

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria dei Materiali**

Tesi di Laurea Magistrale

Materiali compositi per lo stoccaggio termochimico di calore a base di grafite naturale espansa e bromuro di stronzio idrato



Relatore

Prof. Alberto Fina

Correlatore

Prof. Guido Saracco

Candidato

Francesco Cantamessa

Marzo 2018

Indice

1. Obiettivi della tesi	1
2. Introduzione	3
2.1 Stoccaggio di calore e sue classificazioni	3
2.2 Metodologie per lo stoccaggio di calore	4
2.3 Stoccaggio termochimico: i materiali	6
2.4 L'integrazione dei sali idrati in materiali compositi	7
2.5 Limitazioni dello stato dell'arte	9
2.6 Esempi applicativi	10
3. Materiali	13
3.1 Sale idrato	13
3.2 Grafite naturale espansa	14
3.3 Polimeri	14
3.3.1 Polielettroliti	14
3.3.2 Nano-fibre di cellulosa	15
3.3.3 PVA	15
4. Metodi	17
4.1 Evaporazione dell'acqua	17
4.2 Liofilizzazione	18
5. Caratterizzazione	21
5.1 DSC (Calorimetria differenziale a scansione)	21
5.2 SEM (Microscopia elettronica a scansione)	22
5.3 FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscopy)	22
5.4 Acquisizione della curva di idratazione	23
5.5 Ciclaggio	26
6. Risultati	27
6.1 Sale tal quale	27
6.1.1 DSC	27
6.1.2 Analisi morfologica	28
6.1.3 Curva di idratazione	28
6.1.4 Cicli di idratazione a 23°C e 50 U.R.	29
6.1.4.1 DSC	30
6.1.4.2 Analisi morfologica	31
6.1.4.3 Curva di idratazione	32
6.2 Compositi sale/grafite	33

6.2.1 DSC	34
6.2.2 Analisi morfologica	35
6.2.3 Curva di idratazione	36
6.2.4 Cicli di idratazione a 23°C e 50 U.R.	38
6.2.4.1 DSC	40
6.2.4.2 Analisi morfologica	40
6.2.4.3 Curva di idratazione	41
6.3 Compositi sale/grafite/legante per evaporazione dell'acqua	42
6.3.1 DSC	43
6.3.2 Analisi morfologica	45
6.3.3 Curva di idratazione	48
6.4 Compositi sale/grafite/legante per liofilizzazione	50
6.4.1 DSC congelamento	53
6.4.2 DSC	54
6.4.2.1 Prima generazione di compositi liofilizzati	54
6.4.2.2 Seconda generazione di compositi liofilizzati	55
6.4.3 Analisi morfologica	58
6.4.3.1 Prima generazione di compositi liofilizzati	58
6.4.3.2 Seconda generazione di compositi liofilizzati	61
6.4.4 Curva di idratazione	66
6.4.4.1 Prima generazione di compositi liofilizzati	66
6.4.4.2 Seconda generazione di compositi liofilizzati	67
6.4.5 Cicli di idratazione a 23°C e 50 U.R.	71
6.4.5.1 DSC	71
6.4.5.2 Analisi morfologica	71
7. Discussione dei risultati	73
7.1 Densità di stoccaggio di energia termica	73
7.2 Analisi morfologica	74
7.3 Curva di idratazione	77
7.4 Cicli di idratazione a 23°C e 50 U.R.	79
8. Conclusioni e prospettive future di ricerca	83
8.1 Conclusioni	83
8.2 Prospettive future di ricerca	84
9. Bibliografia	87
10. Ringraziamenti	89

1 Obiettivi della tesi

Questa tesi riguarda la preparazione e la caratterizzazione di materiali per lo stoccaggio termochimico di calore, per applicazioni a bassa temperatura (90-100°C).

Primo obiettivo della tesi è preparare un materiale composito per lo stoccaggio termochimico, i cui componenti principali sono un sale idrato e una grafite naturale espansa. Per la preparazione sono state seguite due strade: evaporazione del solvente da una sospensione e liofilizzazione.

Secondo obiettivo di questa tesi è la caratterizzazione dei compositi ottenuti, in modo da verificare se questi soddisfino o meno i requisiti per cui potrebbero risultare innovativi rispetto ai materiali tradizionali. Questi sono in breve:

1. La presenza di una struttura porosa, potenzialmente in grado di migliorare la cinetica di idratazione del sale.
2. Una minore tendenza all'agglomerazione del sale durante i cicli di idratazione e di disidratazione a cui il materiale sarà sottoposto in opera.
3. Una maggiore conducibilità termica del materiale finale.

La nostra caratterizzazione si è concentrata sullo studio della cinetica di idratazione del sale (a cui concorre il punto 1), di cui si parlerà nel capitolo 2, presentando lo stato dell'arte, della densità di stoccaggio e della morfologia microscopica del composito (per indagare sul punto 2). Per quanto riguarda la conducibilità termica lo svolgimento di prove specifiche si colloca sicuramente tra le prospettive future di studio.

Infine, il terzo obiettivo è capire se i compositi preparati si modificano con l'utilizzo, e se in particolare i cristalli di sale tendano a cambiare conformazione agglomerandosi, o se i compositi perdano efficienza in termini di densità di stoccaggio e di cinetica di idratazione del sale. Questo studio verrà realizzato sottoponendo i materiali ad un ciclaggio di disidratazione/idratazione, la cui procedura è illustrata nel capitolo 5.

Nel capitolo 2 verrà presentato lo stato dell'arte e verranno messe in evidenza le limitazioni dei materiali ad oggi utilizzati per questa applicazione.

2 Introduzione

2.1 Stoccaggio di calore e sue classificazioni

Oggetto di questa tesi è la preparazione e la caratterizzazione di materiali compositi per applicazioni di stoccaggio termochimico di calore. Per introdurre il tema e provare a comprendere le problematiche risolvibili con queste tecnologie, si ritiene prima di tutto necessario discutere di cosa sia, in generale, lo stoccaggio termico di calore.

Le tecnologie di stoccaggio di calore (*Thermal Energy Storage, TES*) sono applicazioni emergenti che si collocano nel panorama dell'efficienza energetica. L'idea su cui si basano è quella di accumulare il calore, forma di energia che solitamente viene utilizzata o dissipata subito dopo la sua produzione, per renderlo poi disponibile quando lo si desidera. Esempi di opportunità che queste tecnologie offrono, e che le rendono una prospettiva innovativa per il futuro del settore energetico, sono:

- La possibilità di sfruttare al meglio fonti energetiche discontinue e non controllabili, come il solare termico, accumulando il calore prodotto e utilizzandolo poi nel momento in cui se ne ha necessità [1], quindi non obbligatoriamente immediatamente dopo la sua produzione.
- La possibilità di accumulare calore prodotto in un processo continuo e non interrompibile, come ad esempio in un impianto nucleare [2]. Qui la produzione di calore nel reattore non si arresta mai, e di conseguenza la produzione di energia elettrica in cui il calore viene convertito è continua allo stesso modo. Questo può essere uno svantaggio, dato che la domanda di energia elettrica non è costante, ma ha dei picchi nel primo mattino e verso sera, per poi calare drasticamente nella notte. Un sistema di stoccaggio termico permetterebbe quindi di utilizzare il calore prodotto in un impianto nucleare per produrre energia elettrica nel momento più opportuno, seguendo la domanda.

