore di forma per una specifica percentuale di nano-additivo, sono stati successivamente estrapolati secondo la procedura di **Figura 7** e imponendo un andamento logaritmico (in accordo con il risultato ottenuto dalle simulazioni di campo medio).

I risultati così ottenuti presentano un errore percentuale medio delle varie concentrazioni di additivo rispetto all'andamento lineare delle misure sperimentali pari a 20, 22 e 25% per le inclusioni h5, h15 e h25, rispettivamente. In **Figura 10** è mostrato il confronto tra risultati numerici e sperimentali del fattore di guadagno di conducibilità termica definito come il rapporto tra la conducibilità termica effettiva del composito e la conducibilità termica della sola matrice.

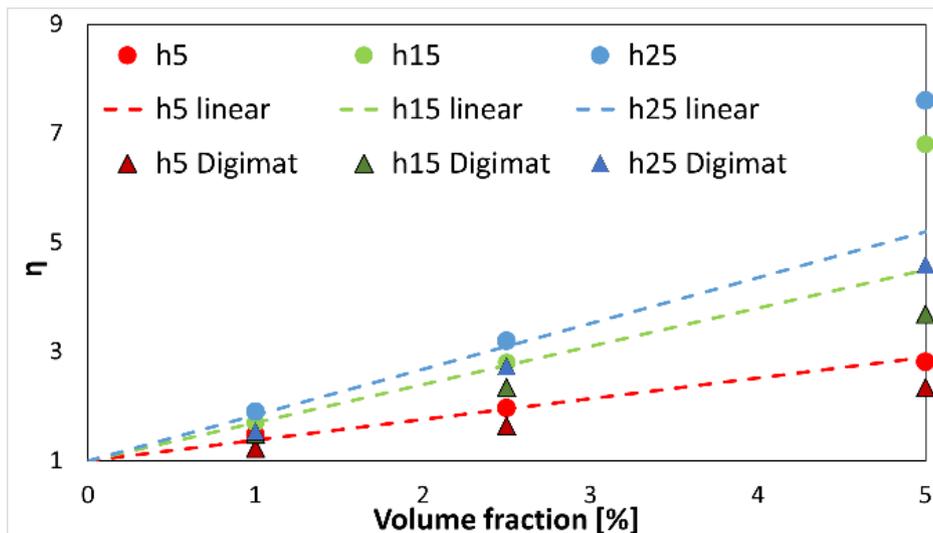


Figura 10. Andamento del fattore di guadagno di conducibilità termica  $\eta$  in funzione della percentuale in volume di additivo. I cerchi rappresentano le misure sperimentali, i triangoli le simulazioni numeriche e le linee tratteggiate rappresentano l'andamento lineare delle misure sperimentali

Vale la pena notare che, moltiplicando i risultati numerici per un fattore correttivo pari a 1.2 si ottiene un'accurata corrispondenza tra risultati numerici e il trend lineare con errori medi pari a 1.4, 1.5 e 8% per le inclusioni h5, h15 e h25, rispettivamente. Questo fattore correttivo potrebbe essere dovuto alle inevitabili incertezze associate al valore di resistenza all'interfaccia. Per concentrazioni di filler maggiori del 2.5% i risultati sperimentali si discostano notevolmente dal trend lineare: ciò è dovuto al fatto che, una volta raggiunto il valore di percolazione, valore per cui si ottiene mediamente un contatto diretto tra le nano-inclusioni all'interno della matrice, bisogna introdurre un'ulteriore resistenza che si forma all'interfaccia tra inclusioni e il valore di resistenza alle interfacce deve essere modificato. Il valore reale è maggiore del valore atteso seguendo l'andamento lineare: nella maggior parte dei casi, infatti, la formazione di questi percorsi percolativi rende il flusso termico più continuo aumentando così l'effettiva conducibilità termica del nano-composito. Questa differenza tra valore reale e lineare, inoltre, diventa più evidente aumentando il diametro dell'inclusione: mentre nel caso h5 il gap è quasi trascurabile, nei casi h15 e h25 il gap risulta più evidente. Ciò può essere dovuto a un percorso del flusso termico più continuo assicurato dalle inclusioni con diametri maggiori.

