



## Ricerca di Sistema elettrico

# Studio di nuovi materiali avanzati di accumulo termico a cambiamento di fase con proprietà termiche incrementate

Manila Chieruzzi, José Maria Kenny, Luigi Torre



Università degli Studi di Perugia  
Dipartimento di Ingegneria Civile  
e Ambientale, Polo Scientifico e  
Didattico di Terni

STUDIO DI NUOVI MATERIALI AVANZATI DI ACCUMULO TERMICO A CAMBIAMENTO DI FASE CON  
PROPRIETÀ TERMICHE INCREMENTATE

Manila Chieruzzi, José Maria Kenny, Luigi Torre (Università degli Studi di Perugia)

Settembre 2015

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2014

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Energia elettrica da fonte solare

Obiettivo: Studio di configurazioni impiantistiche alternative

Responsabile del Progetto: Domenico Mazzei ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "*Studio e sviluppo di un mezzo di accumulo termico a calore latente a media temperatura basato sull'utilizzo di sali e nanoparticelle*"

Responsabile scientifico ENEA: Adio Miliozzi

Responsabile scientifico Università di Perugia : José Maria Kenny

## Indice

SOMMARIO .....	4
1 INTRODUZIONE .....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 STUDIO, SVILUPPO E CARATTERIZZAZIONE DI UNA MISCELA DI PCM E NANOPARTICELLE METALLICHE E NANOTUBI CON TEMPERATURA DI FUSIONE DI CIRCA 220°C .....	6
2.1.1 <i>Materiali utilizzati per il nanoPCM</i> .....	6
2.1.1.1 Sali fusi come PCM.....	7
2.1.1.2 Nanoparticelle di ferro.....	7
2.1.1.3 Nanotubi di carbonio .....	7
2.1.1.4 Nanoplacchette di grafene .....	8
2.1.1.5 Disperdente .....	8
2.1.2 <i>Produzione del nanoPCM: miscelazione in soluzione acquosa</i> .....	9
2.1.3 <i>Caratterizzazione dei nanoPCM</i> .....	11
2.1.3.1 Misura della capacità termica.....	11
2.1.3.2 Misura della temperatura di fusione e calore di fusione .....	14
2.1.3.3 Misura della conducibilità termica .....	16
2.1.3.4 Misura della diffusività termica .....	18
2.1.3.5 Analisi morfologica .....	19
2.1.4 <i>Analisi dei risultati</i> .....	22
2.2 STUDIO, SVILUPPO E CARATTERIZZAZIONE DI UN CEMENTO CON CAPSULE DI PCM COME MEZZO DI ACCUMULO TERMICO.....	22
2.2.1 <i>Materiali utilizzati</i> .....	23
2.2.1.1 PCM: miscela di sali in polvere .....	23
2.2.1.2 PCM: miscela di sali in polvere e PVAc.....	24
2.2.1.3 PCM: aggregati di sali .....	24
2.2.1.4 PCM: capsule di sali .....	24
2.2.1.5 PCM/Diatomite.....	25
2.2.1.6 Idrotalcite .....	27
2.2.2 <i>Produzione</i> .....	28
2.2.3 <i>Caratterizzazione meccanica</i> .....	29
2.2.3.1 Prove a flessione.....	29
2.2.3.2 Prove a compressione.....	32
2.2.4 <i>Caratterizzazione termica</i> .....	33
2.2.4.1 Misura della conducibilità e diffusività termica .....	33
2.2.5 <i>Ciclaggio termico</i> .....	36
2.2.5.1 Misura della conducibilità e diffusività termica dopo il ciclaggio .....	41
2.2.5.2 Misura del peso dei campioni dopo il ciclaggio .....	42
2.2.6 <i>Analisi dei risultati</i> .....	43
3 CONCLUSIONI.....	44
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....	46
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	49

## Sommario

Per rendere l'energia solare a concentrazione competitiva con le fonti energetiche tradizionali è necessario ridurre i costi relativi agli impianti solari a concentrazione. L'utilizzo di un sistema di accumulo termico può ridurre il costo dell'energia poiché consente di migliorarne il funzionamento e aumentarne la capacità operativa. Una possibile soluzione a basso costo ed alta densità di energia è quella basata su sistemi di accumulo a calore latente che utilizzano materiali a cambiamento di fase (PCM). Questi materiali però in generale mostrano una bassa capacità di trasporto del calore (diffusività termica). Le miscele di PCM e nanoparticelle (nanoPCM o nanofluidi), sembrano essere in grado di incrementare sia la capacità termica che la diffusività del mezzo di accumulo. Durante il Piano Annuale di Ricerca del 2012 sono stati sviluppati e caratterizzati dall'Università di Perugia due potenziali nanoPCM da utilizzare per temperature medio e medio-alte ed è stato evidenziato un incremento significativo delle caratteristiche termiche quali capacità e diffusività termica. Durante le attività del PAR 2013 è stato messo a punto un metodo di miscelazione in soluzione acquosa che ha consentito di produrre e caratterizzare un nanoPCM (con temperatura di fusione intorno ai 200-250°C) in grandi quantità basato sull'utilizzo di miscela di Sali solari e nanoparticelle di silice e allumina.

Nel presente lavoro, sono riportate le attività svolte dall'Università di Perugia relative allo studio, alla produzione e alla caratterizzazione di materiali a cambiamento di fase a media temperatura (200-250°C) con proprietà termiche incrementate. Nella prima parte del lavoro, si è cercato di produrre un nanoPCM con maggior calore specifico ma soprattutto con incrementate conducibilità e diffusività termiche utilizzando nanoparticelle a base di carbonio.

Nella seconda parte sono stati invece sviluppati materiali cementizi innovativi (aggiungendo diversi additivi tra cui anche materiali a cambiamento di fase in capsule e non) con lo scopo di incrementarne la conducibilità termica ed essere utilizzati come materiali di accumulo termico a calore sensibile e latente.

## 1 Introduzione

L'anidride carbonica è il principale responsabile dell'effetto serra. Le emissioni di anidride carbonica potrebbero ancora crescere nei prossimi anni a causa dell'aumento della domanda di energia mondiale. In assenza di nuove politiche potrebbero aumentare del 61% rispetto ai livelli del 2011 entro il 2050 [1]. Scelte politiche e gli sviluppi del mercato che portano la quota di combustibili fossili fino a poco meno di tre quarti non sono abbastanza per contenere l'aumento delle emissioni di anidride carbonica legate all'energia, che cresceranno di un quinto nel 2040 [2].

Per limitare tali emissioni, è necessario utilizzare meglio l'energia termica prodotta aumentando l'efficienza energetica dei processi industriali e degli edifici e anche aumentando l'uso di fonti rinnovabili come l'energia solare [3-6].

Una questione tecnologica fondamentale per le centrali solari termodinamiche è quella di integrare un sistema di accumulo di energia termica (Thermal Energy Storage - TES) [7-9], con l'obiettivo generale di aumentare il contributo solare, per migliorare l'efficienza e per ridurre il costo energetico (Levelized Cost Of Energy - LCOE).

Tra i vari metodi di immagazzinamento di energia quello basato sul calore latente (latent heat Energy Storage, LHES) basato sull'uso di Phase Change Materials (PCM) stanno guadagnando importanza in settori quali sistemi di energia solare, teleriscaldamento e sistemi di raffreddamento, edifici per l'efficienza energetica [9-11] sistemi di storage cool per impianti centralizzati di climatizzazione e sistemi di recupero del calore di scarto [12-14].

Ciò è dovuto principalmente alla loro alta densità di stoccaggio di energia e la loro capacità di fornire calore a temperatura costante. Poiché il calore latente di fusione tra le fasi liquida e solida di PCM è elevato rispetto al calore sensibile, i sistemi che utilizzano sistemi di stoccaggio con PCM possono essere di dimensioni ridotte rispetto ai sistemi basati su calore sensibile. Pertanto, diversi studi su PCM utilizzati come materiale di accumulo di energia termica sono stati riportati [12,15-19].

L'uso dei PCM può ridurre le dimensioni dell'accumulo termico e contenere i costi grazie alla loro elevata densità di energia. La temperatura ottimale di input e output del materiale di accumulo di energia è determinata dal punto di fusione del PCM, mentre la capacità termica del sistema TES è determinata dal calore latente e sensibile del PCM.

Il Ministero dello Sviluppo Economico ed ENEA hanno stipulato un Accordo di Programma (2012.2014) in base al quale è concesso il contributo finanziario per l'esecuzione delle linee di attività del Piano Triennale della Ricerca e Sviluppo di Interesse Generale per il Sistema Elettrico Nazionale. In tale ambito, il PAR 2012 prevede una linea di attività (Linea Progettuale 2 - Solare Termodinamico del Progetto B.1.3 - Energia elettrica da fonte solare) dedicata allo studio nuovi sistemi di accumulo termico per impianti CSP basati sull'utilizzo di mezzi a cambiamento di fase (sali fusi) miscelati con opportune nanoparticelle.

L'ENEA e il Dipartimento di Ingegneria Civile e Ambientale dell'Università di Perugia hanno sottoscritto un accordo di collaborazione riguardante lo studio di soluzioni tecnologiche in grado di condurre a sistemi di accumulo termico per impianti solari termodinamici più compatti utilizzando PCM come mezzo di accumulo a calore latente.

Durante il Piano Annuale di Ricerca del 2012 (PAR 2012) sono stati sviluppati e caratterizzati nuovi mezzi di accumulo termico, costituiti da un PCM (miscela binaria di sali  $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ ) cui sono state aggiunte varie nanoparticelle di ossidi [20-21]. Inoltre, sono stati studiati e sviluppati dei metodi di miscelamento PCM-nanoparticelle in grado di assicurare una buona miscelazione e distribuzione dei singoli componenti. Successivamente durante le attività del PAR 2013 è stato messo a punto un metodo di miscelazione in soluzione acquosa che ha consentito di produrre e caratterizzare un nanoPCM (con temperatura di fusione intorno ai 200-250°C) in grandi quantità basato sull'utilizzo di miscela di sali solari e nanoparticelle di silice e allumina [22].

Sulla base di recenti studi, miscele di PCM ed opportune nanoparticelle a formare "nanoPCM" (nanofluidi), sembrano essere in grado di incrementare sia la capacità termica che la diffusività del mezzo di accumulo

[23]. Sono stati condotti numerosi studi teorici e sperimentali [24] sulla conducibilità termica [25] effettiva di dispersioni contenenti particelle solide.

In questo documento si riportano le attività svolte dall'Università di Perugia relative allo studio, alla produzione e alla caratterizzazione di un nanoPCM con temperatura di fusione prossima a 220 °C a partire dai risultati delle precedenti attività.

Oltre all'utilizzo di PCM come mezzo di accumulo di calore è possibile anche utilizzare mezzi solidi come il cemento che di recente è stato spesso utilizzato nei sistemi di accumulo di calore soprattutto per quanto riguarda il confort di edifici [26]. In altri casi invece sono stati sviluppati degli aggregati particolari che inseriti nel cemento hanno prodotto un cemento innovativo con maggior capacità di accumulo di calore [27]. In questo caso l'obiettivo è stato quello di studiare un metodo di produzione di micro-capsule, contenenti un opportuno PCM, da poter miscelare insieme ai cementi utilizzati per l'accumulo termico a medie temperature.

La seconda parte del presente lavoro quindi riguarda lo sviluppo di malte cementizie innovative da utilizzare come mezzo di accumulo di calore. Queste malte sono state additivate con altri materiali con il fine di incrementarne sia la capacità termica che la conducibilità termica. In particolare, si è cercato di ottenere una malta che avesse entrambe le caratteristiche elevate in modo che il mezzo di accumulo avesse una diffusività termica aumentata. Inoltre, si è valutato anche l'effetto di tali aggiunte sulle caratteristiche meccaniche.

## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

### 2.1 Studio, sviluppo e caratterizzazione di una miscela di PCM e nanoparticelle metalliche e nanotubi con temperatura di fusione di circa 220°C

Sulla base di quanto ottenuto nella sperimentazione riportata nel Report RdS/PAR2013/227 [22] si è deciso di sviluppare nuovi nanoPCM in soluzione acquosa utilizzando come PCM sempre la miscela di sali costituita da nitrato di sodio e nitrato di potassio ma aggiungendo delle nanoparticelle a base di carbonio.

#### 2.1.1 Materiali utilizzati per il nanoPCM

Il materiale usato come PCM è la miscela di sali costituita da nitrato di sodio  $\text{NaNO}_3$  e nitrato di potassio  $\text{KNO}_3$ . Per aumentare sia la conducibilità termica che il calore specifico di questo PCM sono state prese in considerazione alcune nanoparticelle riportate in Tabella 1. In particolare sono stati scelti nanotubi di carbonio (CNT) e nanoplacchette di grafene (GNP).

**Tabella 1 – Caratteristiche dei materiali utilizzati per il nanoPCM.**

materiali	sigla	Produttore
PCM	$\text{NaNO}_3$ : $\text{KNO}_3$ (60:40 wt%)	----
Nanotubi di carbonio	CNTs	Arkema
Nanoplacchette di grafene	GNP	CheapTubes
Nanoparticelle	Fe	PlasmaChem

La scelta è stata fatta considerando il fatto che è stato dimostrato in diversi lavori che l'aggiunta di nanotubi di carbonio (CNT) può portare ad un aumento della conducibilità di diversi fluidi e PCM come acqua, etilen glicole, oli sintetici, paraffina [28-38]. Infatti i nanotubi possiedono un'elevata conducibilità termica.

In altri lavori è stata aggiunta grafite alla miscela di nitrato di sodio e nitrato di potassio come fluido base [37] riportando grandi aumenti di conducibilità con elevate quantità di grafite aggiunta (dal 10 al 30% in peso). Anche grafite e nanoplacchette di grafene/grafite hanno dimostrato un incremento delle proprietà termiche dei fluidi a cui sono state aggiunte [38-43].

In base a questi studi e alla ricerca bibliografica si è deciso di utilizzare come nanoparticelle a base di carbonio, i nanotubi di carbonio (CNT) e le nanoplacchette di grafene (GNP) anche per la miscela di sali fusi e analizzarne l'effetto.

### 2.1.1.1 Sali fusi come PCM

Il PCM base è la miscela di Sali fusi costituita da  $\text{NaNO}_3$ :  $\text{KNO}_3$  (60:40 wt%) già utilizzata nei PAR precedenti. Per le caratteristiche della miscela si può far riferimento ai precedenti report [19,22]. Questa miscela è lo stesso fluido termovettore usato negli impianti parabolici dell'ENEA.

### 2.1.1.2 Nanoparticelle di ferro

Come nanoparticelle metalliche sono state prese in considerazione le nanoparticelle di ferro. Questo tipo di nanoparticelle in particolare sono costituite da una nanopolvere di ferro con uno shell di carbonio idrofilo con purezza maggiore del 97.0 %. La dimensione media delle nanoparticelle è compresa tra 30 e 60 nm mentre il range è tra 5 - 200 nm.

### 2.1.1.3 Nanotubi di carbonio

I nanotubi utilizzati sono del tipo Graphistrength® C100 [44] della Arkema [45] e sono multi-walled costituiti da un numero di layers di grafene coassiali a formare un cilindro (Figura 1 ). Lo spazio tra i layers è di 0.34 nm.

Questi nanotubi in particolare sono costituiti da un numero di walls compreso tra 5 e 15 e hanno un diametro esterno compreso tra 10 e 15 nm. La lunghezza è invece compresa tra 0.1 e 10  $\mu\text{m}$ .

La lunghezza di questi nanotubi (pari a centinaia di nanometri) dovrebbe far incrementare la conducibilità evitando la presenza di impurità.

La Figura 1b illustra un'immagine SEM dei nanotubi utilizzati.

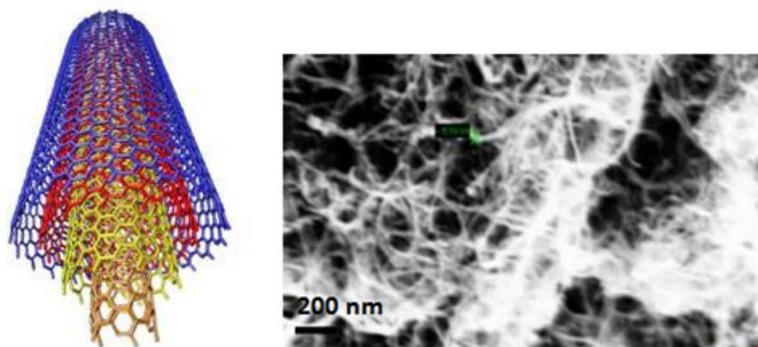


Figura 1 Nanotubi di carbonio del tipo MWCNTs: struttura (a) e immagine al SEM (b).

#### 2.1.1.4 Nanoplacchette di grafene

Le nanoplacchette di grafene (Grafenenanoplatelets, GNP) sono costituite da piccole pile di grafene che possono sostituire la fibra di carbonio, i nanotubi di carbonio, nano-argille, o altri composti in molte applicazioni. Aggiunto ad altri materiali le GNP li rendono elettricamente o termicamente conduttivi e meno permeabili ai gas, migliorando le proprietà meccaniche come la resistenza e la rigidità. Le GNP utilizzati sono della CheapTubes [46] e sono costituite da diversi fogli di grafene con uno spessore complessivo di circa 3-10 nanometri. In Figura 2 sono illustrati sia la struttura che un'immagine al SEM delle GNP utilizzate.

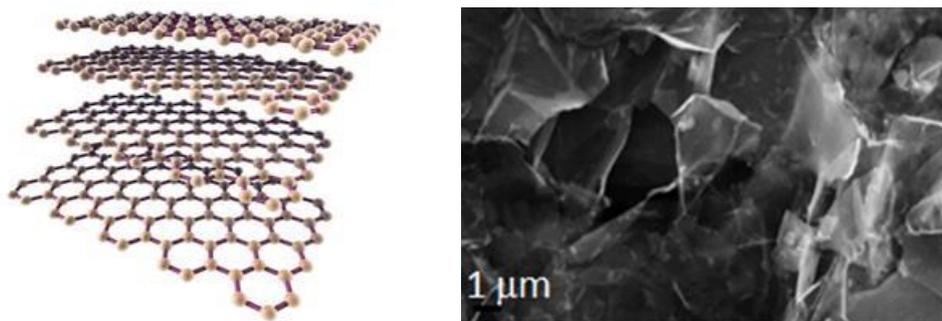


Figura 2- Struttura (a) e immagine SEM (b) delle nanoplacchette di grafene (GNP).

#### 2.1.1.5 Disperdente

A causa delle caratteristiche polari dell'acqua in cui la miscela di sali e di nanoparticelle vengono disperse la superficie dei nanotubi deve essere modificata in quanto idrofobica e tendente quindi a formare aggregati. Per migliorare la dispersione e la stabilità delle nanoparticelle in una miscela si possono aggiungere dei disperdenti ossia sostanze tensioattive che favoriscono la dispersione delle singole particelle.

I disperdenti sono costituiti da una coda idrofobica, generalmente una lunga catena idrocarburica, e da una testa polare idrofila. Essi tenderanno a posizionarsi all'interfaccia tra le due fasi. In questo modo la superficie idrofobica delle nanoparticelle viene modificata e resa idrofila, consentendone una migliore dispersione all'interno di un mezzo acquoso. Al contrario, se la superficie della particella è idrofila essa viene resa idrofobica consentendone una migliore dispersione all'interno di un solvente apolare.

Esistono quattro categorie di disperdenti:

- Disperdenti non-ionici: sono privi di gruppi caricati elettricamente; vengono adsorbiti creando una barriera all'avvicinamento delle particelle;
- Disperdenti anionici: presentano gruppi caricati negativamente; aumentano il potenziale negativo delle particelle in quanto queste adsorbiranno cariche negative;
- Disperdenti cationici: presentano gruppi caricati positivamente; diminuiscono il potenziale fino ad invertirne addirittura il segno.
- Disperdenti anfoteri: presentano gruppi di testa "zwitterionici" (cioè la cui carica dipende dal pH).

Nonostante l'aggiunzione di disperdenti sia un valido modo per aumentare la dispersione delle nanoparticelle, questi possono causare diversi problemi. È il caso delle applicazioni ad elevata temperatura. Al di sopra di 60°C infatti, può verificarsi la rottura del legame tra disperdente e nanoparticella. Ancora, la presenza dei disperdenti può incrementare la resistenza termica tra nanoparticelle e fluido di base con una conseguente limitazione dell'incremento di conducibilità termica.

In questo lavoro è stato scelto come disperdente il sodio lauril solfato (SLS) della Sigma Aldrich® che è un surfattante non ionico contenente gruppi solfonici idrofili e gruppi ossidrilici.

Le miscele a cui è stato aggiunto l' SLS sono quelle con i nanotubi di carbonio (CNT) e il disperdente è stato miscelato in rapporto 1:1 per ogni concentrazione.

### 2.1.2 Produzione del nanoPCM: miscelazione in soluzione acquosa

Nell'attività precedente il nanoPCM in grandi quantità è stato prodotto utilizzando il metodo della miscelazione acquosa che è risultato quello con le migliori performance in termini di proprietà termiche.

È stato stabilito di produrre i nanoPCM con la stessa metodologia utilizzata per produrli in grandi quantità nel PAR precedente. Questo metodo oltre ad aver dimostrato buone proprietà termiche, fornisce anche dei campioni delle misure adatte ad essere testati per la conducibilità termica.

Dato che la solubilità del  $\text{NaNO}_3$  è di 912 g/L e quella del  $\text{KNO}_3$  è di 320 g/L è stata utilizzata una concentrazione dei sali pari a 300 g/L così come messo a punto nel PAR precedente.