In entrambi i casi appare evidente come questa tecnologia favorisca un aumento di efficienza nell'utilizzo dell'energia termica prodotta che verrebbe altrimenti persa come calore dissipato.

L'obiettivo di questo campo di ricerca è dunque quello di sviluppare "batterie termiche", volendo fare una similitudine con l'energia elettrica, capaci di stoccare calore, prelevandolo da una sorgente e poi rilasciandolo dopo un certo tempo. Su questo ultimo punto si evidenzia una prima suddivisione [1], si parla di:

- *Stoccaggio termico attivo*: il calore viene rilasciato quando richiesto, tramite un *input* meccanico, termico o in ogni caso tramite un *input* forzato. In questo modo si ha controllo sulla batteria, e si può prelevare il calore quando se ne ha bisogno.
- *Stoccaggio termico passivo*: il calore viene rilasciato quando le condizioni termiche lo permettono, grazie ad esempio alla trasmissione di calore per convezione naturale. In questo modo quindi non si ha controllo sul momento in cui il calore viene rilasciato. Questo metodo è utilizzato ampiamente nell'edilizia [3] per incrementare l'inerzia termica di un edificio e diminuire i consumi. Non avendo un meccanismo per il controllo del rilascio di calore, lo stoccaggio passivo non risponde quindi propriamente all'immagine di una batteria termica, più adatta al caso dello stoccaggio termico attivo.

Un'altra classificazione che può essere proposta riguarda la durata di stoccaggio [4]. Si distinguono due categorie principali:

- *Stoccaggio a breve termine*: viene utilizzato solitamente tra giorno e notte, o comunque in un lasso di tempo nell'ordine delle ore o di alcuni giorni, ad esempio per compensare la sola generazione diurna di un impianto solare termico.
- *Stoccaggio stagionale*: in questo caso il calore viene stoccato per tempi nell'ordine dei mesi, ad esempio in estate per essere poi utilizzato in inverno.

Le tecnologie trattate in questa tesi riguardano uno stoccaggio termico a bassa temperatura, ovvero in un range di temperatura vicino ai 100°C; ci troviamo, ad esempio, nel campo del solare termico, più in generale nel campo del recupero di calore a bassa temperatura. In altri casi, come quello di un impianto nucleare, le temperature in gioco sono chiaramente molto più elevate, dai 300°C ai 1000°C [2].

2.2 Metodologie per lo stoccaggio di calore

Il calore è per definizione un'energia di scambio, dunque per stoccarlo deve essere necessariamente impiegato in un processo reversibile, da cui potrà essere poi recuperato. A rigore la definizione "stoccaggio di calore" è formalmente scorretta, poiché è impossibile stoccare un'energia che è per sua stessa natura un'energia di scambio. Lo stoccaggio avviene utilizzando il calore necessario per un processo, e il suo recupero avviene tramite il processo inverso. L'energia termica che si vuole stoccare è utilizzata o per aumentare semplicemente la temperatura di un materiale, o come entalpia associata ad un cambiamento di stato della materia, o ancora come entalpia di una reazione chimica. A seconda della modalità in cui viene speso il calore, si individuano tre principali filoni che hanno avuto un'applicazione tecnologica:

1. *Stoccaggio tramite calore sensibile*: si tratta del primo, e più semplice, metodo di stoccaggio termico. Una certa quantità di materia viene riscaldata, e può poi ricedere il calore accumulato raffreddandosi. Per questa applicazione può essere utilizzata l'acqua, oppure materiali solidi a temperatura ambiente come cemento, argille, alcuni polimeri [5]. Questo tipo di stoccaggio può essere sia attivo che passivo [3]. Ad esempio in un modulo di stoccaggio tramite calore sensibile possono essere utilizzati mattoni ceramici, che grazie ad una struttura a nido d'ape garantiscono anche una buona efficienza di scambio di calore [6].
2. *Stoccaggio tramite calore latente*: si tratta dei materiali a cambiamento di fase (*Phase Change Materials, PCM*), materiali in grado di cambiare fase nel range di temperatura previsto. Nella maggior parte dei casi si tratta di transizioni di stato solido-liquido. In questo caso ad esempio il materiale assorbe calore nel processo endotermico di fusione, e lo rilascia nel processo esotermico di solidificazione [1]. Questo tipo di stoccaggio può essere sia attivo che passivo [3]. Ad esempio in un modulo di stoccaggio tramite calore latente si può sfruttare la fusione di una cera, di un sale, o di una miscela di composizione eutettica di diversi sali [7].
3. *Stoccaggio termochimico*: In questo caso si sfrutta una reazione chimica endotermica, ad esempio di dissociazione (come quella del carbonato di ferro in ossido ferroso e anidride carbonica [8]), o di disidratazione (come la disidratazione di sali idrati). Questa potrà essere poi recuperata tramite la reazione esotermica inversa [1]. Questo tipo di stoccaggio può essere solamente attivo [3].

In figura 2.1 [5] vengono illustrati in modo intuitivo i tre metodi di stoccaggio termico.

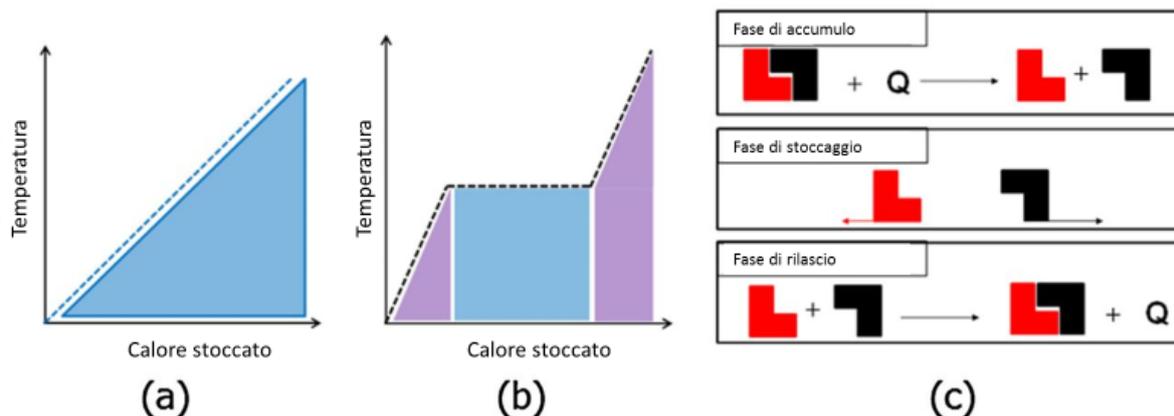


Figura 2.1 Stoccaggio termico tramite calore sensibile (a), stoccaggio termico tramite calore latente (b), stoccaggio termochimico (c) [5].