Per una maggiore completezza, i risultati del modello numerico sviluppato, sono stati confrontati anche con i valori delle misure sperimentali effettuate presso il centro di Enea Portici, con il set up e i materiali

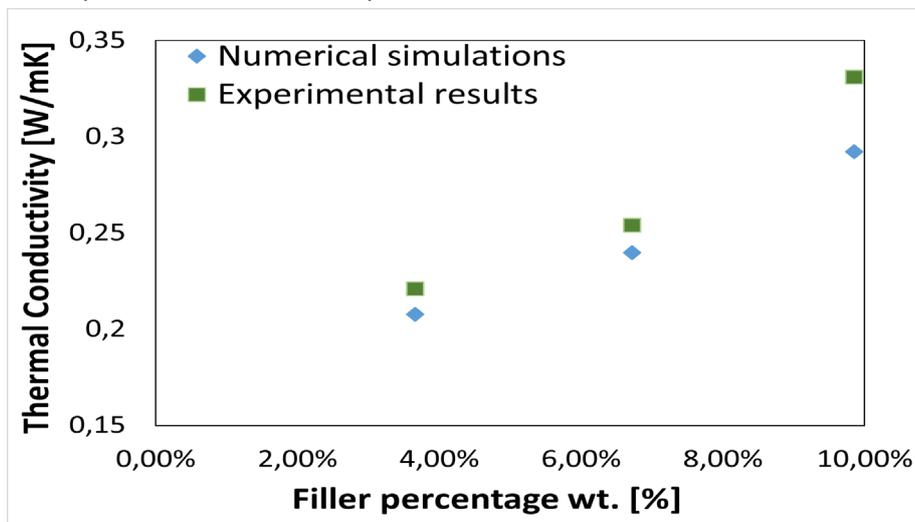


Figura 11. Confronto tra il valore di conducibilità termica ottenute tramite le simulazioni numeriche (rombi) e tramite le misure sperimentali effettuate presso il centro di Enea Portici (quadrati) per le diverse percentuali di additivo considerate.

descritti nella **sezione 2.2**. La discrepanza media riscontrata tra valori numerici e sperimentali è di 7.8%. L'accordo è soddisfacente anche considerando il fatto che possibili differenze possono essere imputate alla circostanza che durante le prove sperimentali la conducibilità termica è stata misurata con il PCM in fase liquida. Il modello numerico, invece, al momento include la conduzione termica in fase solida trascurando così i termini di natura convettiva. Il confronto tra la conducibilità termica ottenuta nelle simulazioni numeriche e in quelle sperimentali per le diverse percentuali in peso di additivo considerate (3.66, 6.72, e 9.85%) è mostrato in **Figura 11**.

### 3 Conclusioni

Il miglioramento dello scambio termico è un aspetto essenziale per l'utilizzo efficiente di PCM in applicazioni di accumulo termico. L'additivazione, specialmente quella con nano-inclusioni, rappresenta una delle più promettenti tecnologie per ottenere un sufficiente valore di conducibilità termica per basse percentuali di additivo presente. Il maggiore limite di questa tecnologia è che, sebbene i principali fattori che la influenzano siano noti (dimensioni delle inclusioni, processo di additivazione, natura e compatibilità dei due materiali), il loro impatto sui fenomeni di trasporto termico non è stato ancora sufficientemente chiarito.

La generazione di un modello in grado di poter predire le proprietà macroscopiche come la conducibilità termica effettiva del composito, partendo dalle proprietà microscopiche delle singole particelle del nano-composito, è un primo passo verso una migliore comprensione di tale fenomeno.

La capacità del modello di poter simulare il comportamento di inclusioni con fattori di forma estremi utilizzando estrapolazioni di risultati ottenuti per fattori di forma ridotti, oltre a garantire un risparmio in termini computazionali e di complessità della mesh, potrebbe essere un primo step nella comprensione dell'impatto delle dimensioni delle inclusioni sulle proprietà macroscopiche effettive del composito.