Per far questo è stato preparato innanzitutto il PCM base a partire dai due sali separati: sono stati pesati il nitrato di sodio e il nitrato di potassio con una bilancia di precisione, sono stati polverizzati accuratamente e infine mescolati manualmente. Successivamente sono stati seguiti i seguenti passi:

1. il nitrato di potassio e il nitrato di sodio e le nanoparticelle sono stati misurati con una bilancia di precisione;
2. tutti i prodotti chimici sono stati poi sciolti in 1L di acqua distillata;
3. questa soluzione di acqua contenente le nanoparticelle nella miscela di sali, è stata miscelata utilizzando un agitatore meccanico a 500 rpm per 100 minuti;
4. la soluzione acquosa è stata poi fatta evaporare a 250 °C fino a completa evaporazione dell'acqua;
5. il nanoPCM così prodotto è stato lasciato raffreddare a temperatura ambiente fino a completa solidificazione e raffreddamento;
6. un campione secco di pochi milligrammi è stato prelevato dalla polvere ottenuta macinando varie parti della nanoPCM solido ed è stato testato al DSC.

La miscelazione in soluzione acquosa è stata effettuata utilizzando un agitatore ad asta Heidolph RZR 2041 Figura 3. L'asta utilizzata termina con delle palette in grado di creare una maggiore agitazione, e quindi una migliore dispersione delle nanoparticelle. La rotazione delle pale nell'agitatore meccanico causa un movimento del fluido tale da consentire una miscelazione dei componenti. I parametri utilizzati (500 rpm per 100 minuti) sono adatti a produrre un adeguato vortice al limite della turbolenza [22].

La Tabella 2 riporta la descrizione dei nanoPCM ottenuti. Ad ogni nanoPCM è stata assegnata una sigla.

**Tabella 2 – NanoPCM prodotti.**

nanoPCM	Nanoparticelle	Concentrazione peso %	Disperdente
S( $\text{NaNO}_3$ - $\text{KNO}_3$ )	----	----	----
S+1.0Fe	Fe	1,0	----
S+0.1CNT	CNT	0,1	----
S+0.2CNT	CNT	0,2	----
S+0.5CNT	CNT	0,5	----
S+1.0CNT	CNT	1,0	----
S+0.2CNT+0.2SLS	CNT	0,2	SLS
S+0.5CNT+0.5SLS	CNT	0,5	SLS
S+1.0CNT+1.0SLS	CNT	1,0	SLS
S+0.2GNP	GNP	0,2	----
S+0.5GNP	GNP	0,5	----
S+1.0GNP	GNP	1,0	----

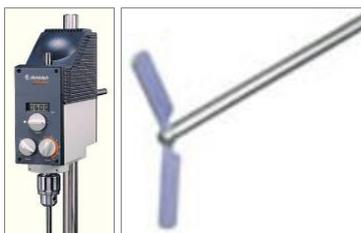


Figura 3- Agitatore meccanico e asta a palette.

Nelle miscele contenenti il disperdente SLS, il tempo di evaporazione è aumentato, poiché questo componente ha creato un film sulla superficie delle miscele che rendeva, anche se di poco, più difficile l'evaporazione dell'acqua.

A differenza delle miscele contenenti nanotubi di carbonio, le miscele contenenti nanoplacchette di grafite hanno presentato anch'esse durante l'evaporazione un film sottile color argento ad opera, questa volta, proprio di queste nanoparticelle.

Dopo l'evaporazione, qualora la superficie del disco non si presentasse perfettamente liscia, caratteristica indispensabile per la misura in questione, si è provveduto a renderla tale con carta abrasiva vetrata.

Questo si è reso necessario nei dischi delle miscele contenenti SLS, che mostravano porosità superficiali derivanti da bolle d'aria per solidificazione della schiuma che questo disperdente produceva.

Tuttavia, si è resa necessaria in diverse miscele anche una fusione in forno con successivo raffreddamento in aria dopo l'evaporazione completa dell'acqua, poiché la superficie della miscela secca, non solo non si presentava liscia, ma era in stato disgregato e non compatto.

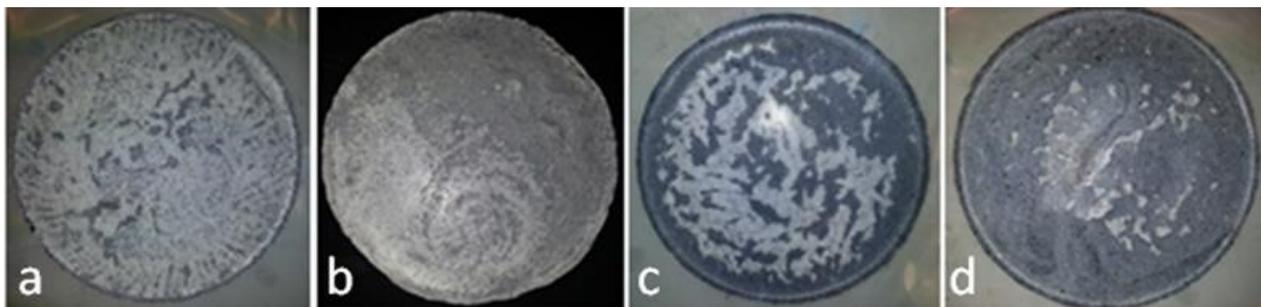


Figura 4 - Miscele con diverse concentrazioni di CNT: a) 0,1% b) 0,2% c) 0,5% d) 1,0%.

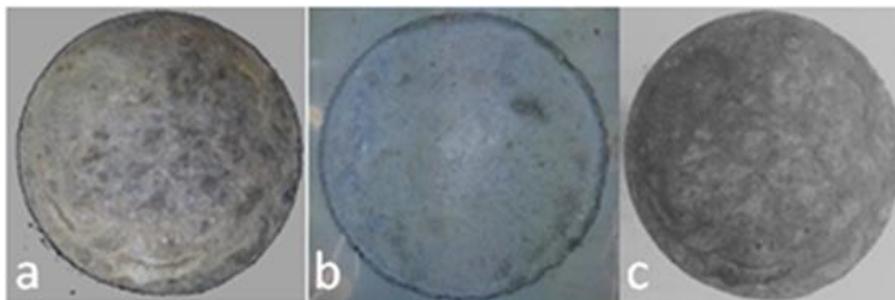


Figura 5 - Miscele con diverse concentrazioni di CNT e SLS: a) 0,2% b) 0,5% c) 1,0%.

Questo è avvenuto nelle miscele contenenti grandi concentrazioni di nanoparticelle (dallo 0,5 % all' 1% di concentrazione in peso) e nelle miscele contenenti disperdente. Il campione di miscela non solidificati sono stati, dunque, lasciati in forno alla temperatura di 300°C per una tempo di 15' e una volta tolto dal forno è lasciato raffreddare in aria per circa 4 o 5 ore.

Di seguito sono riportati i nanofluidi prodotti con  $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$  e CNTs nelle diverse percentuali (da 0.1% a 1.0%) senza SLS (Figura 4) e con SLS (Figura 5).

Nella Figura 6 sono mostrate le miscele solidificate contenenti GNP in tre concentrazioni: 0,2%, 0,5% e 1%. A differenza delle miscele contenenti nanotubi di carbonio, non è distinguibile a priori quale disco abbia una concentrazione maggiore di nanoplacchette di grafite, in quanto queste si dispongono in quasi prevalentemente sulla superficie, ma in modo casuale: in un caso si concentrano sul bordo della superficie circolare (b- 0,5%) negli altri due casi si trovano sparse su tutta la superficie (a – 0,2% e b- 1%).



**Figura 6 - Miscele con diverse concentrazioni di GNP: a) 0,2% b) 0,5%, c) 1,0%.**

Per quanto riguarda il nanoPCM prodotto con nanoparticelle di ferro, la dispersione è stata fatta su una quantità inferiore di acqua (200 mg di nanoparticelle sono state disperse in 20 ml d'acqua) ed è stato usato il bagno ad ultrasuoni come metodo di miscelazione per 100 minuti. Successivamente la soluzione è stata fatta evaporare su piastra calda a 220°C.

### 2.1.3 Caratterizzazione dei nanoPCM

In questa parte sono riportati i risultati della caratterizzazione termica e fisica dei materiali sviluppati per verificarne l'incremento delle proprietà rispetto al PCM base.

#### 2.1.3.1 Misura della capacità termica

Per misurare la capacità termica è stato utilizzato un calorimetro a scansione differenziale (DSC). Tale strumento infatti rappresenta la principale tecnica di analisi termica utilizzabile per caratterizzare le proprietà dei materiali. Il DSC infatti si basa sulla misura della differenza di flusso termico tra il campione in esame e uno di riferimento mentre i due sono vincolati ad una temperatura variabile definita da un programma prestabilito. Il campione per il DSC è stato ricavato dalle miscele di nanoPCM preparate come descritto nel paragrafo precedente pesando una quantità di circa 12 mg di materiale (nanocaricato e non) con una bilancia di precisione utilizzando un portacampione in alluminio.

I campioni sono stati sottoposti poi al seguente ciclo termico:

1° step: 150°C per 5 min

2° step: 150°C - 300°C a 20°C/min

3° step: 300°C per 5 min

4° step: 300°C - 150°C a 20°C/min.

Tale ciclo è stato effettuato quattro volte per la ripetibilità del test e per annullare la storia termica del campione. Tale test sottopone il campione ad una prova molto veloce e precisa per il calcolo del Cp in quanto alla temperatura di 220°C avviene il cambiamento di fase da solido a liquido.

Le proprietà termiche valutate sono state: la temperatura di inizio fusione (Tonset), la temperatura di fusione (Tfusione), il calore di fusione ( $\Delta H$ ) e il calore specifico. I materiali dopo essere stati sottoposti ai cicli termici al DSC sono stati analizzati al microscopio a scansione (SEM) per valutare la dispersione delle nanoparticelle nel sale.

### Caratterizzazione del PCM base

Il PCM base è stato ottenuto a partire dai sali separati miscelando il 60% in peso di nitrato di sodio ( $\text{NaNO}_3$ ) e il 40% di nitrato di potassio ( $\text{KNO}_3$ ). I risultati ottenuti sono riassunti in Tabella 3 e utilizzati in seguito come confronto con i nanoPCM realizzati.

**Tabella 3 – Calore specifico, calore di fusione e temperature di fusione per il sale base.**

Materiale	Cp Medio Fase Solida (J/g°C)	Cp Medio Fase Liquida (J/g°C)	$\Delta H$ fusione (J/g)	T onset (°C)	T fusione (°C)
PCM base	1,607	1,724	116,0	219,8	225,7

### Caratterizzazione dei nanoPCM

Nelle successive Tabelle e Figure sono riportati i valori medi del calore specifico per i nanoPCM ottenuti. I valori medi sono quelli relativi all'ultimo ciclo termico analizzato al DSC.

#### **Risultati dei nanoPCM ottenuti con $\text{NaNO}_3$ - $\text{KNO}_3$ e nanoparticelle di Fe**

L'aggiunta di nanoparticelle di ferro alla miscela di sali ha portato ad un buon incremento del cp in fase solida (più del 12%). Questi valori hanno consentito di fare una valutazione sulle capacità di queste nanoparticelle di aumentare il calore specifico della miscela di sali base  $\text{NaNO}_3$ - $\text{KNO}_3$ . Nonostante ciò visto i costi elevati di queste particelle ci si è concentrati su altri tipi di materiali (nanotubi e nanoplacchette di grafene) che hanno anche permesso di produrre grandi quantità di materiali e come si vedrà in seguito ottenendo anche risultati più soddisfacenti. Non è stato possibile inoltre valutare la conducibilità termica proprio per l'impossibilità di produrre grandi quantità di nanoPCM.

**Tabella 4 – Calori specifici dei nanoPCM prodotti confrontati con il PCM base.**

nanoPCM	Cp Medio Fase Solida (J/g°C)	Variazione Percentuale (%)	Cp Medio Fase Liquida (J/g°C)	Variazione Percentuale (%)
PCM base S	1,607	-----	1,724	-----
S+1,0Fe	1,810	12,6	1,644	-4,6

#### **Risultati dei nanoPCM ottenuti con $\text{NaNO}_3$ - $\text{KNO}_3$ e CNTs**

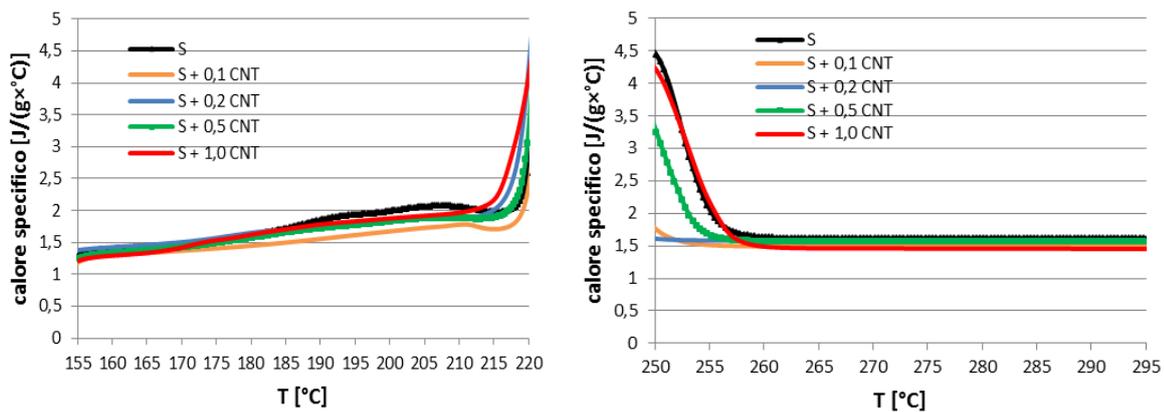
In Figura 7 è riportato l'andamento del calore specifico in funzione della temperatura in fase solida e in fase liquida dei nanoPCM ottenuti con l'aggiunta di nanotubi mentre in Figura 8 sono riportati i nanoPCM con nanotubi e disperdente. Si può notare che per tutti i materiali a cambiamento di fase, il calore specifico in fase liquida risulta stabile e costante.

Analizzando i valori riportati nella Tabella 5 si può notare che i valori medi del calore specifico in fase liquida diminuiscono nei nanoPCM rispetto al solo PCM. L'unico nanoPCM per il quale è stato riscontrato un miglioramento di capacità termica rispetto al sale base è quella costituita da sali con 1.0% di nanotubi con un incremento del 17.3%. Il calore specifico in fase solida invece è sempre migliorato fino ad un massimo del 67,2 % ottenuto con l'1.0% di CNT e 1.0% di SLS (S+1CNT+1SLS, Figura 8).

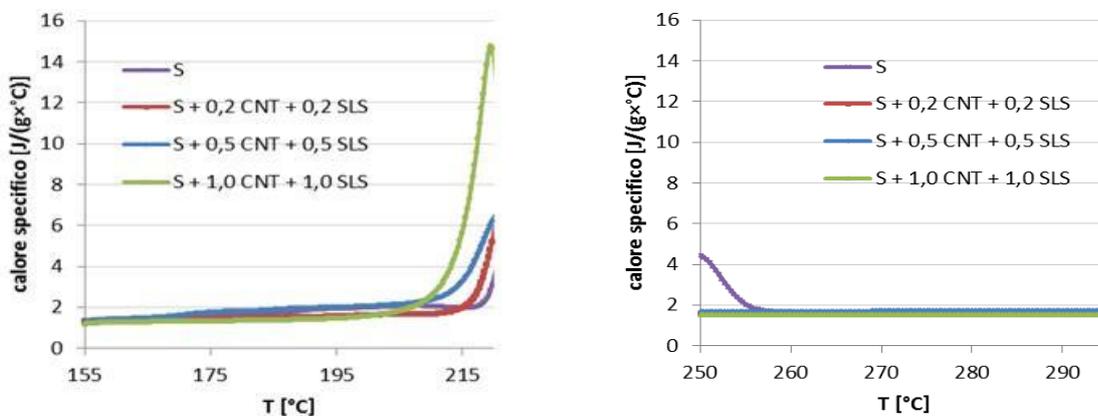
In generale, la miscela contenente l'1.0% di nanotubi di carbonio ha mostrato i migliori risultati, in quanto sono aumentati il calore specifico a pressione costante allo stato solido (+12,5 %) e allo stato liquido (+17,3 %).

**Tabella 5 – Calori specifici dei nanoPCM prodotti confrontati con il PCM base.**

nanoPCM	Cp Medio Fase Solida (J/g°C)	Variazione Percentuale (%)	Cp Medio Fase Liquida (J/g°C)	Variazione Percentuale (%)
PCM base S	1,607	-----	1,724	-----
S+0,1CNT	1,609	0,1	1,572	- 8,8
S+0,2CNT	1,733	8,6	1,591	- 8,7
S+0,5CNT	1,748	9,1	1,669	- 3,1
S+1,0CNT	1,801	12,5	2,016	17,3
S+0,2CNT+0,2SLS	1,621	1,7	1,522	- 12,5
S+0,5CNT+0,5SLS	2,159	34,2	1,689	- 2,1
S+1,0CNT+1,0SLS	2,679	67,2	1,594	- 7,5



**Figura 7 - Calore specifico in funzione della temperatura (in fase solida e in fase liquida) per tutti i nanoPCM con CNT.**



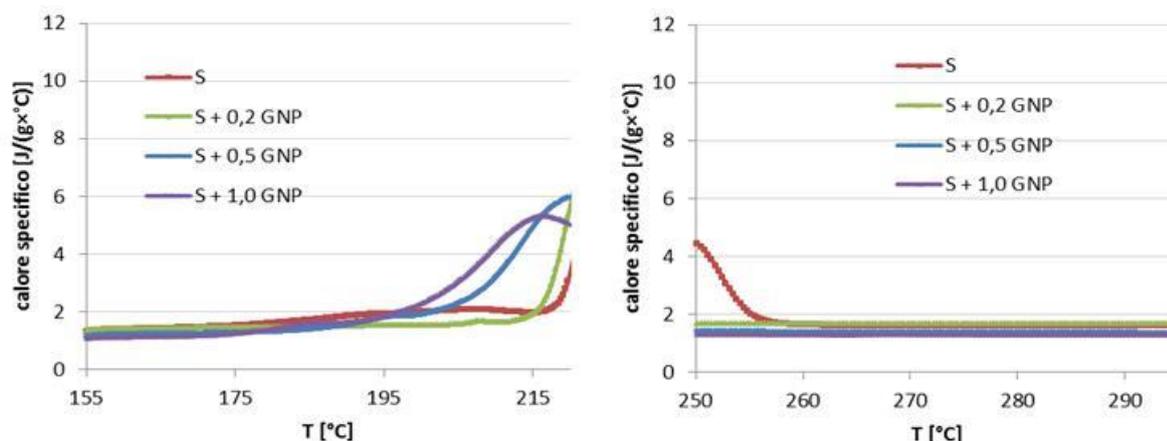
**Figura 8 Calore specifico in funzione della temperatura (in fase solida e in fase liquida) per i nanoPCM con CNT:SLS.**

**Risultati dei nanoPCM ottenuti con NaNO<sub>3</sub>-KNO<sub>3</sub> e GNP**

Nella Tabella 6 e Figura 9 sono riportati i valori medi del calore specifico per i nanoPCM ottenuti con l'aggiunta di nanoplacchette di grafene. Anche in questo caso si può notare che per questi nanoPCM il calore specifico in fase liquida risulta stabile e costante e quello in fase solida è crescente con valori del calore specifico più alti in del PCM base principalmente a basse temperature. Il calore specifico in fase liquida è sempre diminuito ad eccezione della miscela con 0,5% di GNP per la quale l'incremento è stato del 6,7 %. La stessa miscela ha mostrato il più alto valore dell'incremento del calore specifico in fase solida (54,6%).

**Tabella 6 – Calori specifici dei nanoPCM prodotti con GNP.**

nanoPCM	Cp Medio Fase Solida (J/g°C)	Variazione Percentuale (%)	Cp Medio Fase Liquida (J/g°C)	Variazione Percentuale (%)
PCM base S	1,607	-----	1,724	-----
S+0,2GNP	1,678	4,4	1,569	- 9,1
S+0,5GNP	2,488	54,6	1,831	6,7
S+1,0GNP	2,270	41,8	1,358	- 21,2



**Figura 9 Calore specifico in funzione della temperatura (in fase solida e in fase liquida) per i nanoPCM prodotti con GNP.**

**2.1.3.2 Misura della temperatura di fusione e calore di fusione**

Dalle curve ottenute al calorimetro sono state valutate la temperatura di inizio fusione (Tonset), la temperatura di fusione (Tfusione) e il calore di fusione (ΔH).

**Risultati dei nanoPCM ottenuti con NaNO<sub>3</sub>-KNO<sub>3</sub> e nanoparticelle di Fe**

La miscela contenente l'1.0% di nanoparticelle di Fe ha visto diminuire l'entalpia di fusione così come la temperatura di inizio fusione. Il picco di fusione invece aumenta di 2°C. I valori sono riportati in **Tabella 7**.

**Tabella 7 – Calore di fusione, T onset e T di fusione dei nanoPCM prodotti.**

nanoPCM	$\Delta H$ fusione (J/g)	T onset (°C)	T fusione (°C)
S	116,0	219,8	225,7
S+1,0Fe	106,0	216,3	227,7

### **Risultati dei nanoPCM ottenuti con $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ e CNTs**

La miscela contenente l'1.0% di CNT è quella che ha riportato i migliori risultati (Tabella 8), in quanto la variazione di entalpia di fusione è aumentata mentre è diminuita la temperatura di inizio fusione. Per quanto riguarda la temperatura di picco di fusione nelle miscele senza disperdente resta sostanzialmente invariata mentre in quelle con SLS diminuisce. In generale, l'entalpia è aumentata per tutte le miscele contenenti CNT senza SLS mentre è diminuita per le miscele con disperdente.