In tabella 2.1 sono riportati esempi di densità di stoccaggio per materiali appartenenti alle tre tipologie. Per l’acqua si è considerato a titolo di esempio il range di temperatura 25-90°C, partendo dal suo calore specifico ($4,186 \frac{J}{g \cdot ^\circ C}$), invece i valori del calore latente di fusione per la cera e dell’entalpia di disidratazione per il sale idrato sono stati trovati in letteratura [9]. Nella stessa tabella sono riassunti i principali vantaggi e svantaggi delle tre tipologie di stoccaggio di calore.

Tabella 2.1 Densità di stoccaggio per materiali appartenenti alle tre tipologie [9].

	<i>Acqua</i> (calore sensibile)	<i>Cera</i> (calore latente)	<i>CaCl₂·6H₂O</i> (termochimico)
Densità di stoccaggio (J/g)	272,1	174,4	433,6
Vantaggi	Economica	Stoccaggio a temperatura costante	Stoccaggio a temperatura ambiente
Svantaggi	Perdite di calore	Perdite di calore	Necessità di trasporto di massa

I principali vantaggi dello stoccaggio termochimico rispetto agli altri due metodi (calore sensibile e calore latente) sono le maggiori densità di stoccaggio e la possibilità di mantenere a lungo e a temperatura ambiente l’energia in forma stoccata, con pochissime perdite di calore (approssimabili a zero) [9][10]. Il maggiore controllo deriva dal fatto che nel caso dello stoccaggio termochimico per indurre la cessione del calore non basti un cambiamento di temperatura, come nel caso dello stoccaggio tramite calore latente o sensibile, ma che sia necessario fornire il reagente per la reazione inversa (ad esempio l’acqua di idratazione per un

sale idrato). Non si pone quindi un problema di coibentazione termica, che invece rende difficoltosa la strada verso lo stoccaggio a lungo termine per le tecnologie basate su calore sensibile e latente. Per lo stoccaggio termochimico è però necessario, a differenza delle altre due tipologie, garantire un buon trasporto di massa nel materiale, per permettere al reagente di completare la reazione.

2.3 Stoccaggio termochimico: i materiali

I metodi più utilizzati per stoccare calore in forma chimica sono [9][11]:

- L'idratazione/disidratazione di sali idrati.
- L'utilizzo di materiali adsorbenti, come le zeoliti e il gel di silice.

Nel secondo caso viene sfruttato il calore di adsorbimento e desorbimento dell'acqua. Per quanto riguarda il primo caso invece, un gran numero di sali contiene acqua non solo in forma adsorbita, ma all'interno del reticolo cristallino. Riscaldandoli oltre una certa temperatura l'acqua viene progressivamente eliminata dal reticolo (assorbendo calore). Il calore necessario per la disidratazione viene in questa maniera "stoccato" nel sale, e finché questo non entra in contatto con altra acqua (attraverso dell'aria umida solitamente), non si reidrata e non cede il calore stoccato.

Esistono svariati sali che possono essere utilizzati per questo scopo, ma solo pochi sono stati selezionati come adatti allo stoccaggio termochimico. In una pubblicazione del 2014 [12] è stato svolto un lavoro di selezione sistematica tra sali idrati per la specifica applicazione di stoccaggio termochimico a bassa temperatura. Partendo da 125 sali attraverso tre passaggi di scrematura sono stati selezionati i due più adatti. Il primo step prevedeva analisi di pericolo generico; attraverso questo primo step già 80 dei 125 sali sono stati esclusi, come il bromuro di alluminio esaidrato ad esempio, eliminato per l'acuta tossicità. Il secondo e il terzo step hanno previsto principalmente la caratterizzazione della densità di stoccaggio termico ($\frac{J}{g}$), e la capacità del sale di idratarsi e disidratarsi efficientemente e completamente, ma anche altri fattori come il prezzo di mercato. Concludendo gli autori affermano che per applicazioni di stoccaggio termochimico a bassa temperatura (90-100°C) i due sali idrati più interessanti sono il bromuro di stronzio esaidrato ($SrBr_2 \cdot 6H_2O$) e il cloruro di lantanio eptaidrato ($LaCl_3 \cdot 7H_2O$).

Il bromuro di stronzio presenta una trasformazione da esaidrato a monoidrato a circa 89°C [13][14] (equazione 2.1), mentre la trasformazione da monoidrato a anidro avviene a 180°C [14] (equazione 2.2). Per un'applicazione di stoccaggio a bassa temperatura l'interesse principale di utilizzo si limita alla trasformazione da esaidrato a monoidrato.



Finché il bromuro di stronzio monoidrato viene mantenuto in ambiente anidro, anche a temperatura ambiente, rimane in questa forma non avendo possibilità di idratarsi.

2.4 L'integrazione dei sali idrati in materiali compositi

I sali presentano alcuni problemi a livello ingegneristico e applicativo. La dimensione degli agglomerati di cristalli non è stabile nel tempo: disidratandosi e reidratandosi questi tendono ad agglomerarsi ulteriormente e a cambiare morfologia, a causa della deliquescenza del sale che può solubilizzarsi con l'acqua adsorbita [10]. Ciò influisce negativamente sulla cinetica di idratazione del sale, inibendo il trasporto di massa dell'aria umida nelle porosità presenti [15]. Inoltre, i sali presentano generalmente una scarsa conducibilità termica: in fase di stoccaggio questi potrebbero scaldarsi molto vicino allo scambiatore senza permettere al calore di completare la disidratazione di tutta la massa, dissipando quindi una quota di energia; in fase di rilascio invece un materiale con bassa conducibilità termica è inefficiente nel liberare rapidamente il calore. Per intervenire su queste problematiche in letteratura si trovano diversi esempi di soluzioni proposte riguardo ai materiali utilizzati, tra cui in particolare quella di preparare dei compositi.

Una revisione del 2017 [11] riporta diversi esempi di compositi in cui un sale idrato viene integrato in una struttura porosa inerte, a scapito quindi di una minore densità di stoccaggio ($\frac{J}{g}$), con questi obiettivi:

- Migliorare la stabilità del sale, inibendone l'agglomerazione, e diminuire la tendenza di alcuni ad over-idratarsi o ad arrivare a deliquescenza, sciogliendosi nell'acqua adsorbita.
- Migliorare la cinetica di idratazione del sale, grazie un migliore trasporto di massa dell'aria umida attraverso i pori e ad una maggiore area specifica del sale "esposto" al flusso di aria umida.
- Migliorare la conducibilità termica del materiale finale.