Un fattore senz'altro di primaria importanza per quanto riguarda il trasporto termico nei micro e nano compositi è il valore delle resistenze termiche all'interfaccia inclusione-matrice. Data la varietà dei fattori che la influenzano nonché la complessità di tali dipendenze, nella quasi totalità dei lavori presenti in letteratura il valore di tali resistenze è solamente stimato oppure usato come parametro libero del modello. Un'analisi di tutti i parametri fisici e del loro impatto potrebbe rappresentare un ulteriore passo avanti nella comprensione e descrizione di nano-compositi con conducibilità termiche elevate.

Nell'utilizzo effettivo dei PCM additivati, inoltre, un altro parametro chiave che dovrà essere approfondito è rappresentato dall'aumento di viscosità dovuto alle inclusioni. Un aumento in viscosità, infatti, genera una diminuzione del termine convettivo per il PCM additivato in fase liquida. Come testimoniato da lavori in letteratura [21], questo aumento potrebbe controbilanciare l'aumento di conducibilità termica del materiale compromettendo il miglioramento dello scambio termico del PCM durante l'applicazione.

Per ovviare al problema di aumento della viscosità e, in generale, evitare la fase liquida, che crea altre problematiche come il notevole cambio di volume e le perdite di liquido, una possibile soluzione potrebbe essere l'utilizzo di PCM solido-solido. Essi sfruttano il cambiamento di fase tra due diverse strutture cristalline rimanendo sempre nello stato solido.

Un'ulteriore possibilità di progresso potrebbe essere rappresentata dall'utilizzo del *machine learning*: dato il notevole numero di parametri che influenzano il valore di resistenze termiche all'interfaccia potrebbe essere utile ricercare la loro effettiva incidenza evidenziando le proprietà critiche e il loro possibile miglioramento.

Un lavoro sinergico tra simulazione numerica e sperimentale rappresenta un promettente metodo per la comprensione delle proprietà critiche che impattano maggiormente il trasporto termico all'interno del composito e il loro possibile miglioramento.