**Tabella 8 – Calore di fusione, T onset e T di fusione dei nanoPCM prodotti**

nanoPCM	$\Delta H$ fusione (J/g)	T onset (°C)	T fusione (°C)
S	116,0	219,8	225,7
S+0,1CNT	118,5	220,1	226,7
S+0,2CNT	117,6	218,8	226,0
S+0,5CNT	125,2	217,6	225,1
S+1,0CNT	125,7	218,6	226,7
S+0,2CNT+0,2SLS	104,4	218,3	224,7
S+0,5CNT+0,5SLS	113,2	212,9	223,8
S+1,0CNT+1,0SLS	92,9	213,2	217,5

### **Risultati dei nanoPCM ottenuti con $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ e GNP**

La Tabella 9 riporta i valori delle temperature di fusione e di picco e l'entalpia di fusione ottenute per i nanoPCM preparati con sale base e nanoplacchette di grafene (GNP) con le percentuali aggiunte di 0.2, 0.5, e 1.0%. L'entalpia di questi nanoPCM è diminuita per le tre percentuali considerate, così come la temperatura di inizio fusione e di picco in modo direttamente proporzionale alla percentuale di GNP aggiunta.

**Tabella 9 – Calore di fusione, T onset e T di fusione dei nanoPCM prodotti.**

nanoPCM	$\Delta H$ fusione (J/g)	T onset (°C)	T fusione (°C)
S	116,0	219,8	225,7
S+0,2GNP	108,5	217,1	224,0
S+0,5GNP	106,6	205,6	220,8
S+1,0GNP	101,6	199,9	217,7

### 2.1.3.3 Misura della conducibilità termica

I provini di Figura 4, Figura 5 e Figura 6 sono stati utilizzati per misurare la conducibilità termica. Il diametro dei campioni di forma circolare è di 15 cm per uno spessore di circa 1 cm (come richiesto dallo strumento). I campioni sono stati lasciati raffreddare e poi sottoposti al test utilizzando l'ISOMET 210 e una sonda con un range di misurazioni di  $0,30 \div 2,00 \text{ W/mK}$  (Figura 10).

Lo strumento utilizzato permette di misurare la conducibilità termica, la diffusività termica e la capacità termica volumetrica. È dotato di vari tipi di sonde opzionali: per i materiali porosi o morbidi si usano le sonde ad ago, mentre le sonde di superficie sono adatte per materiali duri. Il secondo tipo è quello utilizzato per i nanoPCM. La misura si basa sull'analisi della risposta del materiale a flussi di calore. Il flusso di calore è indotto mediante riscaldamento elettrico utilizzando un resistore avente un contatto termico diretto con la superficie del campione.



Figura 10 - Conduttimetro utilizzato e provino.

La conducibilità termica  $k$  è il rapporto, in condizioni stazionarie fra il flusso di calore (cioè la quantità di calore trasferita nell'unità di tempo attraverso l'unità di superficie) e il gradiente di temperatura che provoca il passaggio del calore nel caso della conduzione termica (ovvero quando i contributi al trasferimento di calore per convezione e per irraggiamento termico siano trascurabili). È una misura dell'attitudine di una sostanza a trasmettere il calore definita come il rapporto fra il flusso di calore osservato e il gradiente spaziale di temperatura corrispondente:

$$k = q / \nabla T$$

dove  $q$  è il vettore flusso termico e  $\nabla T$  è il gradiente di temperatura.

La diffusività termica  $\alpha$  è il rapporto fra conducibilità termica  $k$  e il prodotto di densità  $\rho$  e calore specifico a pressione costante allo stato solido  $c_{p \text{ sol}}$ :

$$\alpha = \frac{k}{\rho \times c_{p \text{ sol}}}$$

La diffusività termica è particolarmente utile per descrivere la propagazione di un campo termico in condizioni non stazionarie. In tali condizioni, infatti, affinché il materiale trasmetta efficacemente l'onda termica non è sufficiente che esso sia molto conduttivo, ovvero che sia in grado di lasciarsi attraversare facilmente da un flusso termico a fronte di un gradiente di temperatura, ma è necessario che esso sia anche poco massivo e con basso calore specifico. Questo affinché il calore ricevuto ad ogni strato elementare, in

cui è possibile suddividere il mezzo, non venga immagazzinato all'interno dello strato stesso (secondo la legge della calorimetria), ma si concretizzi in una variazione di temperatura dello strato che attivi un nuovo gradiente termico tra lo strato in questione e il successivo. Secondo questo meccanismo il campo termico propaga. Al contrario, se si avesse alta conducibilità ma anche alta densità e calore specifico, a fronte di un gradiente termico, il flusso sarebbe ingente nei primi strati del materiale, ma non riuscirebbe ad attraversare i successivi.

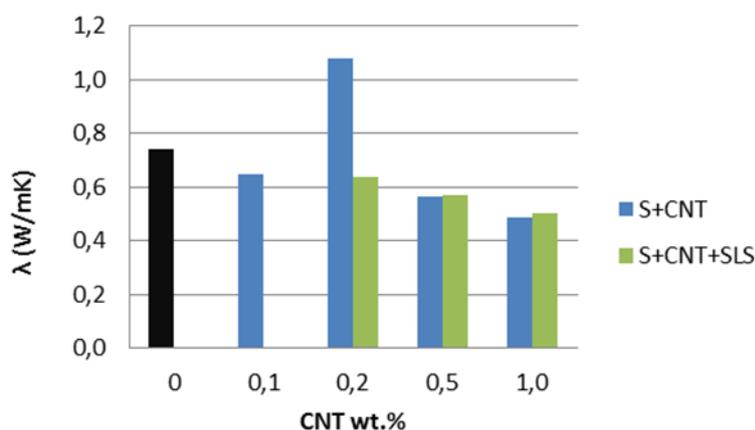
**Risultati dei nanoPCM ottenuti con  $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$  e CNTs**

Dai test è stata misurata la conducibilità termica ( $\lambda$ ) e la diffusività termica ( $\alpha$ ). Come si vede dalla Tabella 10 e dalla Figura 11 all'aumentare della concentrazione dei CNT nei campioni di miscela, diminuisce la conducibilità termica del campione. Perciò si è voluto verificare il valore della conducibilità per una concentrazione di nanotubi inferiore a quella minima fino ad allora provata (0,2 % CNT) ed è stata scelta una concentrazione dello 0,1 % di nanotubi.

Le prove su quest'ultimo campione hanno mostrato che la conducibilità del campione di miscela di sali con lo 0,1 % di CNT è inferiore alla conducibilità del campione con lo 0,2 % di CNT, ma è maggiore di quella con lo 0,5 % di CNT. Pertanto la miscela con lo 0,2 % di CNT risulta ancora la migliore anche in termini della sola conducibilità termica. La diminuzione di conducibilità avviene anche aggiungendo il disperdente. In questo caso però l'aggiunta dell'SLS nella miscela con lo 0,2% di CNT produce una forte diminuzione della conducibilità termica del nanoPCM.

**Tabella 10 – Conducibilità termica del PCM base e dei nanoPCM con i CNTs.**

nanoPCM	$\lambda$ (W/mK)	variazione (%)
S	0,738	----
S+0,1CNT	0,635	- 14,0
S+0,2CNT	1,080	+ 46,3
S+0,5CNT	0,564	- 23 ,6
S+1,0CNT	0,484	- 34,4
S+0,2CNT+0,2SLS	0,637	- 13,7
S+0,5CNT+0,5SLS	0,570	- 22,8
S+1,0CNT+1,0SLS	0,499	- 32,4



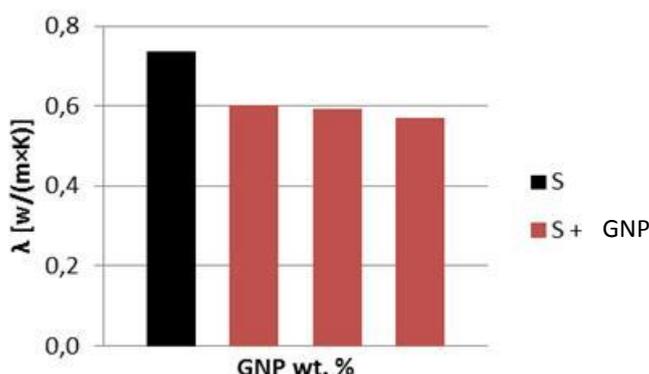
**Figura 11 - Conducibilità termica dei nanoPCM con CNT (con e senza SLS).**

**Risultati dei nanoPCM ottenuti con NaNO<sub>3</sub>-KNO<sub>3</sub> e GNP**

In Tabella 11 sono riportati i valori della conducibilità termica dei nanoPCM con GNP. Lo stesso andamento della conducibilità termica inversamente proporzionale alla concentrazione di nanoparticelle è stato riscontrato dai risultati delle prove di conducibilità delle miscele contenenti nanoplacchette di grafite (Figura 12). La cattiva dispersione delle nanoplacchette di grafene visibile in Figura 6 può spiegare i valori bassi della conducibilità termica riscontrati.

**Tabella 11 – Conducibilità termica del PCM base e dei nanoPCM con GNP.**

nanoPCM	$\lambda$ (W/mK)	variazione (%)
S	0,738	-
S+0,2GNP	0,601	- 18,6
S+0,5GNP	0,593	-19,6
S+1,0GNP	0,570	- 22,8



**Figura 12 - Conducibilità termica dei nanoPCM con GNP.**

**2.1.3.4 Misura della diffusività termica**

L’incremento di diffusività termica sarebbe legato alle stesse cause che producono quello del calore specifico ed è, quindi, lecito aspettarsi anche questa variazione di proprietà. I valori di diffusività sono riportate in Tabella 12.

Per calcolare la diffusività sono stati utilizzati i valori di conducibilità e di calore specifico sperimentalmente ottenuti. Per quanto riguarda invece la densità dei nanofluidi, questa è stata determinata con la regola delle miscele. In particolare, sono stati adottati i seguenti valori di densità: 1,794 g/cm<sup>3</sup> per la miscela di NaNO<sub>3</sub>-KNO<sub>3</sub> e 1,612 g/cm<sup>3</sup> per i CNT (considerando un numero di walls variabile tra 5 e 10 e un diametro esterno tra 10 e 15 nm). Infine, le nanoplacchette di grafene hanno una densità di circa 2 g/cm<sup>3</sup> mentre per il disperdente SLS è stata considerata una densità pari a 1,1 g/cm<sup>3</sup>.

Il miglior nanofluido è risultato ancora essere quello costituito da sali con l’aggiunta dello 0,2 % di nanotubi di carbonio, senza la presenza di SLS. In particolare, in questo caso la diffusività termica è aumentata di quasi il 36%. Probabilmente la percentuale dello 0,2 % di nanotubi introdotta è quella ottimale. Infatti aggiungendo percentuali più elevate la diffusività diminuisce di più, mentre percentuali più basse (0,1%) portano ad una diminuzione inferiore, così come è stato per il valore di conducibilità termica. Il disperdente da questo punto di vista ha peggiorato la diffusività con qualsiasi percentuale di nanoparticelle aggiunte.

Per quanto riguarda le GNP invece non è stato ottenuto un miglioramento della diffusività termica nelle tre percentuali considerate. Ciò è probabilmente imputabile ad una cattiva dispersione delle nanoparticelle che si sono accumulate in superficie.

**Tabella 12 – Diffusività termica del PCM base e dei nanoPCM con CNTs.**

nanoPCM	$\alpha$ ( $10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$ )	Variazione (%)
S	0,256	----
S+0,1CNT	0,223	-12,8
S+0,2CNT	0,347	35,8
S+0,5CNT	0,180	-29,6
S+1,0CNT	0,150	-41,3
S+0,2CNT+0,2SLS	0,219	-22,0
S+0,5CNT+0,5SLS	0,148	-48,2
S+1,0CNT+1,0SLS	0,104	-45,4

**Tabella 13 – Diffusività termica del PCM base e dei nanoPCM con GNP.**

nanoPCM	$\alpha$ ( $10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$ )	Variazione (%)
S	0,256	----
S+0,2GNP	0,200	-14,3
S+0,5GNP	0,133	-42,3
S+1,0GNP	0,140	-59,2

### 2.1.3.5 Analisi morfologica

I materiali dopo essere stati sottoposti al ciclo termico nel calorimetro sono stati caratterizzati dal punto di vista morfologico tramite microscopia a scansione differenziale sui campioni di miscela contenenti nanoparticelle di Fe, CNT e su quelli contenenti CNT e SLS. Questo per valutare la dispersione delle nanoparticelle nel sale e le differenze presenti nei campioni contenenti solo nanotubi da quelli contenenti anche il disperdente. Per l'analisi della morfologia dei nanoPCM è stato utilizzato un FESEM modello SUPRA25 (ZEISS, Oberkochen, Germania) per determinarne la forma e le dimensioni. Le nanoparticelle sono state metallizzate con uno strato sottile di oro (15 nm, 99,99% d'oro,  $2 \cdot 10^{-6}$  Torr) utilizzando un evaporatore termico (Sistec thin film equipment model GP 20 by Kenosistec Angelantoni Group, Massa Martana). Le miscele contenenti GNP non sono state analizzate visto che non hanno mostrato incrementi delle proprietà termiche desiderate. Di seguito sono riportate le immagini SEM dei nanoPCM contenenti nanoparticelle di Fe (Figura 13), CNT (Figura 14) e quelle contenenti sia CNT che il disperdente SLS (Figura 15). In particolare le immagini si riferiscono a due ingrandimenti dei campioni: 5000 X e 25000 X.

La distribuzione delle nanoparticelle di Fe non è risultata ottimale in quanto grossi agglomerati sono evidenti sia a bassi che a grandi ingrandimenti.

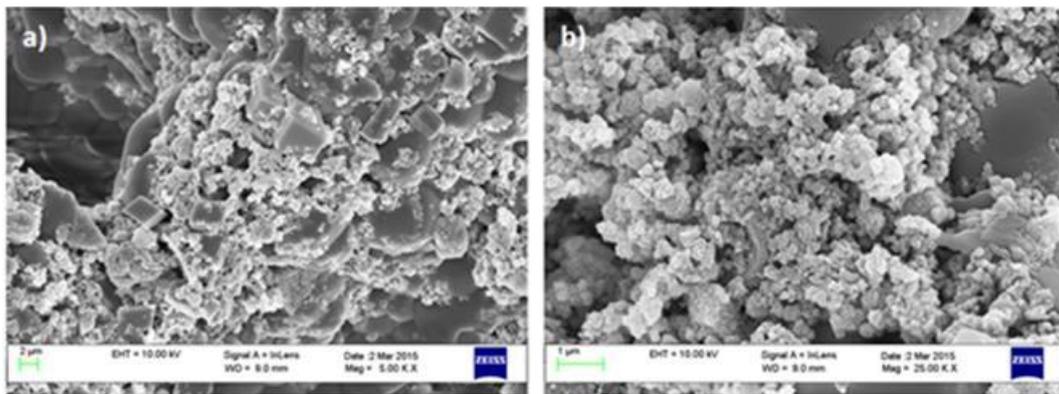


Figura 13- immagini SEM della dispersione di nanoparticelle di Fe in  $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ : S+1,0Fe: a) 5000x, b) 25000x.

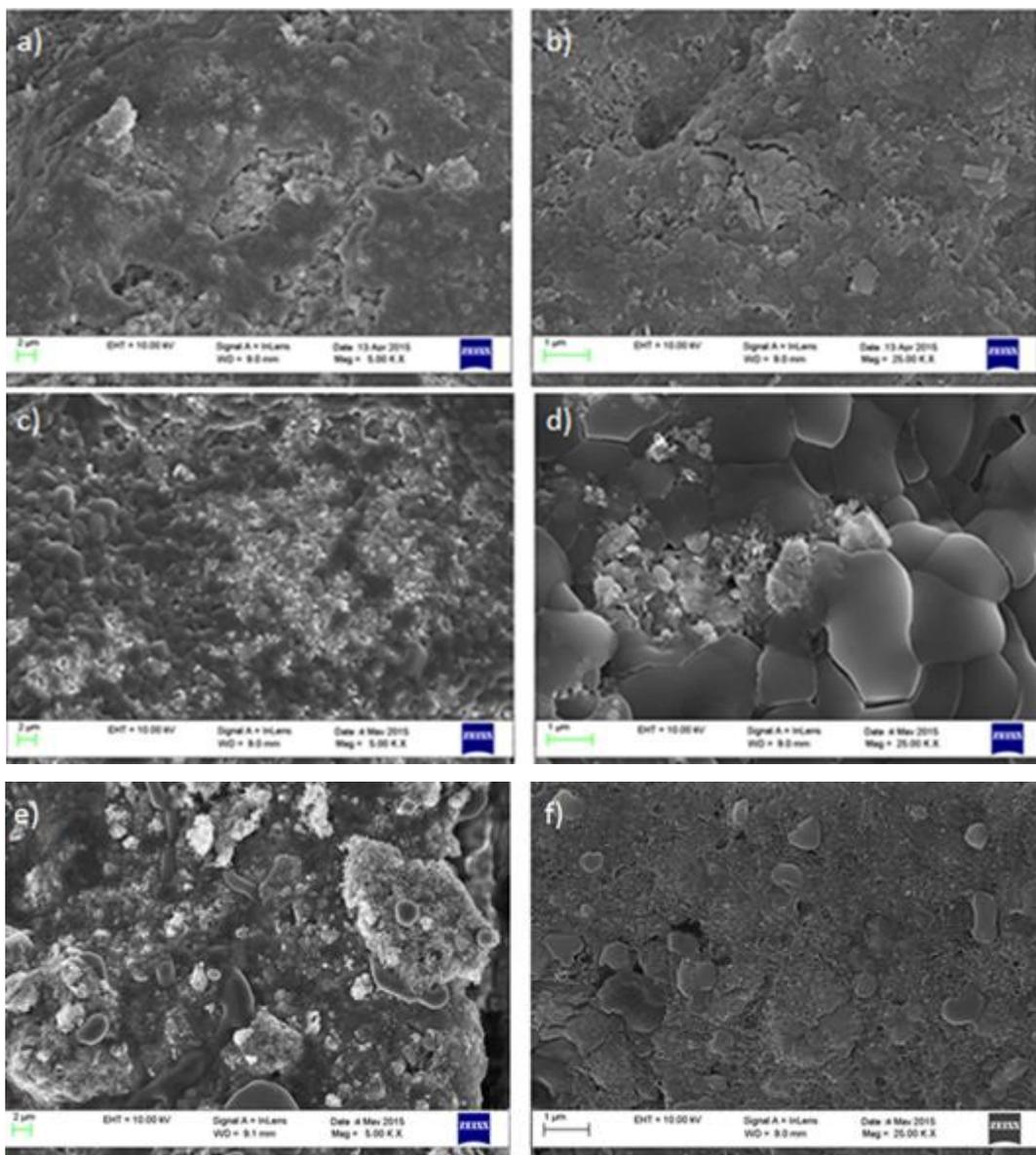
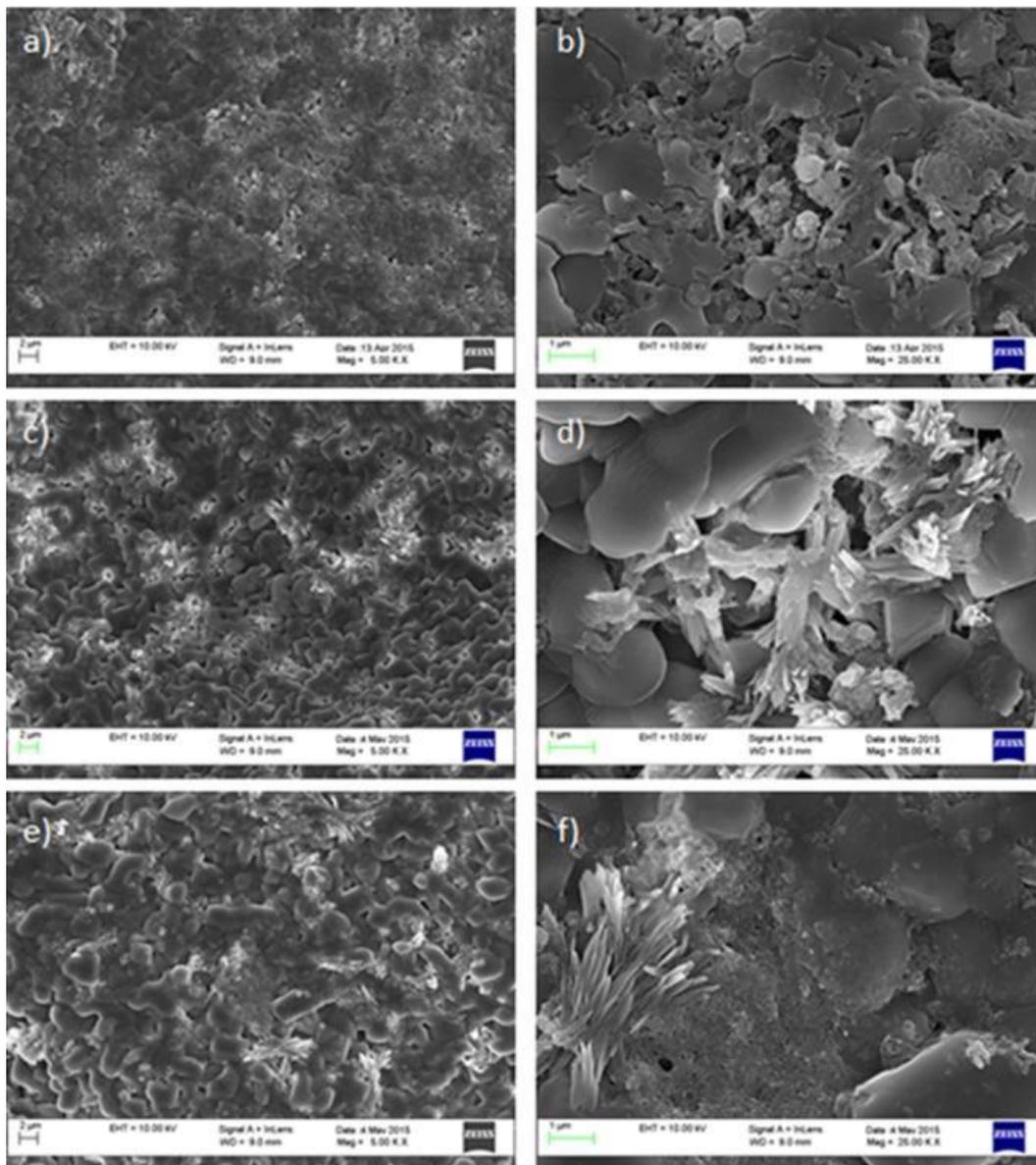


Figura 14- immagini SEM della dispersione di CNTs in  $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ : S+0,2CNT: a) 5000x, b) 25000x; S+0,5CNT: c) 5000x, d) 25000x; S+1,0CNT: e) 5000x, f) 25000x.