Tra gli articoli citati nella revisione si è trovato uno studio [10] che tratta la preparazione di un composito di grafite naturale espansa (ENG) e cloruro di calcio idrato, attraverso due metodi:

1. Impregnazione in fase liquida: la grafite espansa viene immersa in una soluzione acquosa satura di CaCl_2 , oppure nel sale fuso. Il tutto viene poi posto in vuoto per alcuni minuti, per eliminare poi l'acqua in stufa a 200°C . Gli autori utilizzano il vuoto per migliorare il processo di penetrazione del sale, fuso o in soluzione, nelle porosità della grafite espansa.
2. Immersione: la grafite espansa viene immersa in una soluzione di CaCl_2 con diverse concentrazioni (rapporto CaCl_2 :ENG di 4:1, 2:1, 1:1) e la sospensione viene sottoposta ad agitazione. L'acqua viene poi eliminata per evaporazione a 200°C .

Il composito con un rapporto ENG : CaCl_2 di 1 : 1 presenta una conducibilità termica triplicata rispetto al sale tal quale. Nello stesso lavoro si afferma anche però che il comportamento a deliquescenza del sale, che per il cloruro di calcio è un problema notevole, non migliora in modo considerevole. Per quanto riguarda la cinetica di idratazione del sale sembra che la struttura porosa della matrice acceleri il processo di idratazione, come mostrato nel grafico in figura 2.2.

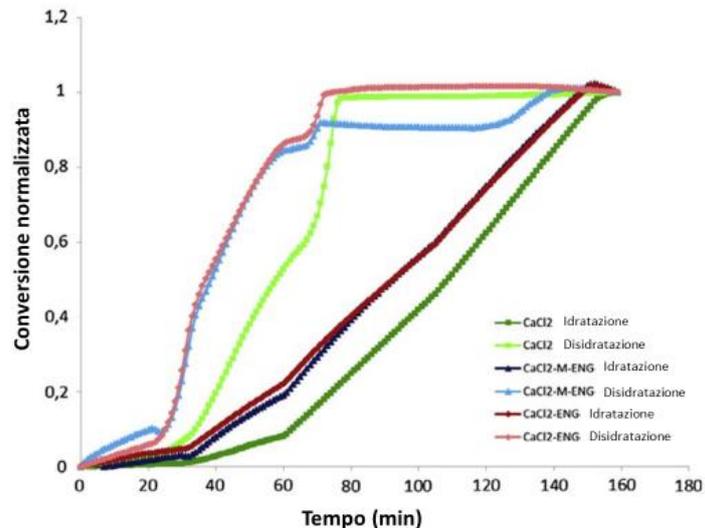


Figura 2.2 Cicli di idratazione-disidratazione per il CaCl_2 e due tipi di composito ENG- CaCl_2 [10].

Qui è stato riportato il livello di idratazione, esprimendolo riferendosi all'unità per l'idratazione completa, in funzione del tempo. Le curve rappresentano gli andamenti dell'idratazione e della disidratazione, e sono state acquisite tramite analisi termogravimetrica. Concentrandosi solo sulle curve di idratazione, si può notare come gli avanzamenti nei due tipi di composito rappresentati, entrambi ottenuti per impregnazione in fase liquida, uno nella soluzione satura (curva rossa) e l'altro nel sale fuso (curva blu), siano molto simili tra di loro, e in generale più rapidi di quello del sale tal quale (curva verde).

Un'altra pubblicazione [16] ha avuto come oggetto la preparazione di un composito formato da grafite naturale espansa (ENG) e CaCl_2 . Il sale è stato solubilizzato in acqua, successivamente è stata inserita la polvere di grafite naturale espansa nella soluzione e infine è stata rimossa l'acqua con trattamento termico. I risultati ottenuti riguardo alla conducibilità termica sono simili a quelli della pubblicazione precedente [10].

Un articolo molto recente (dicembre 2017) [15] ha come oggetto la preparazione di tre diversi compositi per stoccaggio termochimico, utilizzando come agente di stoccaggio ancora il cloruro di calcio idrato:

1. cloruro di calcio idrato incapsulato in etilcellulosa: atomizzazione da una soluzione acquosa di CaCl_2 e etilcellulosa. Si ottengono delle polveri composte da un nucleo di $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ rivestito da un guscio di etilcellulosa (permeabile al vapore acqueo). Le percentuali in peso di sale e etilcellulosa sono rispettivamente 80% e 20%.
2. Grafite naturale espansa impregnata: la ENG viene immersa in una soluzione acquosa satura di CaCl_2 per una notte, poi l'acqua viene eliminata con due passaggi in stufa a 90°C e a 190°C .
3. Vermiculite impregnata: procedimento uguale al punto 2 ma utilizzando vermiculite invece che grafite naturale espansa.

Lo studio conclude che l'incapsulamento del sale rende il composito finale molto stabile su cicli multipli di idratazione e disidratazione, a scapito però di una ridotta densità di stoccaggio termico volumico ($0,4 \frac{\text{GJ}}{\text{m}^3}$) che è circa un terzo di quella di vermiculite e grafite espansa impregnate. Quest'ultima, sottoposta a ciclaggio, mantiene una struttura porosa, mentre la vermiculite impregnata tende a formare una pasta. Inoltre, gli autori riportano due interessanti conclusioni riguardo alla cinetica di idratazione del sale nei compositi:

1. La cinetica del campione nel processo di idratazione sembra essere correlata alla quantità di materiale sottoposto alla prova: da masse maggiori derivano cinetiche di idratazione più lente.
2. I due composti impregnati presentano una cinetica di idratazione simile al sale tal quale, mentre il sale incapsulato mostra una cinetica più rapida.

Un altro articolo [17] ha avuto come oggetto la preparazione e la caratterizzazione di un composto ENG - SrBr₂. Il sale è stato solubilizzato in acqua, dove è stata poi immersa la polvere di grafite naturale espansa. La sospensione è stata poi seccata in stufa. Nei grafici in figura 2.3 (a) e (b) sono riportate le curve di idratazione del bromuro di stronzio tal quale e del composto rispettivamente, che seguono l'andamento dell'acquisizione di acqua (in grammi di H₂O su grammi di sale/composito) in funzione del tempo, a diversi valori di umidità relativa.