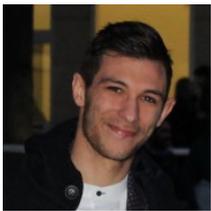
## 4 Riferimenti bibliografici

1. IRENA, "Innovation Outlook: Thermal Energy Storage", International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi, 2020.
2. M. Neri, E. Chiavazzo, L. Mongibello, "Numerical simulation and validation of commercial hot water tanks integrated with phase change material-based storage units", *Journal of Energy Storage*, vol.32 (2020).
3. M. Fasano, M. B. Bigdeli, M. R. V. Sereshk, E. Chiavazzo, P. Asinari, "Thermal transmittance of carbon nanotube networks: Guidelines for novel thermal storage systems and polymeric material of thermal interest", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 41, (2015), pp. 1028-1036.
4. S. M. Nejad, R. Srivastava, F. M. Bellussi, H. C. Thielemann, P. Asinari, M. Fasano, "Nanoscale thermal properties of carbon nanotubes/epoxy composites by atomistic simulations", *International Journal of Thermal Sciences*, vol. 159 (2021).
5. Digimat, "User's Manual", Release 2020 FP1 – July 2020, e-Xstream.
6. Z. Han, A. Fina, "Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: A review", *Progress in Polymer Science*, vol. 36 (2011), pp 914-944.
7. Y. S. Song, J. R. Youn, "Influence of dispersion states of carbon nanotubes on physical properties of epoxy nanocomposites", *Carbon*, vol. 43 (2005) pp. 1378-1385.
8. Y. Song, N. Zhang, Y. Jing, X. Cao, Y. Yuan, F. Haghighat, "Experimental and numerical investigation on dodecane/expanded graphite shape-stabilized phase change material for cold energy storage", *Energy*, vol. 189 (2019)
9. Z. Sunxi, Z. Xuelai, L. Sheng, L. Yuyang, X. Xiaofeng, "Performance study on expand graphite/organic composite phase change material for cold thermal energy storage", *Energy Procedia*, vol. 158 (2019), pp. 5305-5310.
10. V. Kumaresan, R. Velraj, S.K. Das, "The effect of carbon nanotubes in enhancing the thermal transport properties of PCM during solidification", *Heat Mass Transfer*, vol. 48, (2012) pp. 1345–1355.
11. E. Chiavazzo, P. Asinari, "Reconstruction and modeling of 3D percolation networks of carbon fillers in a polymer matrix", *International Journal of Thermal Sciences*, vol. 49 (2010), pp. 2272-2281.
12. L. W. Fan, X. Fang, X. Wang, Y. Zeng, Y. Q. Xiao, Z. T. Yu, X. Xu, Y. C. Hu, K. F. Cen, "Effects of various carbon nanofillers on the thermal conductivity and energy storage properties of paraffin-based nanocomposite phase change materials", *Applied Energy*, vol. 110 (2013), pp. 163-172.
13. A. K. Mishra, B. B. Lahiri, J. Philip, "Effect of Surface Functionalization and Physical Properties of Nano-inclusions on Thermal Conductivity Enhancement in an Organic Phase Change Material", *ACS Omega*, vol.3 (2018)
14. K. Chu, C. Jia, W. Li, "Effective thermal conductivity of graphene-based composites", *Applied Physics Letters* (2012).
15. Wu, S., Li, T. X., Tong, Z., Chao, J. W., Zhai, T. Y., Xu, J. X., Yan, T. S., Wu, M. Q., Xu, Z. Y., Bao, H., Deng, T., Wang, R. Z., "High - Performance Thermally Conductive Phase Change Composites by Large - Size Oriented Graphite Sheets for Scalable Thermal Energy Harvesting", *Advance Materials*, vol. 31 (2019)
16. O. Eksik, S. F. Bartolucci, T. Gupta, H. Fard, T. Borca-Tasciuc, N. Koratkar, "A novel approach to enhance the thermal conductivity of epoxy nanocomposites using graphene core-shell additives", *Carbon*, vol. 101 (2016), pp 239-244.
17. R. J. Warzoha, A. S. Fleischer, "Effect of Graphene Layer Thickness and Mechanical Compliance on Interfacial Heat Flow and Thermal Conduction in Solid-Liquid Phase Change Materials", *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 6 (2014)
18. T. Mori, K Tanaka, "Average stress in the matrix and average elastic energy of materials with misfitting inclusions", *Acta Metall. Mater.*, vol. 21 (1973), pp. 571–574.
19. J. D. Eshelby, R. E. Peierls, "The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion and related problems", *Proceedings of the Royal Society of London* (1957), pp. 376–396.

20. R. J. Warzoha, A. S. Fleischer, "Heat flow at nanoparticle interfaces", *Nano Energy*, vol. 6 (2014) pp. 137-158.
21. R. Pal Singh, J. Yin Sze, S. C. Kaushik, D. Rakshit, A. Romagnoli, "Thermal performance enhancement of eutectic PCM laden with functionalised graphene nanoplatelets for an efficient solar absorption cooling storage system", *Journal of Energy Storage*, vol. 33 (2021).

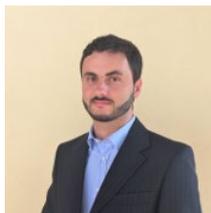
## Appendice: Curriculum Scientifico del Gruppo di Lavoro

### Alessandro Ribezzo



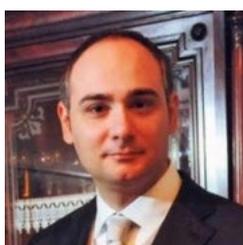
Ha ricevuto la Laurea Magistrale in Ingegneria Meccanica nel 2020, collaborando con il Barcelona Supercomputing Center. Attualmente è Dottorando di Ricerca presso il Politecnico di Torino.