**Figura 15- immagini SEM della dispersione di CNTs con SLS in  $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ : S+0,2CNT+0,2SLS: a) 5000x, b) 25000x; S+0,5CNT+0,5SLS: c) 5000x, d) 25000x; S+1,0CNT+0,1SLS: e) 5000x, f) 25000x.**

In generale, nei campioni che presentano un valore alto di conducibilità termica sono presenti agglomerati di nanoparticelle, mentre in quelli che presentano un basso valore di conducibilità termica, a favore di un più elevato calore specifico allo stato solido, la dispersione delle nanoparticelle è più uniforme.

Nelle Figura 14 a-b relative ai nanoPCM con lo 0,2 % di CNT si distinguono degli agglomerati di nanoparticelle. Infatti questa miscela è quella che presenta il valore di conducibilità termica più alto.

Nelle Figure 14 c-d sono riportate le immagini dei nanofluidi con 0,5% di CNT mentre nelle Figure e-f (a 5000 X e 25000 X) relative al nanofluido con l'1,0% di nanotubi si vede invece come la dispersione delle nanoparticelle sia piuttosto uniforme a conferma del fatto che questa miscela ha mostrato un valore molto alto del calore specifico allo stato liquido e allo stato solido.

Infine la **Figura 15** mostra le immagini SEM dei nanofluidi ottenuti con CNTs e disperdente SLS: si può notare come questo formi uno strato superficiale che non contribuisce ad una migliore dispersione delle nanoparticelle.

#### 2.1.4 Analisi dei risultati

La caratterizzazione di nanoPCM a base di nanoparticelle metalliche, nanotubi e nanoplacchette di grafene ha permesso di evidenziare come i nanotubi diano i risultati migliori. L'aggiunta di nanoparticelle di ferro non ha apportato grandi miglioramenti e comunque richiede un approfondimento maggiore. Il loro costo elevato e il peggioramento di alcune caratteristiche ha però portato ad accantonare questa soluzione come mezzo di accumulo termico. Per quanto riguarda invece l'aggiunta di nanotubi, i valori medi del calore specifico dei nanoPCM prodotti diminuiscono quasi tutti allo stato liquido mentre aumentano tutti allo stato solido. L'unico nanoPCM per il quale è stato riscontrato un miglioramento di capacità termica sia allo stato solido che liquido è stato quello costituito dall'1.0% di CNT con un incremento del 12.5% e 17.3% rispettivamente. Il massimo calore specifico in fase solida (67,2 %) invece è stato ottenuto con l'1.0% di CNT con 1.0% di SLS.

Per i nanoPCM prodotti con nanoplacchette di grafene il migliore nanoPCM è risultato quello con lo 0,5% di GNP per il quale l'incremento di calore specifico è stato del 54,6% in fase solida e 6,7 % in fase liquida.

La conducibilità e diffusività termiche dei nanoPCM con CNTs diminuiscono quasi tutte. L'unica eccezione è data dal nanofluido costituito da sali con l'aggiunta dello 0,2% di CNTs (senza disperdente) per i quali è aumentata notevolmente sia la conducibilità termica che la diffusività termica.

La presenza del surfattante SLS produce solo un aumento del calore specifico in fase solida mentre la conducibilità termica degli stessi campioni diminuisce (nei quali fa aumentare visibilmente la porosità allo stato solido) a discapito anche della diffusività. Questo, è stato un fattore determinante nell'esclusione delle miscele con SLS, come potenziali soluzioni.

Anche per i nanofluidi con GNP la conducibilità e la diffusività sono risultate inferiori rispetto al PCM di base. Ciò potrebbe essere dovuto al fatto che la percentuale di GNP aggiunta è bassa mentre alcuni lavori hanno ottenuto incrementi della conducibilità con il 5% in peso di GNP in paraffina [28].

Dall'analisi morfologica con SEM, infine, si è visto come nei campioni di miscela che presentano un valore alto di conducibilità termica sono presenti agglomerati visibili di nanoparticelle, mentre in quelli che presentano un basso valore di conducibilità termica, a favore di un più elevato calore specifico allo stato solido, la dispersione delle nanoparticelle è più uniforme.

Dalla letteratura sappiamo che gli agglomerati di nanoparticelle se da un lato impediscono un aumento del calore specifico rispetto a una dispersione più uniforme delle nanoparticelle, dall'altro lato è stato riscontrato che se questi agglomerati vanno a completare dei percorsi tra le particelle del sale si ha un aumento del trasferimento di calore, quindi della conducibilità termica.

Si può concludere quindi che dalla caratterizzazione dei nanofluidi ha portato a stabilire come miglior nanofluido quello costituito da sali con l'aggiunta dello 0,2% di CNTs (senza disperdente) per i quali è aumentata notevolmente la conducibilità termica (46.3%) e la diffusività termica (35.8%) e il calore specifico allo stato solido (8.6%), rispetto al sale base. Per questo motivo può essere considerata la percentuale ottimale di nanoparticelle.

## 2.2 Studio, sviluppo e caratterizzazione di un cemento con capsule di PCM come mezzo di accumulo termico

L'accumulo termico può basarsi sull'accumulo di calore sensibile e di calore latente. Il calore sensibile è il metodo per accumulare energia attraverso l'incremento della temperatura di un solido o di un liquido. Il calore latente è il metodo per accumulare energia attraverso il calore che è coinvolto in un passaggio di stato (ad esempio dal solido al liquido e viceversa).

I sistemi di accumulo termico che possono essere installati in impianti ad energia solare utilizzando la tecnologia CSP (Concentrated Solar Power) possono essere anche di tipo indiretto (Indirect Thermal Energy Storage). In questo caso il fluido termovettore cede calore ad un diverso mezzo di accumulo. Se si utilizzano materiali solidi ad esempio l'accumulo sarà di calore sensibile. A tale scopo è possibile utilizzare materiali quali il cemento (si parla in questo caso di concrete storage).

Il cemento come materiale per il Thermal Energy Storage (TES) ha diversi vantaggi quali il basso costo e la facile reperibilità dei componenti, facilità di produzione.

L'energia accumulata è definita dalla capacità termica del cemento e dalla differenza di temperatura tra ingresso e uscita (carico e scarico) [47].

Per incrementare la capacità di accumulo termico a medie temperature dei cementi, è stato ipotizzato l'uso di particolari cementi in cui inserire diversi tipi di additivi in grado di aumentare le proprietà termiche quali la diffusività termica e la capacità termica. Tra questi sono stati utilizzati anche materiali PCM che assorbono calore latente durante le trasformazioni di fase in modo da aumentare il calore complessivamente accumulato.

In questo caso quindi si utilizzerebbe sia il calore sensibile che il calore latente.

Al fine di migliorare le proprietà termiche di cementi tradizionali sono state quindi ideate e sviluppate delle malte cementizie innovative ottenute con diverse formulazioni.

Sono state analizzate le caratteristiche termiche e meccaniche di malte ottenute con l'aggiunta di diversi materiali sia in polvere che sotto forma di capsule. I risultati ottenuti dai test sono stati poi confrontati con gli stessi ricavati da test effettuati su provini in malta non additivata.

Le capsule da inserire nel cemento dovevano avere delle dimensioni di circa 2-10 mm (diametro delle capsule). Si tratta quindi di capsule di dimensioni tali da poter essere prodotte con metodi più diretti rispetto a quelli che prevedono la produzione di micro e nano capsule.

Il cemento base considerato è un cemento a basso contenuto d'acqua. L'acqua contenuta nel cemento è infatti influenzata dai cicli di riscaldamento a cui il cemento come sistema di accumulo è sottoposto durante il suo utilizzo. Nel presente lavoro sarà quindi considerato l'effetto della temperatura sul contenuto d'acqua e sulle caratteristiche termiche e meccaniche dei cementi.

### 2.2.1 Materiali utilizzati

I materiali base utilizzati per la preparazione dei diversi tipi di malta sono stati:

- cemento Portland di tipo 42.5
- sabbia 0-4 mm
- acqua.

Al fine di incrementare le caratteristiche termiche in particolare la conducibilità termica delle malte cementizie, sono stati utilizzati diversi additivi. Alcuni di questi sono dei PCM (materiali a cambiamento di fase) che quindi possono dare il loro contributo in termini di calore latente assorbito. Alcuni tentativi sono stati fatti utilizzando lo stesso tipo di PCM ma in diverse forme e aggiunto con diverse procedure. Di seguito si riportano tutti i materiali che sono stati aggiunti alla malta base.

#### 2.2.1.1 PCM: miscela di sali in polvere

I PCM sono spesso utilizzati in cementi per incrementare l'accumulo di calore soprattutto nel campo dell'edilizia.

Come materiale a cambiamento di fase è stata usata la miscela di sali composta da 40% di nitrato di potassio e 60 % di nitrato di sodio, utilizzati ad una temperatura superiore alla temperatura di fusione. La scelta è stata fatta sulla base della loro potenziale capacità di incrementarne le caratteristiche di capacità e diffusività termiche. Inoltre è un materiale già ampiamente testato dall'ENEA e pertanto si è pensato di utilizzarlo come PCM per incrementare le capacità di accumulo della malta. In primo luogo si è pensato di utilizzare questa miscela direttamente in polvere all'interno dell'impasto.

La miscela di sali è stata preparata miscelando con un miscelatore planetario i due componenti in polvere e utilizzando un mortaio per polverizzare eventuali aggregati solidi.

### 2.2.1.2 PCM: miscela di sali in polvere e PVAc

L'acetato di polivinile (PVAc) è stato usato come disperdente aggiunto in acqua e disperso tramite agitatore meccanico. A questa emulsione è stata poi aggiunta la miscela di sali in polvere. PVAc, acqua e nitrato di sodio e potassio sono stati miscelati ancora con agitatore meccanico (Figura 16). Infine, questa soluzione acquosa è stata aggiunta alla malta. L'acqua utilizzata è stata la quantità necessaria per avere un rapporto acqua/cemento pari a 0.45 come previsto dal mix design.



Figura 16- Miscela acqua e PVAc/sali.

### 2.2.1.3 PCM: aggregati di sali

In questo caso si è scelto di incorporare il PCM direttamente durante la miscelazione della malta allo stato solido non polveroso [48]. Il PCM è costituito anche in questo caso dalla miscela di sali  $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$  (60:40) portata a completa fusione a  $300^\circ\text{C}$  e fatta solidificare. La miscela solidificata è stata poi schiacciata e setacciata togliendo i pezzetti troppo piccoli e quelli troppo grandi. I pezzi rimanenti sono stati misurati ai lati con l'aiuto di un calibro così da potere estrarre solo aggregati del diametro compreso tra  $2\div 10$  mm (Figura 17).

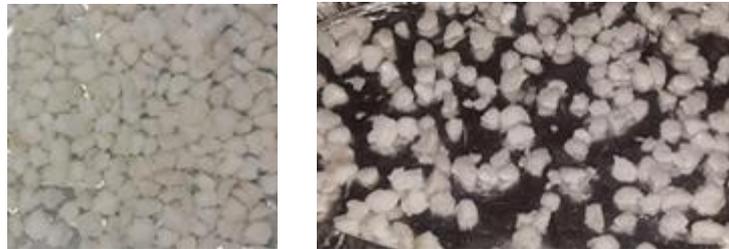


Figura 17- Aggregati di sali.

### 2.2.1.4 PCM: capsule di sali

In un secondo momento i sali sotto forma di piccoli aggregati (prodotti precedentemente) sono stati incapsulati da uno strato di acetato di polivinile (PVAc) in modo da formare un guscio protettivo e lasciati indurire prima di mescolarli con gli altri ingredienti della malta. Il PVAc disperso in soluzione acquosa ha un tempo di attacco veloce, si essicca rapidamente, si pulisce con acqua, non è tossico, e ed anche facile da trovare sul mercato.

Gli aggregati di sale sono stati immersi uno ad uno nel PVAc lasciandoli asciugare all'aria un giorno. Le microcapsule così ottenute risultano ricoperte da una pellicola solida e compatta (**Figura 18**). Lo scopo è di mantenere il PCM confinato all'interno del guscio di PVAc una volta portato a fusione in modo da non fuoriuscire all'interno della malta.



**Figura 18- Capsule di sali/PVAc.**

### 2.2.1.5 PCM/Diatomite

I PCM anziché incapsulati possono essere inseriti in strutture di supporto (carrier structure) come materiali rocciosi. In questo caso i materiali PCM vengono fatti assorbire da un'argilla o altro materiale poroso [27]. In questo caso si utilizza una procedura a due step: nel primo step si producono gli aggregati di PCM e argilla e nel secondo step questi aggregati si aggiungono al mix design della malta cementizia. In questo lavoro è stata scelta la diatomite che è una farina fossile recentemente utilizzata per PCM come acidi grassi [49], solfato di sodio [50] e paraffina [51].

La diatomite è originata da alghe depositate e fossilizzate sui fondi di oceani o di bacini lacustri durante e successivamente l'era del miocene (da 100.000 a 15.000.000 di anni fa). La farina fossile viene estratta (da giacimenti all'interno dei quali si trova in stratificazioni di varia altezza e di varia purezza) e pre-essiccata. Può essere poi anche calcinata a temperature superiori a 800°C in forni rotanti ottenendo una farina fossile di colore rosato. La diatomite utilizzata (**Figura 19**) è prodotta dalla Deref S.p.A. di Genova ed è del tipo calcinato. Le proprietà della diatomite sono principalmente un'elevata area superficiale, adsorbibilità e buona stabilità termica e chimica ad elevate temperature.

La diatomite è stata osservata al microscopio a scansione elettronica (SEM) mostrando un'ampia varietà di diatomee (radiolari, cilindriche, aghiformi, ecc.) che presentano delle cavità. Queste cavità danno alla diatomite la proprietà più importante ossia la capacità di assorbire i liquidi.

Nel nostro caso si è cercato di impregnare la diatomite facendo inserire il PCM all'interno di queste cavità.

Il PCM scelto è come prima la miscela di sali nitrato di sodio-nitrato di potassio.

La produzione di PCM/diatomite è stata inizialmente effettuata portando i sali a fusione in forno a 300°C e aggiungendo successivamente la diatomite in polvere, miscelando di tanto in tanto. Il composto è stato poi mantenuto in forno per alcune ore. Sono stati provati tre diversi rapporti sali/diatomite: 20/80, 50/50, 80/20. In **Figura 20** sono riportate le immagini delle tre miscele ottenute. È evidente come la diatomite è maggiormente impregnata con l'80% di sali (**Figura 20 c**). In questo caso però i due componenti risultano ancora non ben mescolati e la diatomite è impregnata solo sul fondo del recipiente. Per questo successivamente sono state miscelate diatomite e sali allo stato solido (polvere) e poi introdotti nel forno a 300°C per 5 ore e miscelati ogni tanto. In questo caso si è notata subito una maggiore impregnazione della diatomite e anche più uniforme (**Figura 21**). Il SEM ha confermato questo risultato: in

a)

b)

**Figura 22** viene mostrata infatti un tipo di diatomea tal quale (a) e una impregnata dal PCM prodotto in rapporto sali/diatomite a 80/20 (b). In quest'ultimo caso si vede come la miscela di sali sia penetrata all'interno dei pori della diatomite.

I materiali prodotti sali/diatomite sono stati testati anche al DSC per valutare l'impregnazione e le variazioni di entalpia e di transizione di fase. In particolare il composto sali/diatomite in rapporto 50/50 e 80/20.

L'analisi al calorimetro ha permesso di evidenziare e confermare la maggiore impregnazione della diatomite con l'aggiunta dell'80% in peso di PCM. In questo caso si nota una sostanziale costanza della temperatura di fusione del composto sali/diatomite mentre il calore latente diminuisce (Tabella 14 e Figura 23). Questo è dovuto al fatto che nel composto considerato c'è una minore quantità di sali. D'altro canto invece la diatomite porta come vantaggio quello di far iniziare la fusione a temperature più basse (fino a 8°C in meno).



Figura 19- Diatomite.

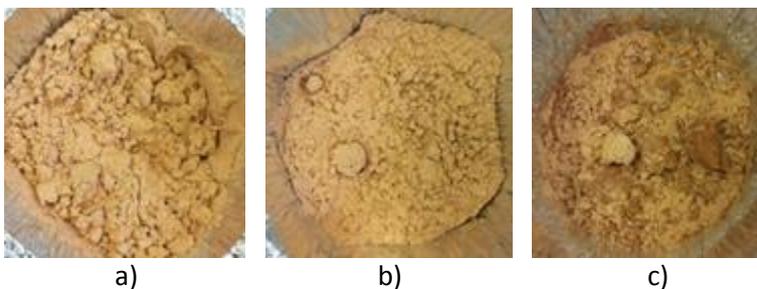
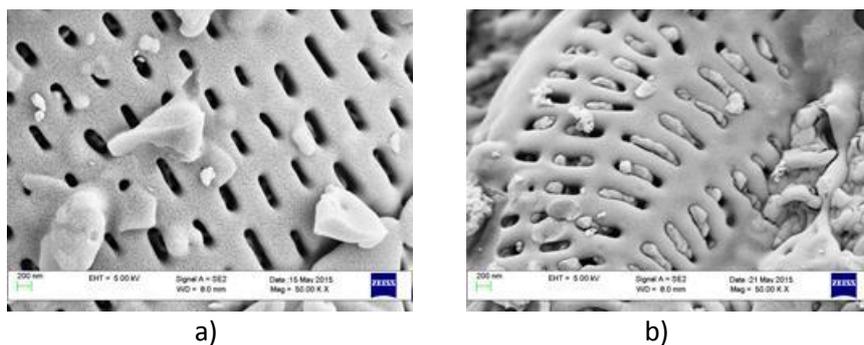


Figura 20- Sali/Diatomite: a) rapporto 20/80; b) rapporto 50/50; c) rapporto 80/20.



Figura 21- Sali/Diatomite in rapporto 80/20 prima di essere miscelati (a) e dopo essere stati miscelati in forno (b).



a)

b)

Figura 22- Immagini SEM di: a) diatomite; b) Sali/Diatomite in rapporto 80/20.  
Tabella 14 – Calore di fusione, T onset e T di fusione dei composti sali/diatomite.

Sali/diatomite	$\Delta H$ fusione (J/g)	T onset (°C)	T fusione (°C)
S	116,0	219,8	225,7
S/diatomite 50/50	2,9	218,9	226,9
S/diatomite 80/20	93,7	211,1	227,2

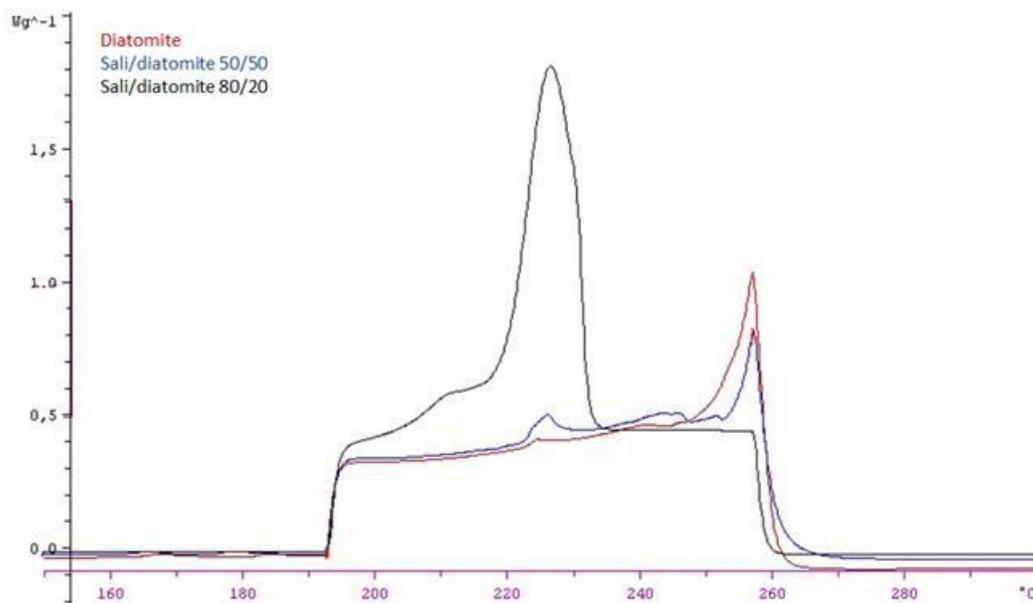


Figura 23- Curve DSC del PCM (miscela di sali) e dei composti sali/ diatomite.

### 2.2.1.6 Idrotalcite

Un altro materiale che stato preso in considerazione è l'idrotalcite che è un idrossi-carbonato di alluminio e magnesio. Nella struttura di idrotalcite il magnesio ottaedrico è coordinato a sei gruppi idrossili.

L'idrotalcite e i suoi derivati sono materiali inorganici in cui gli anioni interstrato possono essere sostituiti da un processo di scambio ionico. Il tipo di idrotalcite utilizzato (Aluminum Magnesium Hydroxy Carbonate) è il PURAL MG30 della Sasol Germany Gmb H, Inorganic Specialty Chemicals [52]. La formula chimica è:  $Mg_{2x} Al_2(OH)_{4x+4} CO_3 \cdot nH_2O$ . Si tratta di un particolare tipo di idrotalcite con rapporto MgO:  $Al_2O_3$  pari a 30:70 che si presenta di aspetto bianco e in polvere. Tutte le caratteristiche sono riassunte in [Figura 24](#).