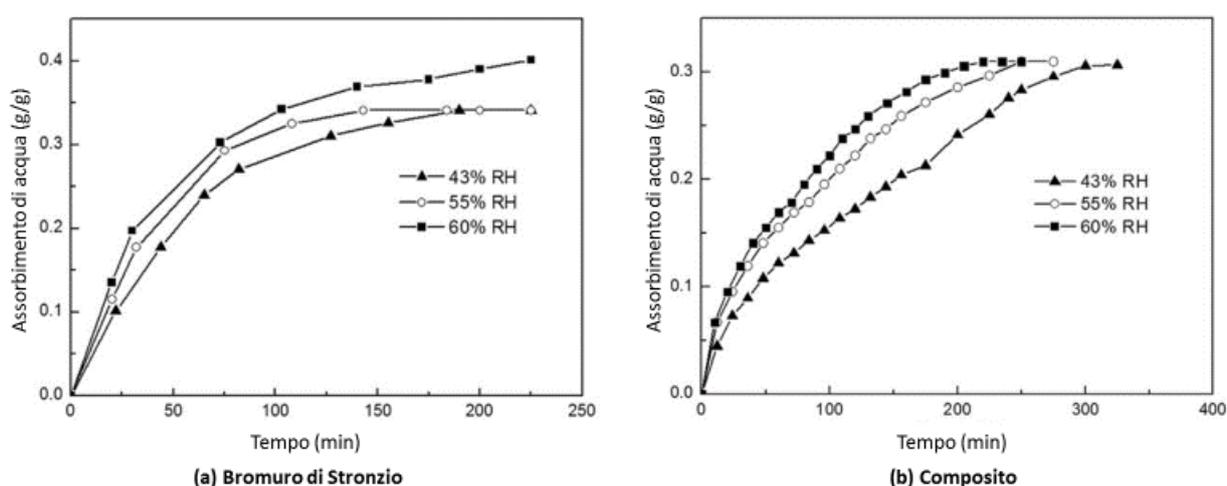


Figura 2.3 Curve di idratazione del bromuro di stronzio tal quale (a) e del composito (b) [17].

Si può notare come il comportamento non cambi considerevolmente tra il sale tal quale e il composito. Gli autori inoltre asseriscono che per percentuali di umidità relativa inferiori al 60% il bromuro di stronzio esaidrato non presenta deliquescenza. Infine, la conducibilità termica del composito, misurata con metodo LFA (*Laser Flash Analysis*) risulta molto elevata, fino a 18 volte quella del sale tal quale ($7,65 \frac{W}{m K}$ contro $0,41 \frac{W}{m K}$).

In un altro articolo [18] è stato utilizzato il bromuro di stronzio esaidrato con una soluzione alternativa alla matrice a base carbonio: una struttura a nido d'ape di alluminio dentro alla quale viene depositato il sale. Questa ha il duplice ruolo di migliorare la conducibilità termica, come uno scambiatore di calore, e di inibire l'agglomerazione del sale. In questo studio sono stati eseguiti 13 cicli di idratazione e disidratazione, e il sale presenta una buona stabilità all'interno della struttura. Come svantaggio, un sistema di questo tipo presenta problemi di corrosione.

2.5 Limitazioni dello stato dell'arte

I limiti principali delle soluzioni attuali, che queste ricerche hanno cercato di superare, sono la cattiva conducibilità termica del sale tal quale e la sua bassa stabilità con l'utilizzo, direzioni di intervento in cui va anche la nostra tesi come dichiarato nel capitolo 1. Inoltre, è auspicabile un ulteriore miglioramento della cinetica di idratazione garantendo un sempre più efficace

trasporto di massa, rispettivamente un fattore fondamentale per aumentare l'efficienza di una batteria termica e lo svantaggio principale su cui lavorare per lo stoccaggio termochimico, come scritto in tabella 2.1.

Per quanto riguarda la stabilità un esempio di ciclaggio di sali idrati (cloruro di calcio e cloruro di magnesio idrati) per applicazioni di stoccaggio termochimico è stato trovato in letteratura [19]. Vengono utilizzate piccole quantità di materiale (nell'ordine dei mg) in un sistema TGA/DSC. Gli autori concludono che i sali studiati non presentano una buona stabilità al ciclaggio, dove per stabilità intendono una sovra-idratazione o una non completa idratazione, già dopo circa venti cicli. Sembra che gli autori colleghino la sovra-idratazione con un conseguente cambiamento della morfologia del sale, che potrebbe solubilizzarsi localmente e migrare.

In letteratura è frequente che le caratterizzazioni di cinetica di idratazione/disidratazione nel campo dello stoccaggio termochimico vengono svolte con sistemi combinati TGA/DSC [20], quindi con piccole masse (nell'ordine dei milligrammi). Si cita invece un articolo [21] in cui è stato eseguito uno studio di cinetica di idratazione dell'ossido di calcio in idrossido di calcio, per applicazioni di stoccaggio termochimico ad alta temperatura, misurando la temperatura del campione in funzione del tempo, con una quantità di 20 Kg di CaO. Il dato più interessante che restituisce questo studio è che la cinetica di idratazione misurata sperimentalmente è in accordo con il modello costruito sui dati di cinetica in piccola scala.

In generale per la caratterizzazione dei materiali utilizzati nello stoccaggio termochimico in letteratura non si è ancora giunti ad un parere condiviso su diversi punti, ad esempio per il calcolo della cinetica di idratazione di un sale o della sua densità di stoccaggio. Riguardo a quest'ultima, non si è certi che la DSC possa restituire valori attendibili anche per le quantità che si trovano in un modulo di stoccaggio, ovvero masse di almeno sei ordini di grandezza maggiori (passando da mg a Kg di materiale). Ciò pone in generale un problema di confrontabilità dei risultati. Tra i principali obiettivi del *SHC (Solar Heating & Cooling) program Task 58*, della International Energy Agency (<http://task58.iea-shc.org/objectives>), ovvero un programma creato specificatamente per condividere e sviluppare la ricerca nell'ambito dello stoccaggio termico, c'è proprio quello di capire quali siano i metodi di caratterizzazione più efficaci in questo campo.

2.6 Esempi applicativi

L'utilizzo della tecnologia di stoccaggio termochimico è stato argomento di diversi progetti durante i quali sono stati prodotti degli impianti prototipo per la validazione della tecnologia.

Un progetto da citare è quello del consorzio *Merits*, con base a Lleida in Spagna. Si tratta di una simulazione di stoccaggio termochimico stagionale. La batteria termica è progettata per accumulare calore su durate nell'ordine dei mesi, e utilizza come agente di stoccaggio il solfuro di sodio idrato. In questo studio è stato riprodotto un ambiente abitativo in un *container*, utilizzando come unica fonte energetica un *set* di pannelli solari termici, che si possono vedere nella fotografia in figura 2.4 (a). La batteria termica appare nella fotografia in figura 2.4 (b).



(a)

(b)

Figura 2.4 Il container visto dall'esterno (a) e l'unità di stoccaggio termico di calore (b) (http://www.merits.eu/building_testing).

L'impianto, schematizzato in figura 2.5, funziona in questo modo:

- L'acqua riscaldata dai collettori solari scalda un primo boiler, utilizzato per lo stoccaggio a breve termine.
- Questo a sua volta riscalda la batteria termochimica per lo stoccaggio stagionale, che qui è ideata come una batteria modulare, composta a sua volta da diverse batterie da 100 MJ, in modo da poter adattare il sistema alle necessità dell'utente.