### Matteo Fasano



Matteo Fasano è Ricercatore (RTDb) e co-direttore del Multi-Scale Modeling Laboratory - SMaLL presso il Politecnico di Torino. Ha completato il dottorato di ricerca in Energetica e Nanotecnologie presso il Politecnico di Torino nel 2015. Durante gli studi di dottorato, Matteo è stato ricercatore in visita per un anno presso il Department of Nanomedicine dello Houston Methodist Research Institute (Houston, TX-USA) e poi presso il Massachusetts Institute of Technology (Cambridge, MA-USA). Ha anche collaborato con scienziati dell'Imperial College (Londra, UK) e dell'Università del Minnesota (Minneapolis, MN-USA). La sua tesi di dottorato è stata premiata come miglior elaborato dal Dipartimento dell'Energia del Politecnico di Torino nel 2015 e dall'ENI Award nel 2017, considerato il più prestigioso premio per i giovani scienziati in campo energetico. Dal 2014 è (co) autore di oltre 50 pubblicazioni, inclusi articoli altamente citati su *Nature Communications*, *Nature Sustainability* e *Science Advances*. È attivo da più di dieci anni nella modellazione del trasferimento di calore e massa in un'ampia varietà di applicazioni. In particolare, bio/nanotecnologie, sospensioni colloidali, compositi a base di polimeri e materiali nanoporosi per l'accumulo di energia termica sono stati studiati con vari approcci numerici, tra cui tecniche di modellazione atomistica (dinamica molecolare, Monte Carlo), mesoscopica e continua, così come strumenti di apprendimento automatico. Matteo Fasano è attualmente coinvolto in tre progetti di ricerca europei e due nazionali che si occupano di simulazioni multiscala di materiali nanostrutturati per applicazioni che spaziano dal campo ambientale a quello energetico.

### Eliodoro Chiavazzo



Eliodoro Chiavazzo è il direttore del Multi-Scale Modeling Laboratory - SMaLL ([www.polito.it/small](http://www.polito.it/small)) e Professore Associato (con abilitazione scientifica nazionale a professore ordinario) in Fisica Tecnica presso il Dipartimento di Energia del Politecnico di Torino. Il suo principale interesse di ricerca si concentra sulla modellazione dei fenomeni di trasporto in materiali e dispositivi per uso energetico a diverse scale: scala atomistica (tramite dinamica molecolare), scala mesoscopica e scala macroscopica (termo-fluidodinamica). Il Prof. Chiavazzo è autore o coautore di circa 80 articoli internazionali sottoposti a peer review inclusi diversi articoli su prestigiose riviste multidisciplinari, nonché di 5 brevetti.

Il Prof. Chiavazzo è dottore di ricerca in ingegneria meccanica dal 2009 presso l'Istituto Federale Svizzero di Tecnologia (ETH-Zurigo) sulla modellazione multi-scala di meccanismi cinetici chimici complessi. Nel 2013

ha ricevuto una borsa Fulbright presso la università di Princeton. Il Prof. Chiavazzo è vice-coordinatore del corso di studi in Ingegneria Meccanica e membro del collegio dei docenti di dottorato di ricerca in Energetica presso il Politecnico di Torino. E' inoltre docente titolare del corso di "Applicazioni avanzate di Fisica Tecnica" (250+ nuovi studenti / anno - programmi in inglese e italiano), del corso di "Energy Storage" (100+ nuovi studenti / anno - programma in inglese) e del corso di "Applicazioni Energetiche dei Materiali" (30+ nuovi studenti / anno).

Il Prof. Chiavazzo gestisce 4 progetti europei dove è Work Package Leader e Steering Board Member dei progetti: FET-OPEN Sofia (H2020) e NanoInformatIX (H2020). È Task Leader in BIG-MAP (H2020) ed è inoltre coinvolto in VIMMP (H2020). Inoltre, il Prof. Chiavazzo è attualmente responsabile scientifico di due progetti di ricerca a livello nazionale (ovvero un PRIN 2017 ed un contratto in collaborazione con ENEA e finanziato dal MISE). È stato responsabile scientifico in progetti di ricerca sui materiali per applicazioni energetiche finanziati da industrie (GM, SMAT). È stato co-responsabile di progetti di collaborazione con il Massachusetts Institute of Technology. È membro del comitato editoriale di due riviste internazionali: Scientific Reports (Springer-Nature) ed Entropy (MDPI).