La dimensione delle particelle di idrotalcite utilizzata è inferiore ai 90  $\mu m$ . Questo tipo di materiale è stato scelto a seguito di alcuni studi svolti in passato dall'Università degli Studi di Perugia (gruppo Scienza e tecnologia dei materiali) su altri tipi di malte cementizie che avevano fornito valori incrementati di conducibilità termica con l'aggiunta di Pural MG30. L'impasto ottenuto con l'idrotalcite si è dimostrato subito molto diverso dai precedenti, in particolare diminuiva la fluidità del composto. Per tale motivo è stato necessario aggiungere sia acqua che fluidificante per poter mescolare i componenti e per ottenere un impasto capace di essere spalmato.

<b>Product Name:</b>	<b>PURAL MG 30</b>	
<b>Product No.</b>	<b>595030</b>	
<b>Chemical Data:</b>		
MgO : Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	30 : 70 <sup>1)</sup>
L.O.I.	%	40 max.
Carbon	%	0.5 – 3
SiO <sub>2</sub>	ppm	350 max.
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ppm	200 max.
Na, Ca, Ti each	ppm	50 max.
<b>Physical Properties:</b>		
Surface Area <sup>2)</sup>	m <sup>2</sup> /g	250 min.
Pore Volume <sup>2)</sup>	ml/g	0.5 min.
Loose Bulk Density	g/l	350 – 550
<b>Particle Size Distribution:</b>		
< 25 μm	%	20 min.
< 45 μm	%	40 min.
< 90 μm	%	85 min.

Figura 24- Caratteristiche dell'idrotalcite (PURAL).

### 2.2.2 Produzione

I campioni sono stati prodotti secondo il mix design riportato in Tabella 12. Prima di tutto la sabbia è stata preventivamente disidratata in forno e utilizzata nell'impasto. In questo modo il rapporto acqua-cemento utilizzato è stato pari a 0.45 e i vari materiali sono presenti nelle proporzioni riportate in Tabella 15. Le mescole sono state ottenute aggiungendo il 2% in peso di materiale calcolato rispetto alla somma di sabbia e cemento e tolto alla sabbia.

Tabella 15 – Mix design per 1 m<sup>3</sup> di malta base e mescole prodotte.

	<b>Massa Malta base (kg)</b>	<b>Massa Mescole (kg)</b>
Sabbia 0-4 mm	1541,2	1501,4
Cemento	447,9	447,9
Acqua	200,9	200,9
a/c	0,45	0,45
additivo	-----	39,8

Tutti gli impasti sono stati ottenuti utilizzando un miscelatore planetario che è in grado di mescolare le varie parti in modo molto uniforme, evitando così le variazioni di prodotto finale dovute all'azione manuale dell'operatore. Dopo aver pesato e misurato le quantità necessarie di cemento, sabbia e acqua è stata miscelata prima la sabbia secca con il cemento, poi è stata aggiunta l'acqua e infine l'additivo, mescolando bene il tutto ottenendo una fluidità desiderata. Subito dopo la miscela è stata messa negli stampi per le varie prove meccaniche e termiche di cui si parlerà in seguito e i provini sono stati posti a stagionare a 20°C con il 95 % di umidità. La Tabella 16 riporta schematicamente le miscele prodotte e la sigla utilizzata.

**Tabella 16 – Tipi di mescole cementizie prodotte.**

Mescole	Additivo (2%)
M (Malta base)	-----
M+SALI AGGREGATI	Aggregati di $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ (2-10 mm)
M+SALI CAPSULE	Capsule di $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ e PVAc
M+SALI POLVERE	Polvere di $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$
M+SALI POLVERE+PVAc	Miscela liquida di polvere di acqua, $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ e PVAc
M+PURAL	Idrotalcite (polvere)
M+SALI:DIATOMITE (80:20)	Diatomite impregnata di $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$

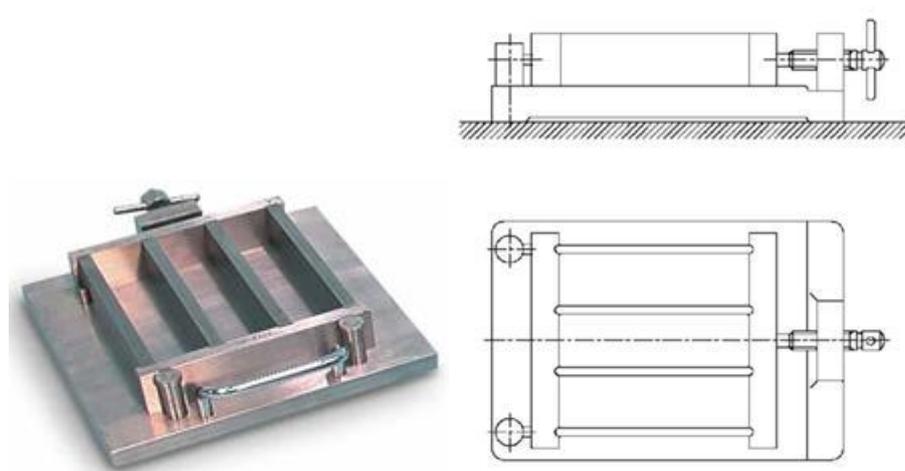
### 2.2.3 Caratterizzazione meccanica

Tutte le malte sono state sottoposte a prove di flessione e compressione per valutarne le caratteristiche meccaniche principali dopo 28 gg di maturazione. Nei successivi paragrafi sono riportate le metodologie di test e i risultati ottenuti.

#### 2.2.3.1 Prove a flessione

Inizialmente sono stati preparati i provini tradizionali di sola malta e calcolati i valori delle caratteristiche meccaniche della malta base da utilizzare come confronto per le successive miscele.

Ogni impasto è stato quindi distribuito in uno stampo metallico costituito da un telaio aperto formato da parti rimovibili con tre comparti delle dimensioni pari a 40x40x160 mm come previsto dalla normativa UNI EN 1015-11 [53] ponendo particolare attenzione ai bordi e agli angoli, per poter realizzare provini geometricamente e fisicamente precisi (Figura 25). La superficie di ogni stampo è stata precedentemente lubrificata per consentire un facile distacco del provino. I travetti (tre) sono stati lasciati nello stampo per 24 ore e successivamente tenuti in ambiente umido (circa 90%) e fresco (20°C) per 28 giorni. La Tabella 17 riporta i pesi dei vari componenti effettivamente utilizzati per produrre i tre travetti.



**Figura 25- Stampi per campioni a flessione.**

**Tabella 17 – Masse utilizzate per produrre 3 travetti a flessione.**

	Massa Malta base (g)	Massa Mescole (g)
Sabbia 0-4 mm	1183,6	1153,1
Cemento	344,0	344,0
Acqua	154,3	154,3
additivo	----	30,5

I provini maturati per 28 giorni sono stati sottoposti a prove di flessione a tre punti seguendo le indicazioni della normativa. E' stato impiegato un dinamometro elettronico universale LLOYD Instruments con una velocità di allontanamento delle morse tra 50 e 100 N/s. Questa velocità ha consentito di ottenere una rottura tra i 30 e i 90 secondi come previsto dalla normativa.

La prova di flessione è stata eseguita posizionando il campione all'interno di una macchina costituita da due rulli inferiori, a sostegno del campione, e uno superiore per applicare il carico nella mezzera del provino. I rulli devono avere una lunghezza pari a 45 – 50 mm e un diametro di circa 10±0,5 mm, inoltre i due rulli inferiori devono essere distanziati l'uno dall'altro di circa 100±0,5 mm (Figura 26).

La Figura 27 mostra le sezioni di due provini dopo rottura a flessione della malta con sali in capsule e della malta con sali sotto forma di piccoli aggregati. Come si vede dalle immagini (indicati dalle frecce), sono evidenti i materiali aggiunti (le capsule e gli aggregati di PCM) che sono rimasti ben aderenti alla matrice cementizia.

Dalle curve ottenute dai test di flessione è stato calcolato il valore dello sforzo a rottura (Figura 28 e Tabella 18). Ogni valore è la media dei tre provini testati.

Lo maggiore resistenza a flessione si ha per la malta con sali/diatomite con un incremento di circa l'80% mentre si può notare che l'aggiunta di PVAc ai sali in polvere sembra indebolire la malta rendendola troppo "plastica" facendone diminuire la resistenza di circa il 22%.



**Figura 26- Provino sottoposto a flessione.**

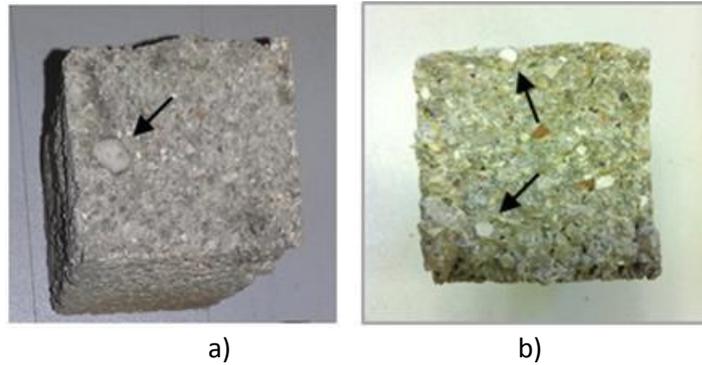


Figura 27- Sezioni di malta+sali in capsule (a) e di malta+sali aggregati (b) dopo rottura per flessione.

Tabella 18 – Risultati delle prove a flessione.

Mescole	Sforzo a rottura (MPa)	Variazione (%)
M (Malta base)	5,49	-----
M+SALI AGGREGATI	6,60	20,2
M+SALI CAPSULE	5,76	4,9
M+SALI POLVERE	5,24	-4,6
M+SALI POLVERE+PVAc	4,29	-21,9
M+PURAL	6,29	14,6
M+SALI:DIATOMITE (80:20)	9,85	79,4

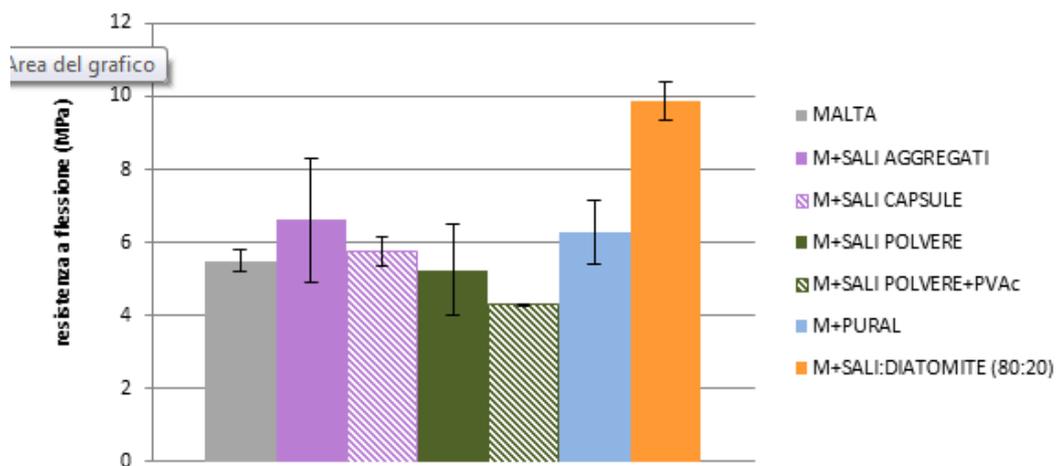


Figura 28- Resistenza a flessione dopo 28 giorni di tutte le malte ottenute.

### 2.2.3.2 Prove a compressione

Per le prove di compressione sono stati utilizzati i due monconi ottenuti alla fine dei test a flessione secondo la normativa UNI EN 1015-11 [53]. Il numero dei campioni è stato quindi pari a sei. L'area su cui agisce il carico è pari a 16x16 mm<sup>2</sup>. Anche in questo caso seguendo la normativa è stata scelta una velocità di spostamento delle traverse tale da far avvenire la rottura in un tempo compreso tra 30 e 90 secondi.

In **Figura 29** è riportato il provino dopo la rottura tra le piastre di compressione.

Terminata la prova è stata calcolata la resistenza di ciascun provino dividendo il carico di rottura per l'area di carico e eseguendo la media delle resistenze dei campioni (Tabella 19 e **Figura 30**).

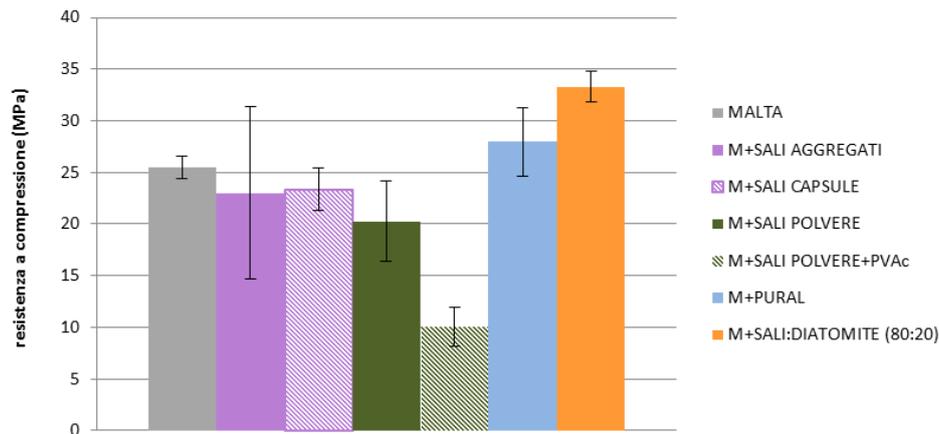
Per le malte con sali in polvere e con capsule di sali (con e senza PVAc) la resistenza a compressione diminuisce. In particolare la diminuzione di resistenza meccanica delle malte con capsule di PCM può essere attribuita al fatto che il volume delle capsule è considerato come un vuoto ossia una mancanza di inerte nell'impasto. Utilizzando l'analisi svolta dall'Università di Padova [54] per un 2% in peso di PCM in capsule aggiunto la diminuzione può essere stimata intorno al 2.9%. I nostri risultati hanno dimostrato una riduzione più elevata intorno all'8-9%. Questo può essere dovuto al fatto che le capsule qui prodotte sono di dimensioni maggiori rispetto all'aggregato e non delle stesse dimensioni come stimato nel calcolo che porterebbe ad una riduzione del 2.9%.



**Figura 29- Provino sottoposto a compressione.**

**Tabella 19 – Risultati delle prove a compressione.**

Mescole	Sforzo a rottura (MPa)	Variazione (%)
M (Malta base)	25,47	-----
M+SALI AGGREGATI	23,03	-9,6
M+SALI CAPSULE	23,34	-8,4
M+SALI POLVERE	20,28	-20,4
M+SALI POLVERE+PVAc	10,09	-60,4
M+PURAL	27,98	9,9
M+SALI:DIATOMITE (80:20)	33,29	30,7



**Figura 30- Resistenza a compressione dopo 28 giorni di tutte le malte ottenute.**

Una diminuzione della resistenza a compressione è stata riportata anche in altri lavori con cementi e PCM incapsulati [48]. Anche in questo caso si riscontra un peggioramento della resistenza a compressione per le malte con aggiunta di sali in polvere e PVAc (-60,4%) e un incremento del 30% con sali e diatomite.

## 2.2.4 Caratterizzazione termica

### 2.2.4.1 Misura della conducibilità e diffusività termica

Per le misure di conducibilità e diffusività è stato utilizzato lo stesso strumento ISOMET di Figura 10.

Lo strumento richiede campioni a forma di disco delle dimensioni di circa 10 cm di diametro e almeno 1 cm di spessore. I campioni di malta prodotti hanno uno spessore di circa 3 cm. In **Figura 31** è riportato il provino di malta con sali/diatomite in cui si vedono delle piccole zone rosate che individuano la presenza di diatomite (a). Il provino a destra mostra invece la malta con sali in capsule con evidenza della capsula bianca in basso.

I provini sono stati lasciati nello stampo per 24 ore e successivamente tenuti in ambiente umido (circa 90%) e fresco (20°C) per 28 giorni e sottoposti al test dopo 7 e 28 giorni utilizzando una sonda con un range di misurazioni di  $0,30 \div 2,00$  W/mK. In totale sono stati prodotti 15 dischi per ogni tipologia di malta con la composizione riportata in Tabella 20.

È importante ricordare che la miscela di sali allo stato solido utilizzata ha una conducibilità termica (misurata con lo stesso strumento ISOMET utilizzato per i provini in cemento) pari a 0,738 W/mK [22].

Dopo 7 giorni i provini sono stati portati fuori dalla camera di stagionatura lasciandoli riposare un giorno a temperatura ambiente in modo da uniformare le condizioni di temperatura con l'ambiente circostante. Il giorno successivo sono stati testati per la conducibilità.

Finito il test i provini sono stati riportati di nuovo in camera di stagionatura fino a 28 giorni. Passati i 28 giorni sono stati nuovamente portati fuori dalla camera di stagionatura e lasciati riposare un giorno a temperatura ambiente poi il giorno successivo è stata fatta la seconda prova di conducibilità.

I valori della conducibilità e della diffusività termica a 7 e 28 giorni sono riportati in Tabella 21 e in Tabella 22 mentre la **Figura 32** e la **Figura 33** mostrano l'andamento della conducibilità e della diffusività delle varie miscele a 28 giorni che è considerato il valore finale raggiunto dalle miscele.

Le miscele cementizie che hanno mostrato la più alta conducibilità termica (pari a circa 1.6 W/mK) sono quelle con i sali in polvere e con i sali miscelati a diatomite con un incremento massimo del 18% con i sali in polvere.

Per quanto riguarda la diffusività i risultati migliori sono stati ottenuti con l'aggiunta di sali in polvere che portano ad un incremento del 14%. Buoni risultati sono stati raggiunti anche con sali e diatomite e con sali in capsule. I sali in polvere miscelati con il PVAc hanno invece un effetto deleterio sulla diffusività termica.



Figura 31- Provini per la conducibilità e diffusività termiche: malta+ sali/diatomite (a) e di malta+sali in capsule (b).

Tabella 20 – Masse utilizzate per produrre 15 dischi per la conducibilità.

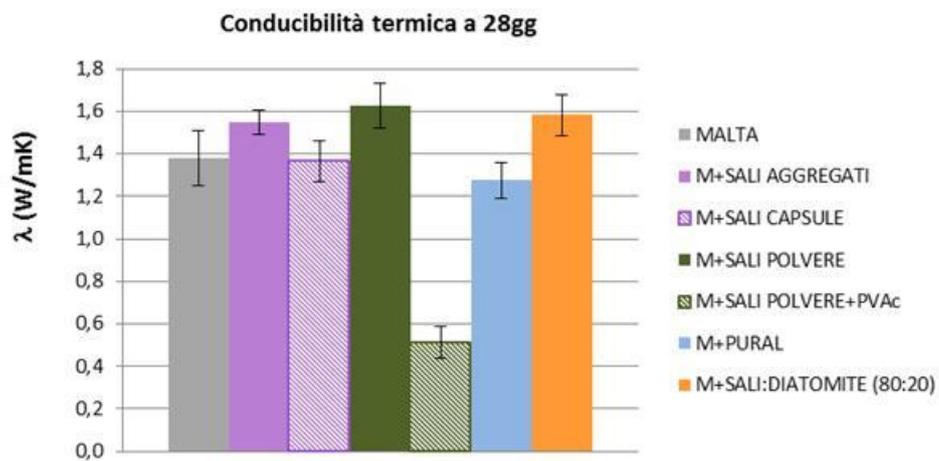
	Massa Malta base (g)	Massa Mescole (g)
Sabbia 0-4 mm	5447,0	5306,4
Cemento	1583,0	1583,0
Acqua	710,1	710,1
additivo	-----	140,6

Tabella 21 – Conducibilità e diffusività termica a 7 giorni.

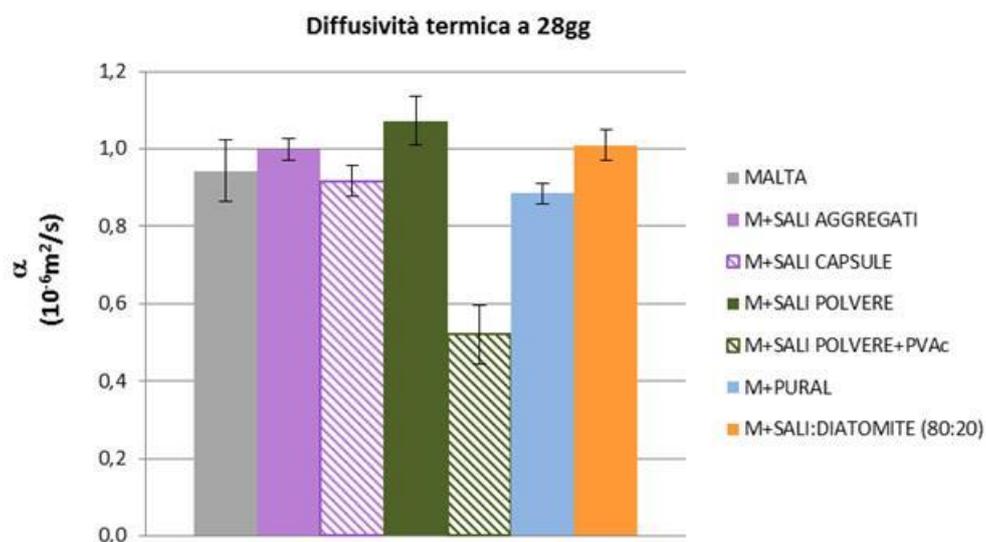
mescole	$\lambda$ a 7gg (W/mK)	$\alpha$ ( $10^{-6}m^2/s$ )
M (Malta base)	1,41	1,04
M+SALI AGGREGATI	1,59	1,08
M+SALI CAPSULE	1,39	0,93
M+SALI POLVERE	1,59	1,05
M+SALI POLVERE+PVAc	0,54	0,59
M+PURAL	1,41	0,93
M+SALI:DIATOMITE (80:20)	1,60	1,03

**Tabella 22 – Conducibilità e diffusività termica a 28 giorni.**

mescole	$\lambda$ a 28 gg (W/mK)	$\alpha$ ( $10^{-6}m^2/s$ )
M (Malta base)	1,38	0,94
M+SALI AGGREGATI	1,55	0,99
M+SALI CAPSULE	1,37	0,92
M+SALI POLVERE	1,63	1,07
M+SALI POLVERE+PVAc	0,51	0,52
M+PURAL	1,27	0,88
M+SALI:DIATOMITE (80:20)	1,58	1,01



**Figura 32- Conducibilità termica delle malte a 28 giorni.**



**Figura 33- Diffusività termica delle malte a 28 giorni.**

### 2.2.5 Ciclaggio termico

Dato che il materiale destinato ad essere usato come accumulatore di calore sarà sottoposto ad elevate temperature è importante analizzare l'effetto di queste temperature su ogni miscela cementizia. I provini prodotti per la conducibilità termica sono stati lasciati a maturare per 28 giorni, testati per la conducibilità e pesati. Successivamente sono stati poi sottoposti a ciclaggio termico in forno.