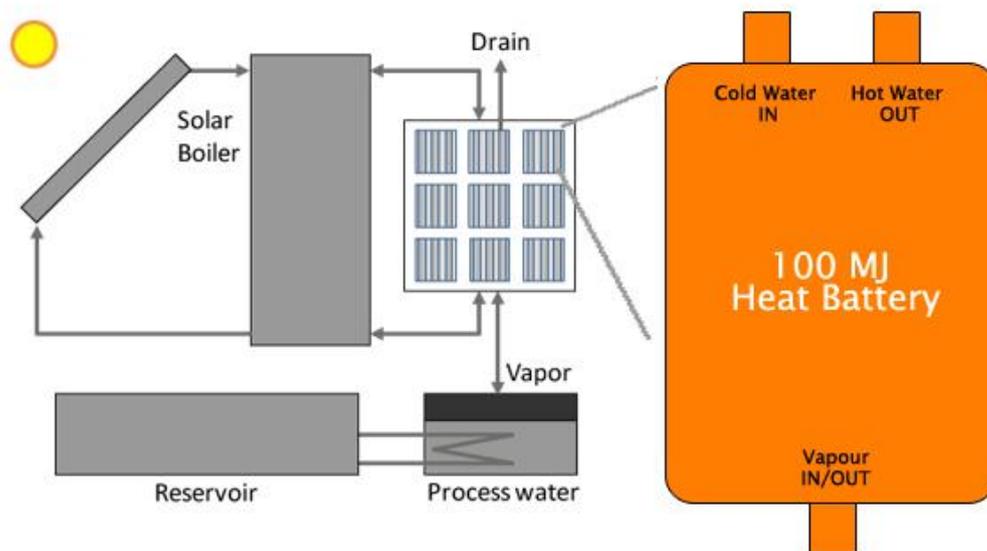


Figura 2.5 Schema impiantistico del progetto Merits (http://www.merits.eu/research_development).

In basso è rappresentato l'evaporatore che fornisce alla batteria termica il vapore acqueo di cui necessita per la fase di restituzione del calore.

Sono in corso anche progetti non più di simulazione, ma di applicazione vera e propria di stoccaggio termochimico in abitazione. Si cita *CREATE*, un progetto che prevede

l'installazione, ad oggi stimata per settembre 2019, di un impianto di questo tipo (schematizzato in figura 2.6) integrato come prima con una sorgente solare termica, nell'abitazione di una famiglia a Varsavia, in Polonia. Anche qui l'agente di stoccaggio termico è il solfuro di sodio idrato.

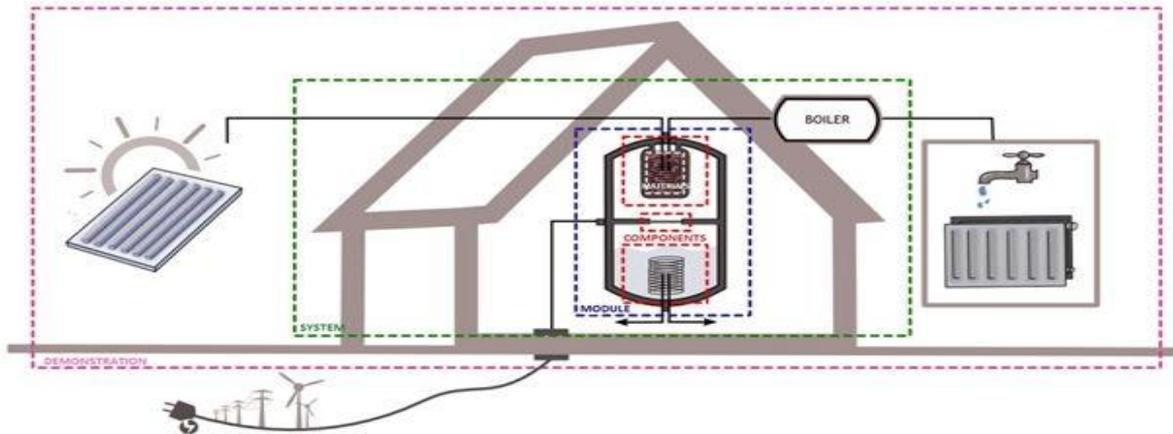


Figura 2.6 Schema dell'integrazione del modulo di stoccaggio termico nell'abitazione del progetto Create (<http://www.createproject.eu/about-project>).

3 Materiali

Di seguito sono riportati i principali materiali utilizzati per la preparazione dei compositi sviluppati nella tesi.

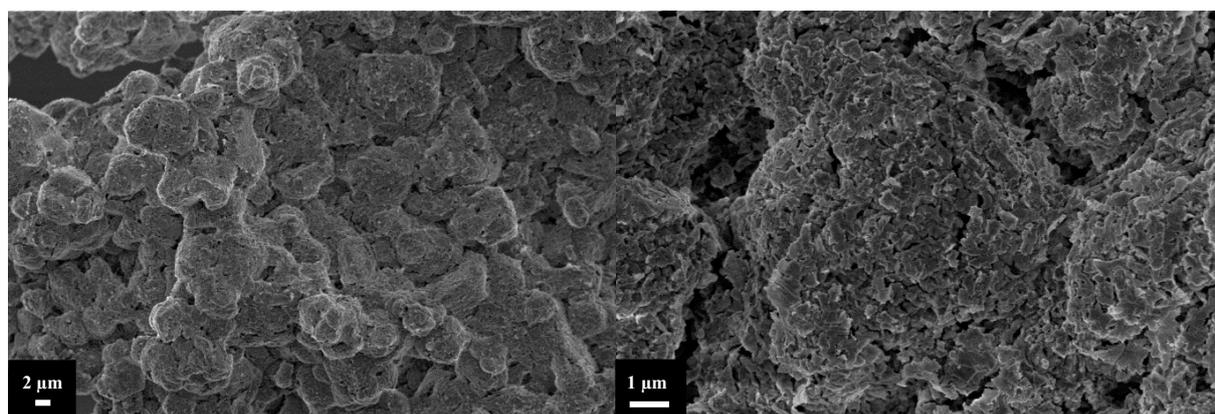
3.1 Sale idrato

Il bromuro di stronzio esaidrato utilizzato è fornito da Alfa Aesar®. La purezza è del 95%. La struttura cristallina del bromuro di stronzio esaidrato a temperatura ambiente è tetragonale. In tabella 3.1 sono riportate alcune caratteristiche del sale; densità e solubilità sono state trovate nella scheda tecnica, le densità di stoccaggio in letteratura [12], riferite al passaggio esaidrato-monoidrato, e diminuite del 5% tenendo conto del grado di purezza del bromuro di stronzio utilizzato in questa tesi.

Tabella 3.1 Proprietà del bromuro di stronzio esaidrato

Densità	Solubilità in acqua a 20°C	Densità di stoccaggio massica	Densità di stoccaggio volumica
$2,39 \frac{g}{cm^3}$	$2850 \frac{g}{l}$	$899,5 \frac{J}{g}$	$2,15 \frac{GJ}{m^3}$

In figura 3.1 sono riportate due micrografie FESEM del bromuro di stronzio esaidrato.



(a)

(b)

Figura 3.1 Micrografie FESEM di bromuro di stronzio a 5000 x (a) e 25000 x (b).

Nell'immagine a 5000 ingrandimenti (a) si nota la struttura agglomerata che presenta il sale tal quale.

3.2 Grafite naturale espansa

La grafite naturale espansa (ENG, *Expanded Natural Graphite*), d'ora in poi chiamata ENG per brevità, che svolgerà il ruolo di matrice conduttiva per il composito, è prodotta da Imerys. Il nome commerciale del prodotto è TIMREX® BNB90. Si presenta come una polvere di colore nero con una granulometria media di 85 μm e una densità di $0,03 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ riportato su scheda tecnica. In figura 3.2 sono riportate due micrografie SEM della grafite naturale espansa.

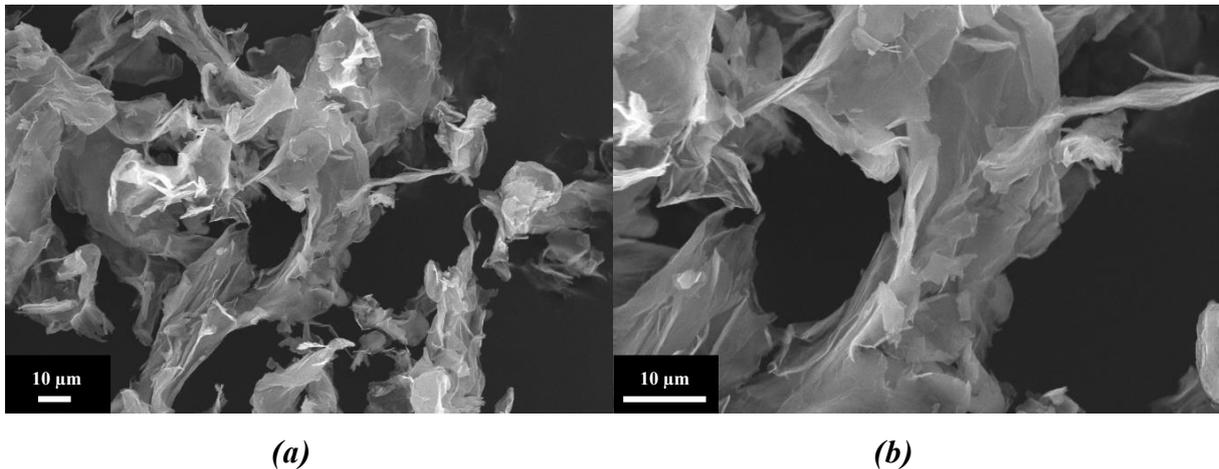


Figura 3.2 Micrografie SEM di ENG a 1000 x (a) e 2500 x (b).

Nelle immagini si possono notare le lamelle di grafite espansa. Il processo di produzione della BNB90 non è descritto dal produttore, ma solitamente avviene introducendo in una polvere di grafite un agente intercalante, che viene poi allontanato grazie ad un trattamento termico molto rapido. Ciò genera un'espansione delle lamelle grafittiche, aumentando la distanza tra i piani grafenici, ma anche generando un materiale con un'elevata macro-porosità. La grafite espansa è stata selezionata proprio per la sua area specifica relativamente elevata ($28,4 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$) disponibile per la deposizione del sale.

3.3 Polimeri

3.3.1 Polielettroliti

Sono stati utilizzati due polielettroliti:

- Poliacido acrilico (PAA): fornito da Sigma-Aldrich®, peso molecolare medio M_w : 100.000 g/mol, in soluzione al 35% in peso in acqua (<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/523925?lang=it®ion=IT>).

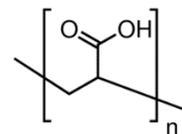


Figura 3.3

- Cloruro di polidiallidimetilammonio (PDAC): fornito da Sigma-Aldrich®, peso molecolare medio M_w : 400.000-500.000 g/mol, in soluzione al 20% in peso in acqua (<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/409014?lang=it®ion=IT>).

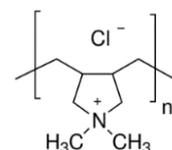


Figura 3.4

3.3.2 Nano-fibre di cellulosa (NFC)

Si tratta di fibre di cellulosa dalle dimensioni indicative di 3-15 nm di diametro e 0,7-3 μm di lunghezza [22]. Prodotte al Department of Fibre and Polymer Technology, del Royal Institute of Technology di Stoccolma (Svezia), sono state preparate grazie ad una macinazione meccanica della cellulosa assistita da un trattamento enzimatico [23], processo decisamente più ecologico della più classica idrolisi utilizzata in questi casi. La macinazione meccanica è stata eseguita con un mulino PFI per mille rivoluzioni. Le nano-fibre di cellulosa si trovano in una sospensione all'1,5% in peso in acqua. In figura 3.5 si può notare la struttura delle nano-fibre di cellulosa sottoposte a liofilizzazione.

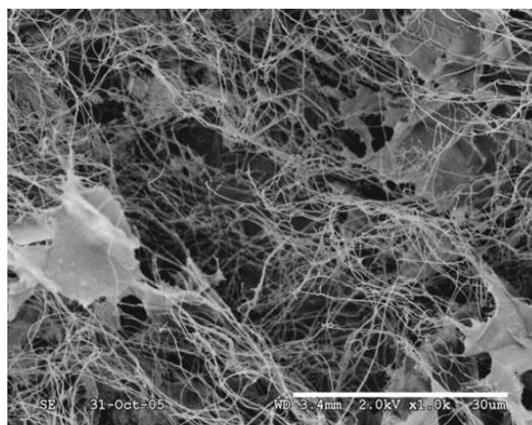


Figura 3.5 Micrografia SEM a 1000 x [23], il *marker* indica una lunghezza di 30 μm .

3.3.3 Polivinil alcol (PVA)

Fornito da Sigma-Aldrich®, peso molecolare medio M_w : 85.000-124.000 g/mol. Idrolizzato al 98-99% (<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/363146?lang=it®ion=IT>).

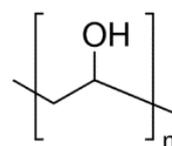


Figura 3.6

4 Metodi

Verranno di seguito presentati i due metodi da noi utilizzati per preparare il composito.

4.1 Evaporazione dell'acqua

Si tratta di un'impregnazione in fase liquida. Il processo si svolge in questo modo:

- Viene preparata la soluzione di acqua e bromuro di stronzio esaidrato in un becker (con le proporzioni in peso $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O}$ di 1:2 oppure 1:1, a seconda dei compositi preparati), successivamente viene aggiunta la grafite espansa alla soluzione.
- La sospensione ottenuta viene scaldata a 90°C su una piastra, mantenendola in agitazione tramite un agitatore magnetico. L'agitazione è necessaria per rendere il composito il più uniforme possibile, disperdendo il sale al meglio, e per evitare che la polvere di grafite espansa si depositi sul fondo del becker, dato che la sospensione non è stabile. L'acqua viene così progressivamente eliminata per evaporazione, la soluzione si concentra e il sale precipita. Il becker viene tolto dalla piastra quando la sospensione raggiunge un livello di viscosità tale da non permettere più all'agitatore magnetico di ruotare.
- L'evaporazione dell'acqua viene completata lasciando il becker in stufa a vuoto a 50°C per una notte.