Il ciclo a cui sono stati sottoposti è rappresentato in **Figura 34**: i campioni sono riscaldati da 25°C a 105°C ad una velocità di 12°C/ora, poi mantenuti a 105°C per 48 ore. Successivamente la temperatura sale a 150°C a 12°C/ora e poi è mantenuta a 150°C per 16 ore, seguita da un riscaldamento a 200°C, mantenimento a 200°C per 16 ore, riscaldamento fino a 250°C e mantenimento a 250°C per 16 ore.

Dodici campioni sono stati posti su contenitori d'alluminio e chiusi in una sottile rete metallica in modo da contenere eventuali piccole scaglie di materiale (**Figura 35**) generati da rotture o improvvise spaccature. In ogni contenitore sono stati posti tre campioni numerati in modo da estrarre un contenitore alla volta al termine di una temperatura.

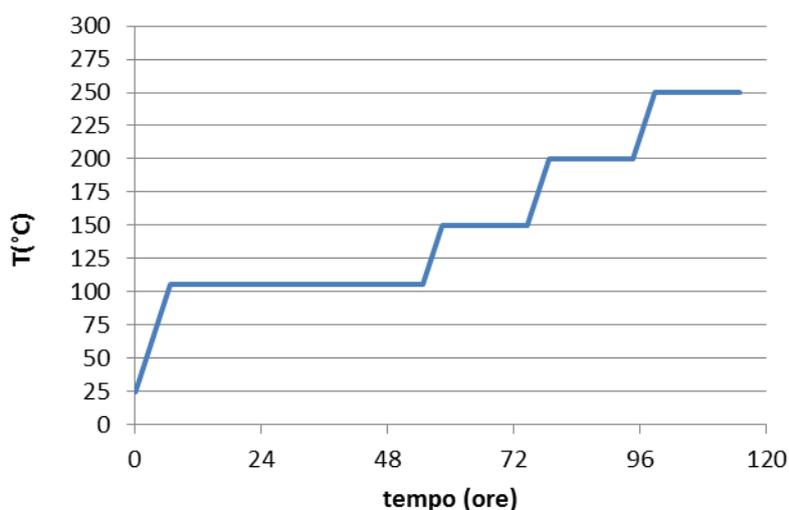
La velocità di riscaldamento è stata tenuta volutamente molto bassa (12°C/ora) in modo da non creare delle cricche nei materiali [55].

Quattro contenitori sono stati introdotti nel forno per essere sottoposti al ciclo termico: uno è stato tolto dopo il mantenimento a 105°C, un altro dopo i 150°C, uno dopo i 200°C e l'ultimo dopo i 250°C. I campioni tolti dal forno sono stati avvolti in un materassino isolante e lasciati raffreddare spontaneamente.

La prima temperatura è la temperatura di disidratazione delle malte.

In **Figura 36** sono riportate alcune immagini dei provini di sola malta sottoposti a ciclaggio termico: ogni foto si riferisce a tre provini lasciati in forno fino a 105°C, ad altri tre provini lasciati fino a 150°C, fino a 200°C e fino a 250°C. L'aspetto iniziale dei provini è quello relativo ai 25°C. Alla fine di ogni ciclo i provini sono stati osservati e si è notato che in nessun caso c'è stata una fuoriuscita del componente aggiunto (i sali nelle varie forme in cui sono stati inseriti o idrotalcite). Il colore giallastro è solo dovuto all'olio utilizzato come distaccante negli stampi. Le figure successive mostrano invece tutti gli altri provini delle miscele cementizie innovative prodotte con i vari materiali aggiunti.

Tutti i campioni sono stati poi sottoposti a test di conducibilità termica (post ciclaggio) e sono stati pesati per misurare la perdita di peso.



**Figura 34-** Profilo di temperatura seguito durante il ciclo termico.

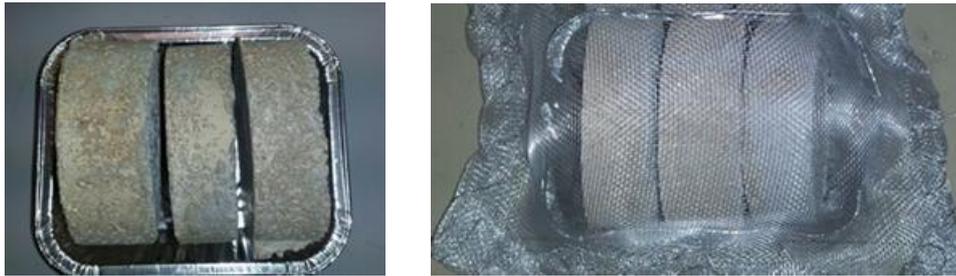


Figura 35- Contenitori con i campioni per ciclaggio termico a) chiusi da rete metallica b).

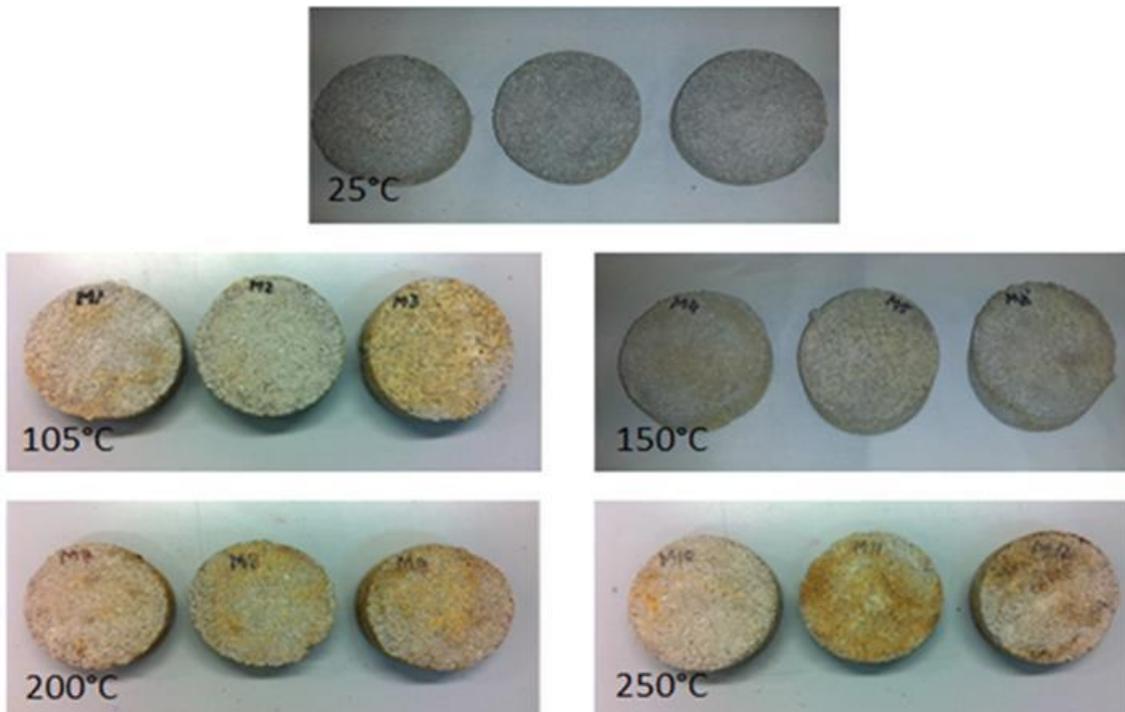


Figura 36- Provini di malta estratti alla fine della rispettiva temperatura massima.



Figura 37- Provini di malta+sali aggregati estratti alla fine della rispettiva temperatura massima.

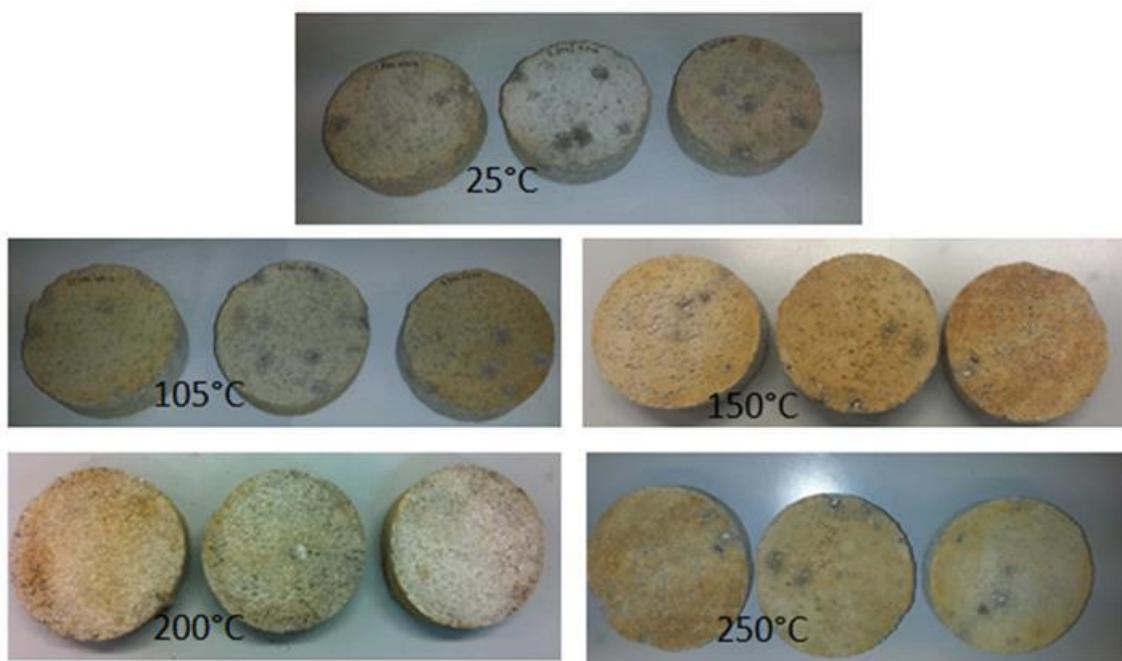


Figura 38- Provini di malta+sali capsule estratti alla fine della rispettiva temperatura massima.

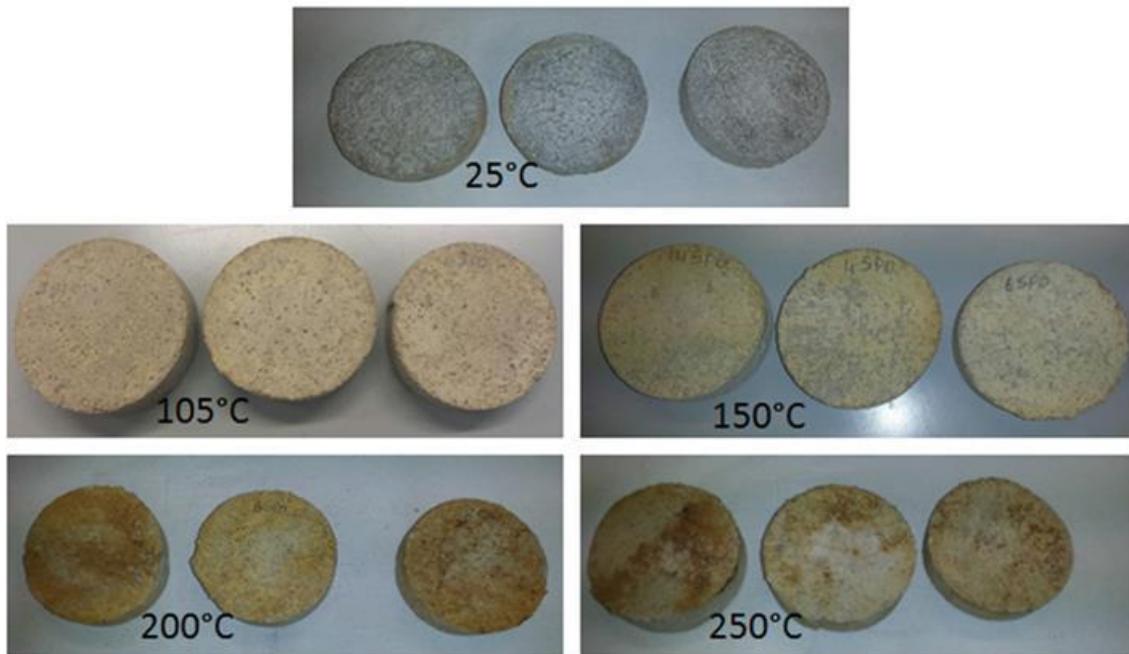


Figura 39- Provini di malta+sali polvere estratti alla fine della rispettiva temperatura massima.

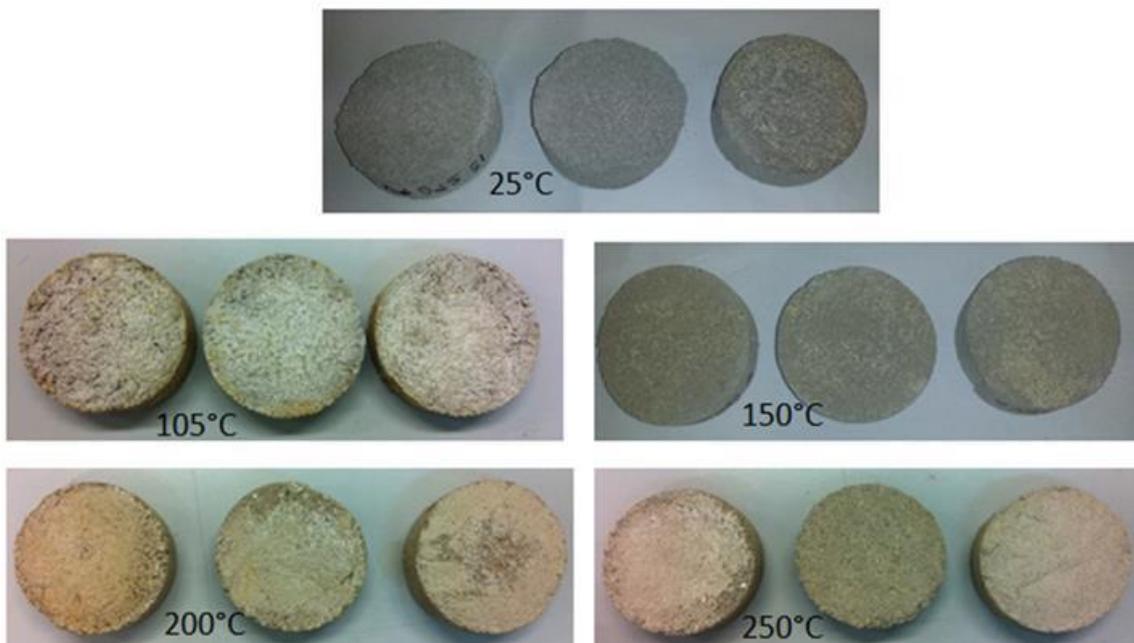


Figura 40- Provini di malta+sali polvere+PVAc estratti alla fine della rispettiva temperatura massima.

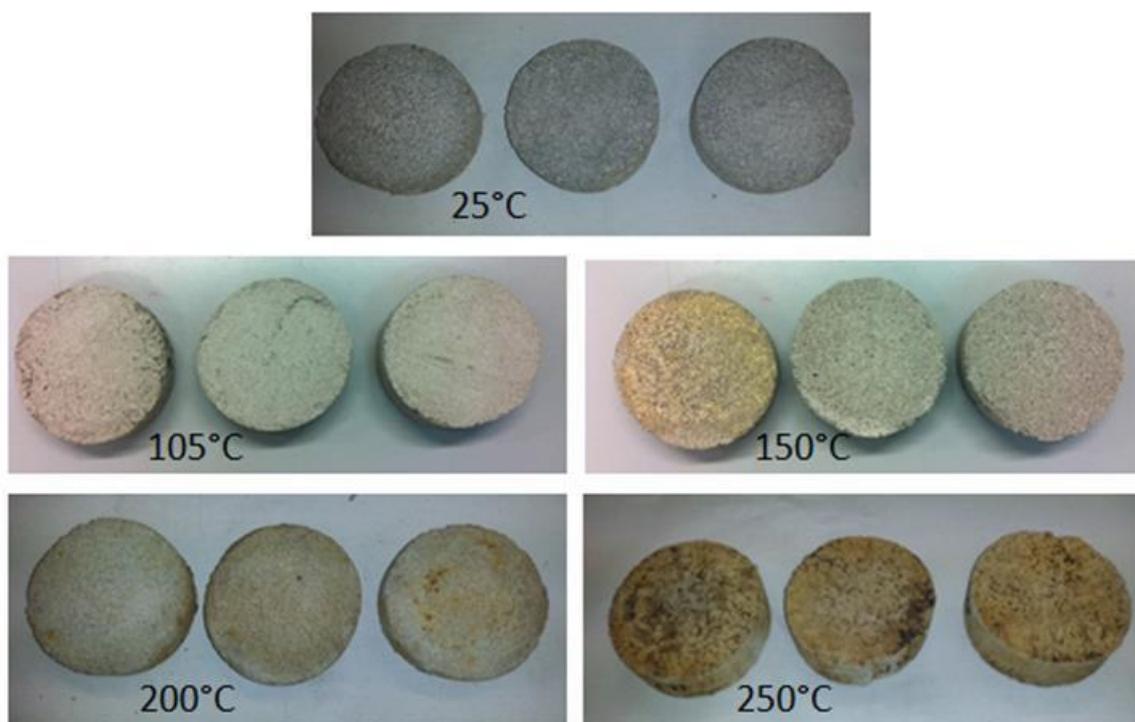


Figura 41- Provini di malta+Pural estratti alla fine della rispettiva temperatura massima.

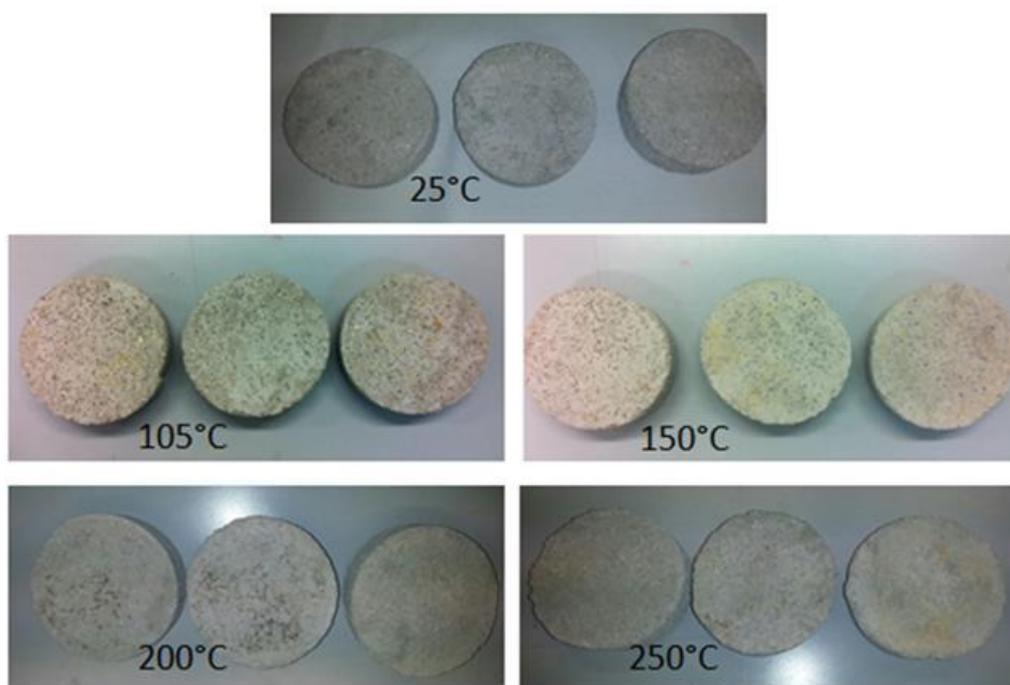


Figura 42- Provini di malta+sali/diatomite estratti alla fine della rispettiva temperatura massima.

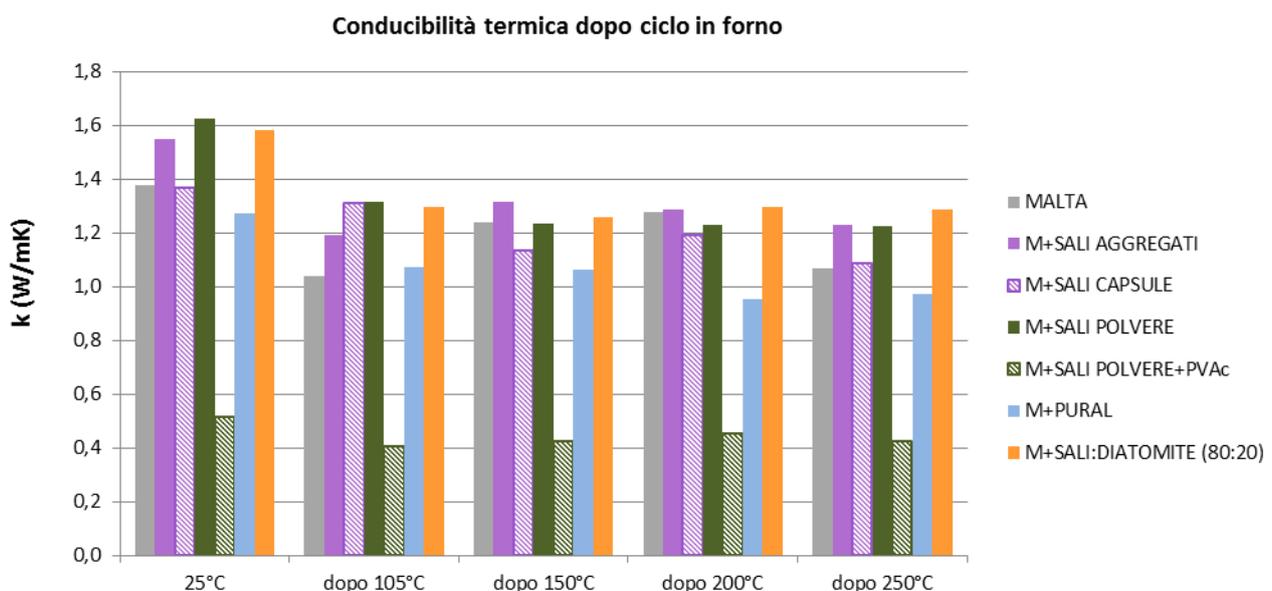
### 2.2.5.1 Misura della conducibilità e diffusività termica dopo il ciclaggio

I campioni sottoposti alle varie temperature ed estratti dal forno, una volta raffreddati sono stati sottoposti a test di conducibilità e diffusività termica per valutare l'effetto del ciclo termico fino alla singola temperatura finale (105°C-150°C-200°C-250°C) su tali proprietà. I risultati delle prove sono riportati in Tabella 23 e Tabella 24 mentre la [Figura 43](#) e la [Figura 44](#) ne mostra più chiaramente l'andamento. Come si può notare la conducibilità termica delle malte cementizie (additivate e non) diminuisce all'aumentare della temperatura ma la malta a cui è stata aggiunto il 2% di sali/diatomite (in rapporto 80/20) è quella che mantiene maggiormente le caratteristiche iniziali di conducibilità. È anche la miscela cementizia con più alto valore di conducibilità anche dopo 250°C.

**Tabella 23 – Conducibilità termica dopo il ciclaggio termico.**

mescole	$\lambda$ (W/mK)				
	25°C	105°C	150°C	200°C	250°C
M (Malta base)	1,38	1,04	1,24	1,28	1,07
M+SALI AGGREGATI	1,55	1,19	1,31	1,29	1,23
M+SALI CAPSULE	1,37	1,31	1,13	1,19	1,09
M+SALI POLVERE	1,63	1,31	1,24	1,23	1,23
M+SALI POLVERE+PVAc	0,51	0,41	0,43	0,46	0,43
M+PURAL	1,27	1,07	1,06	0,95	0,97
M+SALI:DIATOMITE (80:20)	1,58	1,30	1,26	1,30	1,29

Sia per la conducibilità che per la diffusività i valori diminuiscono maggiormente dopo i 105°C. Per le altre temperature i valori sono sostanzialmente costanti. Per quanto riguarda la diffusività i valori più elevati sono sempre dovuti all'aggiunta del 2% di sali in polvere o di sali con diatomite o sali in capsule.



**Figura 43- Conducibilità termica dopo il ciclo termico.**

Tabella 24 – Diffusività termica dopo il ciclaggio termico.

mescole	$\alpha$ ( $10^{-6}m^2/s$ )				
	25°C	105°C	150°C	200°C	250°C
M (Malta base)	0,94	0,82	0,82	0,79	0,79
M+SALI AGGREGATI	0,99	0,81	0,79	0,81	0,80
M+SALI CAPSULE	0,92	0,77	0,77	0,75	0,74
M+SALI POLVERE	1,07	0,81	0,82	0,79	0,80
M+SALI POLVERE+PVAc	0,52	----	----	0,39	----
M+PURAL	0,88	0,73	0,74	0,68	0,66
M+SALI:DIATOMITE (80:20)	1,01	0,79	0,84	0,80	0,82

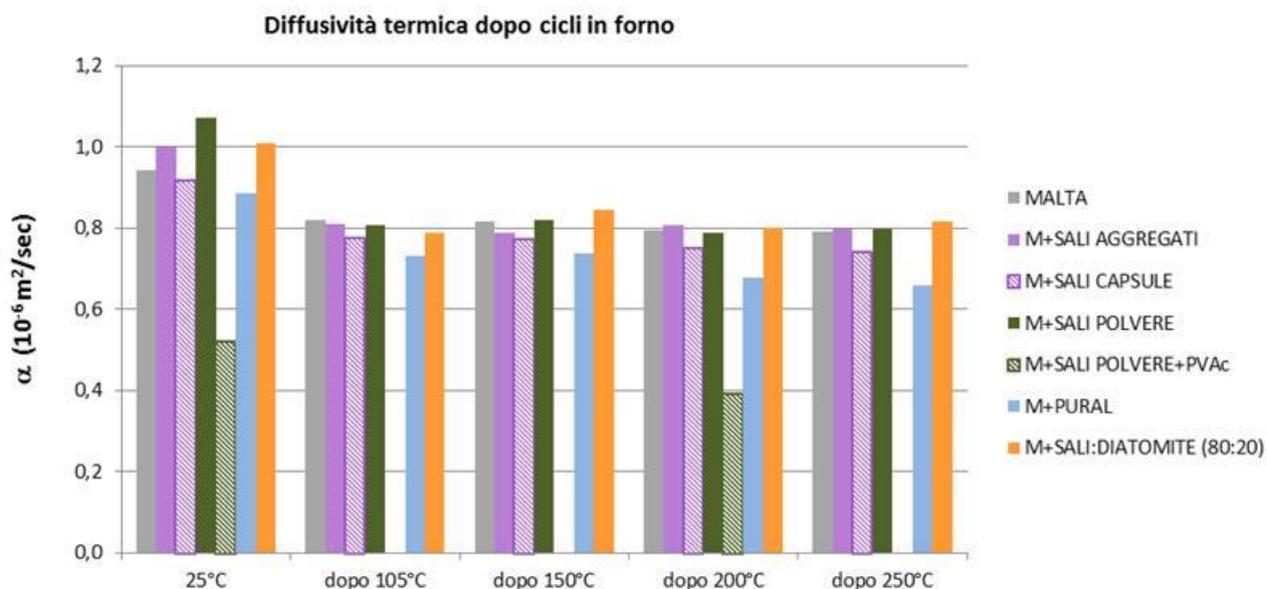
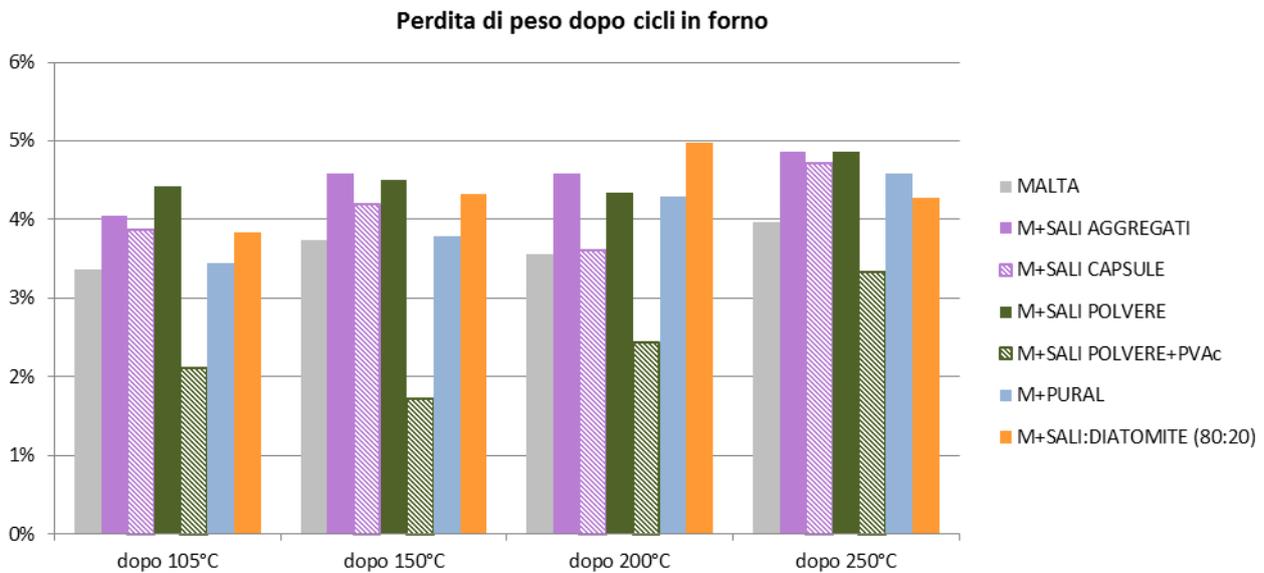


Figura 44- Diffusività termica dopo il ciclo termico.

### 2.2.5.2 Misura del peso dei campioni dopo il ciclaggio

I campioni estratti dopo la fine del proprio ciclo termico (dopo 105°C i primi tre campioni, dopo 150°C altri tre campioni, dopo 200 e 250°C) sono stati ripesati per valutarne la perdita di peso percentuale. I risultati sono riportati in Figura 45 dove si vede chiaramente che la perdita di peso in generale aumenta con l'aumentare della temperatura ma la perdita di peso più evidente si ha tra la temperatura ambiente e i 105°C. I campioni di malte cementizie che hanno subito il ciclo termico infatti subiscono dapprima una disidratazione (a 105°C) che comporta una diminuzione di peso dovuta all'acqua libera che evapora. La perdita di peso che si ha a più alte temperature è dovuta all'acqua legata ancora presente nelle malte. Tra tutte le miscele prodotte, quella con malta e sali in polvere sembra risentire di più del ciclaggio termico in termini di peso. Probabilmente ciò è dovuto alla presenza di umidità assorbita dai sali che sono notoriamente molto igroscopici.



**Figura 45- Perdita di peso dopo il ciclaggio termico.**

### 2.2.6 Analisi dei risultati

Lo maggiore resistenza a flessione si ha per la malta con sali/diatomite con un incremento di circa l'80% mentre si può notare che l'aggiunta di PVAc ai sali in polvere sembra indebolire la malta rendendola troppo "plastica" facendone diminuire la resistenza di circa il 22%.

Per le malte con sali in polvere e con capsule di sali (con e senza PVAc) la resistenza a compressione diminuisce. In particolare la diminuzione di resistenza meccanica delle malte con capsule di PCM può essere attribuita al fatto che il volume delle capsule è considerato come un vuoto ossia una mancanza di inerte nell'impasto. Anche in questo caso si riscontra un peggioramento della resistenza a compressione per le malte con aggiunta di sali in polvere e PVAc (-60,4%) e un incremento del 30% con sali e diatomite.

Le miscele cementizie che hanno mostrato la più alta conducibilità termica (pari a circa 1.6 W/mK) sono quelle con i sali in polvere e con i sali miscelati a diatomite con un incremento massimo del 18% con i sali in polvere.

Per quanto riguarda la diffusività i risultati migliori sono stati ottenuti con l'aggiunta di sali in polvere che portano ad un incremento del 14%. Buoni risultati sono stati raggiunti anche con sali e diatomite e con sali in capsule. I sali in polvere miscelati con il PVAc hanno invece un effetto deleterio sulla diffusività termica.

Per quanto riguarda il ciclaggio termico, alla fine di ogni ciclo i provini sono stati osservati e si è notato che in nessun caso c'è stata una fuoriuscita del componente aggiunto (i sali nelle varie forme in cui sono stati inseriti o idrotalcite). la conducibilità termica delle malte cementizie (additate e non) diminuisce all'aumentare della temperatura ma la malta a cui è stata aggiunto il 2% di sali/diatomite è quella con più alto valore di conducibilità anche dopo 250°C.

In generale, sia la conducibilità che la diffusività diminuiscono maggiormente dopo i 105°C. Per le altre temperature i valori sono sostanzialmente costanti. Per quanto riguarda la diffusività i valori più elevati sono sempre dovuti all'aggiunta del 2% di sali in polvere o di sali con diatomite o sali in capsule.

Al termine del ciclaggio termico si rileva una perdita di peso che in generale aumenta con l'aumentare della temperatura ma la perdita più evidente si ha tra la temperatura ambiente e i 105°C. I campioni di malte cementizie che hanno subito il ciclo termico infatti subiscono dapprima una disidratazione (a 105°C) che comporta una diminuzione di peso dovuta all'acqua libera che evapora. Successivamente perdono l'acqua legata ancora presente nelle malte. Tra tutte le miscele prodotte, quella con malta e sali in polvere sembra risentire di più del ciclaggio termico in termini di peso. Probabilmente ciò è dovuto alla presenza di umidità assorbita dai sali che sono notoriamente molto igroscopici.

### 3 Conclusioni

Scopo del presente lavoro era quello di sviluppare e caratterizzare nuovi mezzi di accumulo termico a cambiamento di fase (PCM) a media temperatura (200-250°C) cui sia stata addizionata una opportuna quantità di nanoparticelle. Questi dovevano essere in grado di evidenziare delle proprietà termiche maggiorate sia in termini di capacità termica, che di diffusività termica. Un secondo obiettivo era di sviluppare e caratterizzare un cemento con capsule di PCM da utilizzare come mezzo di accumulo termico.

Nella prima parte del lavoro è stato quindi utilizzato un PCM base costituito da sale  $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$  ( $T_m=220^\circ\text{C}$ ) a cui sono stati introdotti nanotubi di carbonio (CNT) e di nanoplacchette di grafene (GNP) in quantità pari a 0.2%, 0.5%, 1.0% in peso. E' stato inoltre tentato di migliorare la dispersione delle nanoparticelle per mezzo dell'aggiunta di un disperdente (SLS). I nanoPCM sono stati prodotti in soluzione acquosa con l'utilizzo di un agitatore meccanico.

I valori medi del calore specifico dei nanoPCM con nanotubi diminuiscono quasi tutti allo stato liquido mentre aumentano tutti allo stato solido. L'unico nanoPCM per il quale è stato riscontrato un miglioramento di capacità termica sia allo stato solido che liquido è stato quello costituito dall'1.0% di CNT con un incremento del 12.5% e 17.3% rispettivamente.

Il massimo calore specifico in fase solida (67,2 %) invece è stato ottenuto con l'1.0% di CNT con 1.0% di SLS. Solo il nanofluido costituito da sali con l'aggiunta dello 0,2% di CNTs (senza disperdente) ha mostrato un aumento sia della conducibilità che della diffusività termica.

Per i nanoPCM prodotti con nanoplacchette di grafene il migliore nanoPCM è risultato quello con lo 0,5% di GNP per il quale l'incremento di calore specifico è stato del 54,6% in fase solida e 6,7 % in fase liquida, mentre la conducibilità e la diffusività sono risultate inferiori rispetto al PCM di base probabilmente a causa della percentuale di GNP aggiunta troppo bassa per notare qualche effetto.

Si può concludere quindi che questo lavoro ha portato a stabilire come miglior nanofluido quello costituito da sali con l'aggiunta dello 0,2% di CNTs (senza disperdente) per i quali è aumentata notevolmente la conducibilità termica (46.3%) e la diffusività termica (35.8%) e il calore specifico allo stato solido (8.6%), rispetto al sale base. Per questo motivo può essere considerata la percentuale ottimale di nanoparticelle.

La seconda parte del lavoro ha riguardato lo sviluppo di malte cementizie innovative ottenute miscelando una malta base con diversi tipi di materiali (principalmente PCM, incapsulati e non) con lo scopo di incrementarne la conducibilità termica ed essere utilizzati come materiali di accumulo termico a calore sensibile (le malte) e latente (dovuto alla presenza di PCM). Nel presente lavoro è stato considerato l'effetto della temperatura sulle caratteristiche termiche e meccaniche delle malte cementizie sviluppate. La malta base è costituita da cemento Portland di tipo 42.5, sabbia 0-4 mm e acqua. I materiali aggiunti alla malta base sono: PCM in polvere, PCM in polvere e PVAc, aggregati di PCM, PCM in capsule, PCM e diatomite. È stata tentata anche l'aggiunta di idrotalcite ma non ha portato a nessun miglioramento.

Le mescole sono state ottenute aggiungendo il 2% in peso di materiale calcolato rispetto alla somma di sabbia e cemento e tolto alla sabbia.

I risultati ottenuti hanno dimostrato che la maggiore resistenza a flessione si ha per la malta con sali/diatomite con un incremento di circa l'80% mentre si può notare che l'aggiunta di PVAc ai sali in polvere sembra indebolire la malta rendendola troppo "plastica".

Per le malte con sali in polvere e con capsule di sali (con e senza PVAc) la resistenza a compressione diminuisce probabilmente dovuta al fatto che il volume delle capsule è considerato come un vuoto ossia una mancanza di inerte nell'impasto. Anche in questo caso si riscontra un peggioramento della resistenza a compressione per le malte con aggiunta di sali in polvere e PVAc (-60,4%) e un incremento del 30% con sali e diatomite.

Le miscele cementizie che hanno mostrato la più alta conducibilità termica (pari a circa 1.6 W/mK) sono quelle con i sali in polvere e con i sali miscelati a diatomite con un incremento massimo del 18% con i sali in polvere. Anche per la diffusività i risultati migliori sono stati ottenuti con l'aggiunta di sali in polvere che portano ad un incremento del 14%. Buoni risultati sono stati raggiunti anche con sali e diatomite e con sali in capsule.

Per quanto riguarda il ciclaggio termico, è possibile affermare che non c'è stata nessuna fuoriuscita del componente aggiunto e che le proprietà termiche diminuiscono all'aumentare della temperatura ma la malta a cui è stata aggiunto il 2% di sali/diatomite è quella con più alto valore di conducibilità anche dopo 250°C. È stato inoltre possibile osservare che in generale, la maggior diminuzione delle caratteristiche termiche avviene subito dopo il mantenimento a 105°C. Per le altre temperature i valori sono sostanzialmente costanti. Per quanto riguarda la diffusività i valori più elevati sono sempre dovuti all'aggiunta del 2% di sali in polvere o di sali con diatomite o sali in capsule.

Anche dal punto di vista fisico si rileva una perdita di peso che in generale aumenta con l'aumentare della temperatura ma è più evidente subito dopo i 105°C a causa della disidratazione delle malte.

Concludendo, il lavoro svolto ha consentito di formulare un nuovo mezzo di accumulo basato su un sale fuso (materiale a cambiamento di fase) miscelato con nanotubi di carbonio. I nuovi nanoPCM mostrano, infatti, caratteristiche termofisiche superiori che possono condurre ad un aumento della densità di energia accumulata (riduzione dei volumi) e dell'efficienza di scambio termico (riduzione della superficie di scambio necessaria). Un fattore decisivo per ottenere degli incrementi ulteriormente apprezzabili è il miglioramento del protocollo di miscelazione che consenta una dispersione ottimale delle nanoparticelle con l'utilizzo dell'agitatore meccanico ma con diversi parametri di velocità e tempi.

Un altro aspetto, anch'esso fondamentale, da approfondire è la valutazione della stabilità (ossia il mantenimento delle caratteristiche) nel tempo del nanoPCM a seguito dei ripetuti cicli termici e cambiamenti di fase cui è soggetto che, in laboratorio, richiede dei tempi molto più lunghi di quelli avuti a nostra disposizione nel presente lavoro.

Il lavoro ha inoltre consentito di sviluppare mezzi di accumulo costituiti da malta cementizia e PCM aggiunto (anche in capsule) che forniscono alla malta maggiore conducibilità e diffusività termiche (alcuni anche al termine del ciclaggio termico a 250°C). Le capsule di PCM in particolare sembrano fornire soprattutto una maggiore conducibilità anche dopo i 250°C anche se la diffusività invece non viene aumentata. Da questo punto di vista sarà importante cercare di utilizzare un altro materiale come guscio esterno al posto del PVAc il quale ha un generale effetto negativo sulle prestazioni delle malte anche quando è aggiunto al PCM in polvere.

## 4 Riferimenti bibliografici

1. Agency IIE. Energy Technology Perspectives 2014. Paris: OECD/IEA; 2014.
2. Agency IIE. World Energy Outlook 2014. Paris: OECD/IEA; 2014.
3. Agency IIE. Technology Roadmap. Solar Heating and Cooling. Paris: OECD/IEA; 2012.
4. Technology Roadmap. Solar Heating and Cooling, IEA International Energy Agency, 2012
5. S. M. Hasnain, Review on sustainable thermal energy storage technologies. Part I: Heat Storage Materials and techniques, Energy Conversion Management Vol. 39, No. 11, pp. 1127-1138, 1998
6. Ulf Herrmann, David W. Kearney, Survey of Thermal Energy Storage for Parabolic Trough Power Plants, Journal of Solar Energy Engineering, MAY 2002, Vol. 124
7. Agency IIE. Technology Roadmap: Energy Storage. Paris: OECD/IEA; 2014.
8. Herrmann U, Kearney DW. Survey of thermal energy storage for parabolic trough power plants. Journal of Solar Energy Engineering-Transactions of the Asme 2002;124(2):145-52.
9. Gil A, Medrano M, Martorell I, Lazaro A, Dolado P, Zalba B, et al. State of the art on high temperature thermal energy storage for power generation. Part 1-Concepts, materials and modellization. Renewable & Sustainable Energy Reviews 2010;14(1):31-55.
10. Kuznik F, David D, Johannes K, Roux J-J. A review on phase change materials integrated in building walls. Renewable & Sustainable Energy Reviews 2011;15(1):379-91.
11. Cabeza LF, Castell A, Barreneche C, de Gracia A, Fernandez AI. Materials used as PCM in thermal energy storage in buildings: A review. Renewable & Sustainable Energy Reviews 2011;15(3):1675-95.
12. 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
13. Zalba B, Mari'n JM, Cabeza LF, Mehling H. Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications. Appl Therm Eng 2003;23:251–83.
14. Do Couto Aktay KS, Tammé R, Müller-Steinhagen H. Thermal conductivity of high-temperature multicomponent materials with phase change. Int J Thermophys 2008;29:678–92.
15. Sharma SD, Sagara K. Latent heat storage materials and systems: A review. International Journal of Green Energy 2005;2(1):1-56.
16. Kenisarin MM. Thermophysical properties of some organic phase change materials for latent heat storage. A review. Solar Energy 2014;107:553-75.
17. Pielichowska K, Pielichowski K. Phase change materials for thermal energy storage. Progress in Materials Science 2014;65:67-123.
18. Sari A, Alkan C. Preparation and Thermal Energy Storage Properties of Poly(n-butyl methacrylate)/Fatty Acids Composites as Form-Stable Phase Change Materials. Polymer Composites 2012;33(1):92-8.
19. Tammé R, Bauer T, Buschle J, Laing D, Müller-Steinhagen H, Steinmann W-D. Latent heat storage above 120 degrees C for applications in the industrial process heat sector and solar power generation. International Journal of Energy Research 2008;32(3):264-71.
20. Manila Chieruzzi, José Maria Kenny, Adio Miliozzi, Università di Perugia—Report RdS/2013/081 – “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”

21. Manila Chieruzzi, Gian Filippo Cerritelli, Adio Miliozzi, José M. Kenny "Effect of nanoparticles on heat capacity of nanofluids based on molten salts as PCM for thermal energy storage", *Nanoscale Research Letters*, 2013;8:448 DOI 10.1186/1556-276X-8-448
22. Manila Chieruzzi, José Maria 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"
23. Araki N, Matsuura M, Makino A, Hirata T, Kato Y: Measurement of thermophysical properties of molten salts: mixtures of alkaline carbonate salts. *Int J Thermophys* 1988, 9:1071–1080
24. Xie H, Wang J, Xi T, Liu Y, Ai F, Wu Q: Thermal conductivity enhancement of suspensions containing nanosized alumina particles. *J Appl Phys* 2002,91(7):4568–4572
25. R. Saidur, K.Y. Leong, H.A. Mohammad: A review on applications and challenges of nanofluids, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15 (2011): 1646–1668
26. Sá, Ana Vaz, et al.: Thermal enhancement of plastering mortars with phase change materials: experimental and numerical approach. *Energy and Buildings*, 49 (2012): 16-27.
27. Zhang, Dong, Li, Z., Zhou, J. and Wu, K. Development of thermal energy storage concrete. *Cement and Concrete Research* 34.6 (2004): 927-934.
28. Fan, L. W., Fang, X., Wang, X., Zeng, Y., Xiao, Y. Q. et al. Effects of various carbon nanofillers on the thermal conductivity and energy storage properties of paraffin-based nanocomposite phase change materials. *Applied Energy*, 2013, (110): 163-172.
29. Che, Jianwei, Tahir Cagin, and William A. Goddard III. "Thermal conductivity of carbon nanotubes." *Nanotechnology* 11.2 (2000): 65.
30. Yazdani, Bahareh, et al., Graphene and carbon nanotube (GNT)-reinforced alumina nanocomposites. *Journal of the European Ceramic Society* 35.1 (2015): 179-186.
31. Matteo Fasano, Masoud Bozorg Bigdeli, Mohammad Rasool Vaziri Sereshk, Eliodoro Chiavazzo, Pietro Asinari, Thermal transmittance of carbon nanotube networks: Guidelines for novel thermal storage systems and polymeric material of thermal interest. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, (41): 1028–1036
32. Zeng JL, Liu YY, Cao ZX, Zhang J, Zhang ZH, Sun LX, et al. Thermal conductivity enhancement of MWNTs on the PANI/tetradecanol form-stable PCM. *J Therm Anal Calorim* 2008;91:443–6.
33. Wang J, Xie H, Xin Z. Thermal properties of heat storage composites containing multiwalled carbon nanotubes. *J Appl Phys* 2008;104. 113537–113537–5.
34. Zeng JL, Cao Z, Yang DW, Xu F, Sun LX, Zhang XF, et al. Effects of MWNTs on phase change enthalpy and thermal conductivity of a solid–liquid organic PCM. *J Therm Anal Calorim* 2009;95:507–12.
35. Wang J, Xie H, Xin Z, Li Y, Chen L. Enhancing thermal conductivity of palmitic acid base phase change materials with carbon nanotubes as fillers. *Sol Energy* 2010;84:339–44.
36. Kumaresan V, Velraj R, Das SK. The effect of carbon nanotubes in enhancing the thermal transport properties of PCM during solidification. *Heat Mass Transfer* 2012;48:1345–55.
37. Liu, Min-Sheng, et al. Enhancement of thermal conductivity with carbon nanotube for nanofluids. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 2005; 32(9), 1202-1210.
38. Teng T-P, Cheng C-M, Cheng C-P. Performance assessment of heat storage by phase change materials containing MWCNTs and graphite. *Appl Therm Eng* 2013;50:637–44.

39. Bauer, T., Tamme, R., Christ, M., & Öttinger, O. PCM-graphite composites for high temperature thermal energy storage. Proc. of ECOSTOCK, 10th International Conference on Thermal Energy Storage, Stockton, USA. 2006.
40. Kim S, Drzal LT. High latent heat storage and high conductive phase change materials using exfoliated graphite nanoplatelets. *Sol Energy Mater Sol Cells* 2009;93:136–42.
41. Yavari F, Fard HR, Pashayi K, Rafiee MA, Zamiri A, Yu Z, et al. Enhanced thermal conductivity in a nanostructured phase change composite due to low concentration graphene additives. *J Phys Chem C* 2011;15:8753–8.
42. Xiang JL, Drzal LT. Investigation of exfoliated graphite nanoplatelets (xGNP) in improving thermal conductivity of paraffin wax-based phase change material. *Sol Energy Mater Sol Cells* 2011;95:1811–8.
43. Shi J-N, Ger M-D, Liu Y-M, Fan Y-C, Wen N-T, Lin C-K, et al. Improving the thermal conductivity and shape-stabilization of phase change materials using nanographite additives. *Carbon* 2013;51:365–72.
44. [www.graphistrength.com](http://www.graphistrength.com)
45. [www.arkema.com](http://www.arkema.com)
46. [www.cheaptubes.com](http://www.cheaptubes.com)
47. D. Laing, D. Lehmann, M. Fiss, C. Bahl, Test Results of Concrete Thermal Energy Storage for Parabolic Trough Power Plants, *Journal of Solar Energy Engineering*. (131), 2009
48. Hunger, M., Entrop, A. G., Mandilaras, I., Brouwers, H. J. H., & Founti, M. (2009). The behavior of self-compacting concrete containing micro-encapsulated phase change materials. *Cement and Concrete Composites*, 31(10), 731-743.
49. Li, M., Kao, H., Wu, Z., & Tan, J. (2011). Study on preparation and thermal property of binary fatty acid and the binary fatty acids/diatomite composite phase change materials. *Applied Energy*, 88(5), 1606-1612.
50. Yue Qin, Guanghui Leng, Xiang Yu, Hui Cao, Geng Qiao, Yunfeng Dai, Yelong Zhang, Yulong Ding, Sodium sulfate–diatomite composite materials for high temperature thermal energy storage, *Powder Technology*, Volume 282, September 2015, 37-42
51. XU, Biwan; LI, Zongjin. Paraffin/diatomite composite phase change material incorporated cement-based composite for thermal energy storage. *Applied Energy*, 2013, 105: 229-237
52. [www.sasolitaly.it](http://www.sasolitaly.it)
53. UNI EN 1015-11 Determinazione della resistenza a flessione e compressione della malta indurita
54. G. Mazzucco, G. Xotta, V. Salomoni, C. Majorana, Università di Padova-Report RdS/PAR2013/229 –“Tecniche di modellazione di moduli di accumulo contenenti micro capsule di PCM”
55. Felicetti R., Gambarova P.G., Effect of high temperature on the residual compressive strength of high-strength siliceous concretes, *ACI Materials Journal*, 95 (4), 1998

## 5 Abbreviazioni ed acronimi

<b>CSP</b>	Potenza solare concentrata (Concentrating Solar Power)
<b>LCOE</b>	Costo livellato dell'energia (Levelized Cost Of Energy)
<b>LHTES</b>	Accumulo energia termica a calore latente (Latent Heat Thermal Energy Storage)
<b>TES</b>	Accumulo energia termica (Thermal Energy Storage)
<b>PCM</b>	Materiali a cambiamento di fase (Phase Change Materials)
<b>nanoPCM</b>	Materiali a cambiamento di fase (Phase Change Materials) nanocaricati
<b>CNT</b>	Carbon nanotubes
<b>GNP</b>	Grafenenanoplatelets (nanoplacchette di grafene)

**Lista Figure**

Figura 1 Nanotubi di carbonio del tipo MWCNTs: struttura (a) e immagine al SEM (b).	7
Figura 2- Struttura (a) e immagine SEM (b) delle nanoplacchette di grafene (GNP).	8
Figura 3- Agitatore meccanico e asta a palette.	10
Figura 4 - Miscele con diverse concentrazioni di CNT: a) 0,1% b) 0,2% c) 0,5% d) 1,0%.	10
Figura 5 - Miscele con diverse concentrazioni di CNT e SLS: a) 0,2% b) 0,5% c) 1,0%.	10
Figura 6 - Miscele con diverse concentrazioni di GNP: a) 0,2% b) 0,5%, c) 1,0%.	11
Figura 7 - Calore specifico in funzione della temperatura (in fase solida e in fase liquida) per tutti i nanoPCM con CNT.	13
Figura 8 Calore specifico in funzione della temperatura (in fase solida e in fase liquida) per i nanoPCM con CNT:SLS.	13
Figura 9 Calore specifico in funzione della temperatura (in fase solida e in fase liquida) per i nanoPCM prodotti con GNP.	14
Figura 10 - Conduttimetro utilizzato e provino.	16
Figura 11 - Conducibilità termica dei nanoPCM con CNT (con e senza SLS).	17
Figura 12 - Conducibilità termica dei nanoPCM con GNP.	18
Figura 13- immagini SEM della dispersione di nanoparticelle di Fe in NaNO <sub>3</sub> -KNO <sub>3</sub> : S+1,0Fe: a) 5000x, b) 25000x.	20
Figura 14- immagini SEM della dispersione di CNTs in NaNO <sub>3</sub> -KNO <sub>3</sub> : S+0,2CNT: a) 5000x, b) 25000x; S+0,5CNT: c) 5000x, d) 25000x; S+1,0CNT: e) 5000x, f) 25000x.	20
Figura 15- immagini SEM della dispersione di CNTs con SLS in NaNO <sub>3</sub> -KNO <sub>3</sub> : S+0,2CNT+0,2SLS: a) 5000x, b) 25000x; S+0,5CNT+0,5SLS: c) 5000x, d) 25000x; S+1,0CNT+0,1SLS: e) 5000x, f) 25000x.	21
Figura 16- Miscela acqua e PVAc/sali.	24
Figura 17- Aggregati di sali.	24
Figura 18- Capsule di sali/PVAc.	25
Figura 19- Diatomite.	26
Figura 20- Sali/Diatomite: a) rapporto 20/80; b) rapporto 50/50; c) rapporto 80/20.	26
Figura 21- Sali/Diatomite in rapporto 80/20 miscelati in forno.	26
Figura 22- Immagini SEM di: a) diatomite; b) Sali/Diatomite in rapporto 80/20.	26
Figura 23- Curve DSC del PCM (miscela di sali) e dei composti sali/ diatomite.	27
Figura 24- Caratteristiche dell'idrotalcite (PURAL).	28
Figura 25- Stampi per campioni a flessione.	29
Figura 26- Provino sottoposto a flessione.	30

Figura 27- Sezioni di malta+sali in capsule (a) e di malta+sali aggregati (b) dopo rottura per flessione.	___	31
Figura 28- Resistenza a flessione dopo 28 giorni di tutte le malte ottenute.	_____	31
Figura 29- Provino sottoposto a compressione.	_____	32
Figura 30- Resistenza a compressione dopo 28 giorni di tutte le malte ottenute.	_____	33
Figura 31- Provini per la conducibilità e diffusività termiche: malta+ sali/diatomite (a) e di malta+sali in capsule (b).	_____	34
Figura 32- Conducibilità termica delle malte a 28 giorni.	_____	35
Figura 33- Diffusività termica delle malte a 28 giorni.	_____	35
Figura 34- Contenitori con i campioni per ciclaggio termico a) chiusi da rete metallica b).	_____	37
Figura 35- Profilo di temperatura seguito durante il ciclo termico.	_____	36
Figura 36- Provini di malta estratti alla fine della rispettiva temperatura massima.	_____	37
Figura 37- Provini di malta+sali aggregati estratti alla fine della rispettiva temperatura massima.	_____	38
Figura 38- Provini di malta+sali capsule estratti alla fine della rispettiva temperatura massima.	_____	38
Figura 39- Provini di malta+sali polvere estratti alla fine della rispettiva temperatura massima.	_____	39
Figura 40- Provini di malta+sali polvere+PVAc estratti alla fine della rispettiva temperatura massima.	___	39
Figura 41- Provini di malta+Pural estratti alla fine della rispettiva temperatura massima.	_____	40
Figura 42- Provini di malta+sali/diatomite estratti alla fine della rispettiva temperatura massima.	_____	40
Figura 43- Conducibilità termica dopo il ciclo termico.	_____	41
Figura 44- Diffusività termica dopo il ciclo termico.	_____	42
Figura 45- Perdita di peso dopo il ciclaggio termico.	_____	43

**Lista Tabelle**

Tabella 1 – Caratteristiche dei materiali utilizzati per il nanoPCM. _____	6
Tabella 2 – NanoPCM prodotti. _____	9
Tabella 3 – Calore specifico, calore di fusione e temperature di fusione per il sale base. _____	12
Tabella 4 – Calori specifici dei nanoPCM prodotti confrontati con il PCM base. _____	12
Tabella 5 – Calori specifici dei nanoPCM prodotti confrontati con il PCM base. _____	13
Tabella 6 – Calori specifici dei nanoPCM prodotti con GNP. _____	14
Tabella 7 – Calore di fusione, T onset e T di fusione dei nanoPCM prodotti. _____	15
Tabella 8 – Calore di fusione, T onset e T di fusione dei nanoPCM prodotti _____	15
Tabella 9 – Calore di fusione, T onset e T di fusione dei nanoPCM prodotti. _____	15
Tabella 10 – Conducibilità termica del PCM base e dei nanoPCM con i CNTs. _____	17
Tabella 11 – Conducibilità termica del PCM base e dei nanoPCM con GNP. _____	18
Tabella 12 – Diffusività termica del PCM base e dei nanoPCM con CNTs. _____	19
Tabella 13 – Diffusività termica del PCM base e dei nanoPCM con GNP. _____	19
Tabella 14 – Calore di fusione, T onset e T di fusione dei composti sali/diatomite. _____	27
Tabella 15 – Mix design per 1 m <sup>3</sup> di malta base e mescole prodotte. _____	28
Tabella 16 – Tipi di mescole cementizie prodotte. _____	29
Tabella 17 – Masse utilizzate per produrre 3 travetti a flessione. _____	30
Tabella 18 – Risultati delle prove a flessione. _____	31
Tabella 19 – Risultati delle prove a compressione. _____	32
Tabella 20 – Masse utilizzate per produrre 15 dischi per la conducibilità. _____	34
Tabella 21 – Conducibilità e diffusività termica a 7 giorni. _____	34
Tabella 22 – Conducibilità e diffusività termica a 28 giorni. _____	35
Tabella 23 – Conducibilità termica dopo il ciclaggio termico. _____	41
Tabella 24 – Diffusività termica dopo il ciclaggio termico. _____	42

## Curriculum scientifico del gruppo di lavoro di Scienza e Tecnologia dei Materiali presso l'Università di Perugia



### **Prof. Josè Maria Kenny**

Il Prof. J. M. Kenny, nato nel 1953 a Buenos Aires (Argentina), è Professore ordinario del raggruppamento ING-IND/22 Scienza e Tecnologia dei materiali dal 2001 e titolare della cattedra di "Scienza e Tecnologia dei Materiali" dal 1992. Il Prof. Kenny ha svolto attività di ricerca e docenza presso diverse università italiane e straniere: Università di Napoli Federico II (1984-1991), Università del Connecticut (1989), Università di Washington (1990), Washington University of Saint Louis (1991). Egli è autore di più di 200 lavori nelle aree di processi di lavorazione, produzione e caratterizzazione di materiali polimerici, compositi e nanocompositi, per applicazioni nei settori aerospaziale, automobilistico, del packaging, biomedico, optoelettronico e della modellazione matematica di processi reattivi, interfaccia e trattamenti di superficie.

**Attività e Incarichi Principali** - Presidente del Centro Europeo per I Polimeri Nanostrutturati (ECNP) sviluppato nell'ambito della Rete Europea d'Eccellenza NANOFUN-POLY; Responsabile del Laboratorio di Scienza e Tecnologia dei Materiali del Dipartimento di Ingegneria Civile e Ambientale della Sede di Terni dell'Università degli Studi di Perugia; Coordinatore del Dottorato di Ricerca Internazionale in Nanotecnologie dei Materiali, Università di Perugia; Direttore del Master Europeo in Nanotecnologie dei Materiali Polimerici presso la Sede di Terni dell'Università degli Studi di Perugia; Coordinatore del Centro di Riferimento NIPLAB-INSTM sui Materiali Polimerici Nanostrutturati (Terni-Alessandria- Genova-Trento-Brescia-Modena); Vice-Presidente del SAMPE-ITALIA; Membro del Consiglio di Amministrazione dell'Istituto di Ricerca e Formazione sui Materiali Speciali di Terni (ISRIM); Membro dell'Istituto Nazionale di Scienza e Tecnologia dei Materiali (INSTM); Coordinatore della Rete di Eccellenza Europea NANOFUN-POLY: "Nanostructured and Functional Polymer-Based Materials and Nanocomposites" organizzata in collaborazione con 25 università e centri di ricerca europei; Membro delle Commissioni di valutazione di progetti di ricerca per l'European Science Foundation, Argentina, Israele, Svezia.

**Partecipazione a Progetti Italiani e Stranieri** - Partecipazione a numerosi progetti italiani ed europei del V, VI e VII programma quadro, come coordinatore e partner quali: Ecofina, Pronacom, Nanofire, Nanobiocom, Innofoot, Multihybrids, Nanofun-Poly, POCO e COMPANOCOMP.



### **Prof. Luigi Torre**

Il Prof. Torre si laurea in Ingegneria Chimica nel 1989 presso l'Università degli Studi di Napoli. Nel 1990 viene accettato come "graduate student" presso l'Università di Washington (Seattle) USA dove nel 1994 ottiene il Ph.D in Chemical Engineering, discutendo una tesi dal titolo "Degradative Processes in Polymer Composites". È stato "Associate Scientific" presso il CERN (Centro Europeo per la Ricerca Nucleare) di Ginevra nel periodo Ottobre Dicembre 1995, dove ha collaborato alla realizzazione di una struttura in composito per l'apparecchiatura LHC. Il Prof. Torre ha collaborato con il dipartimento di Ingegneria dei Materiali e della Produzione dell'Università di Napoli, fino al 1996. Nel 1996 ha iniziato la sua collaborazione con l'Istituto per le Tecnologie Chimiche dell'Università di Perugia presso il corso di Laurea in Ingegneria dei Materiali nella sede di Terni. Nel maggio del 1997 diventa ricercatore per il settore scientifico disciplinare ING-IND/22 nella Facoltà di Ingegneria dell'Università di Perugia, nel settembre del 2000 ottiene la conferma in ruolo. Nel 2004 consegue l'idoneità a Professore Associato nel settore scientifico disciplinare ING-IND/22. Da Gennaio 2009 è Professore Associato di Tecnologia dei Polimeri presso l'Università di Perugia. Il Prof. Torre è stato membro di diverse valutazioni comparative per posti di ricercatore del suo settore scientifico disciplinare, inoltre è stato membro esterno di commissioni di Dottorato presso l'Università di Napoli e l'Università di Lecce.

Il Prof. Torre è stato dal 2008 al 2009 presidente Europeo della Society for Advancement of Material and Process Engineering SAMPE, inoltre dal 2009 al 2011 è stato membro eletto del consiglio direttivo dell'AIM (associazione Italiana Macromolecole. Nel 2012 a Baltimora ha ricevuto il riconoscimento di "Fellow of SAMPE society".



**Dr. Manila Chieruzzi**

La Dr.ssa Manila Chieruzzi è ricercatrice post-doc presso l'Università degli Studi di Perugia. E' stata ricercatrice post-doc presso l'ECNP (European Center of Nanostructured Polymers) lavorando per il progetto europeo POCO (Carbon Nanotube Confinement Strategies to Develop Novel Polymer Matrix Composites) del 7° programma quadro. Laureata in ingegneria dei materiali all'Università di Perugia nel 2001, ha conseguito il Dottorato di Ricerca in Ingegneria Industriale presso l'Università di Perugia nel 2004, lavorando sulla progettazione, lo sviluppo e la caratterizzazione di pannelli sandwich riflettenti per concentratori solari. Ha lavorato con resine termoindurenti, materiali compositi e nanocompositi. Esperta in modellazione agli elementi finiti del comportamento termico e meccanico delle strutture. Il suo lavoro è stato prevalentemente svolto in collaborazione con ENEA nel "Progetto Solare Termodinamico". E' membro del gruppo di ricerca di Scienza e Tecnologia dei Materiali presso l'Università di Perugia dal 2001. La sua ricerca attuale si concentra su polimeri, caratterizzazione e sviluppo di compositi e nanocompositi e la simulazione ad elementi finiti. E' stata correlatrice di 10 tesi di laurea, tutor di 5 tesi di laurea e correlatrice di una tesi di dottorato. Ha partecipato a diversi progetti nazionali ed europei (ultimo il progetto COMPANOCOMP).