In figura 4.1 il procedimento è illustrato schematicamente.

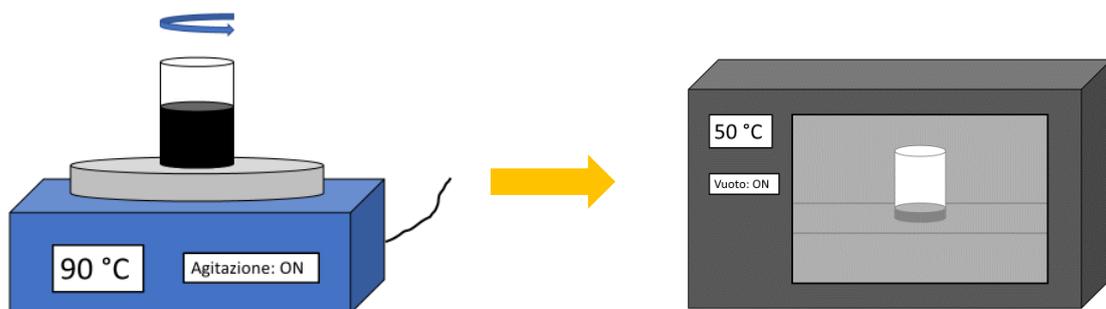


Figura 4.1 Schema del processo di evaporazione dell'acqua

4.2 Liofilizzazione

L'obiettivo di questo metodo è di preparare una schiuma di grafite espansa, sale e di un legante. Quest'ultimo svolge il ruolo di creare un network di sostegno alla struttura [24], permettendo alla schiuma di formarsi.

L'obiettivo è quello di ottenere un composito ad elevata porosità, per massimizzare la cinetica di idratazione/disidratazione del sale.

Il processo si svolge in questo modo:

- Viene preparata una soluzione di acqua e legante (o sospensione, a seconda che il legante sia solubile o no in acqua), con una proporzione in massa $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O}$ di 1:2, nella quale viene aggiunta la grafite espansa e infine il sale.
- La sospensione viene congelata per immersione in un bagno di etanolo raffreddato con azoto liquido a -80°C .
- La sospensione congelata viene posizionata nella camera di liofilizzazione, mantenuta a -40°C e dove viene generato e mantenuto il vuoto. Grazie al vuoto l'acqua viene eliminata per sublimazione. La pompa viene lasciata accesa per mantenere il vuoto mano a mano che l'acqua sublima.

Durante il congelamento dell'acqua il sale in soluzione precipita [25] assieme a legante e grafite espansa. L'acqua rimane in fase solida formando delle strutture interconnesse, svolgendo il ruolo di "templante" per la schiuma. Eliminata l'acqua per sublimazione rimane una struttura solida altamente porosa. In figura 4.2 è riportato uno schema del processo.

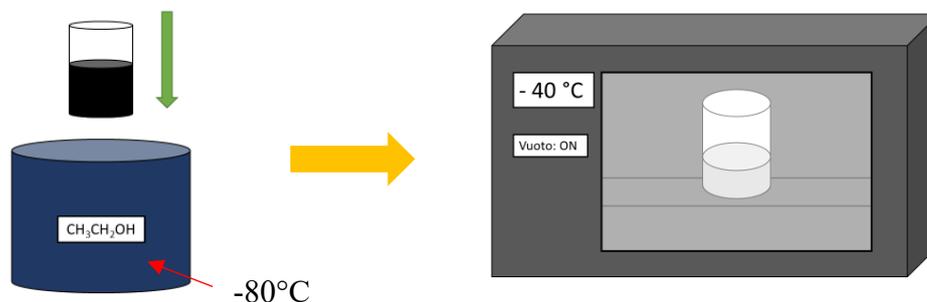


Figura 4.2 Schema del processo di liofilizzazione

Per questo processo sono stati utilizzati quattro differenti leganti polimerici: PAA, PDAC, NFC e PVA.

Per valutare la temperatura di congelamento delle sospensioni destinate alla liofilizzazione sono state effettuate delle prove DSC con questo programma di temperature:

- Equilibrio a 25°C
- Rampa fino a -40°C a 5°C al minuto.
- Isotherma a -40°C per 10 minuti.

Per tutti i campioni la procedura che è stata seguita per preparare la sospensione è stata:

1. Preparazione soluzione (per PAA, PDAC e PVA) o sospensione (per NFC) di acqua e legante polimerico, agitazione per 10 minuti con agitatore magnetico.
2. Aggiunta grafite espansa, agitazione per 10 minuti con agitatore magnetico.
3. Aggiunta sale, agitazione per un'ora con agitatore magnetico.

Per ottenere le soluzioni di PAA e PDAC con le proporzioni desiderate è bastato diluire le soluzioni fornite dal produttore. Per solubilizzare il PVA invece, fornito in forma anidra, è stato necessario portare la sospensione a 80°C per diverse ore, come indicato in letteratura [24].

Il processo di evaporazione dell'acqua è stato effettuato aggiungendo alla sospensione i leganti, per vedere se questo potesse cambiare in qualche modo la morfologia del composito. Con questo metodo sono stati preparati e caratterizzati dei campioni con PAA, PDAC e NFC, con le stesse quantità e proporzioni in peso di alcuni campioni prodotti per liofilizzazione e per evaporazione dell'acqua senza polimeri.

5 Caratterizzazione

5.1 Calorimetria differenziale a scansione (DSC)

La calorimetria differenziale a scansione è stata utilizzata per la caratterizzazione del composito, al fine di individuare il picco endotermico di disidratazione del sale idrato. Calcolandone poi l'integrale si ottiene una misura, in termini di $\frac{J}{g}$, della densità di stoccaggio termico del composito. Lo strumento utilizzato è il modello *Q20* prodotto da *TA Instruments*.

Il programma di temperatura applicato ai nostri campioni per misurare il picco endotermico di disidratazione è così strutturato:

1. Equilibrio a 25°C.
2. Rampa fino a 90°C a 10°C al minuto.
3. Isoterma di 20 minuti a 90°C

L'intera procedura si svolge in atmosfera di azoto. L'isoterma permette la completa disidratazione del bromuro di stronzio da esaidrato a monoidrato.

In figura 5.1 (a) si riporta, a titolo di esempio, una curva DSC realizzata su un campione di bromuro di stronzio esaidrato, si nota il picco endotermico. In figura 5.1 (b) si può vedere la procedura di integrazione: il software (*TA Universal Analysis*) ricava la *baseline* e calcola l'area compresa tra questa e la curva.

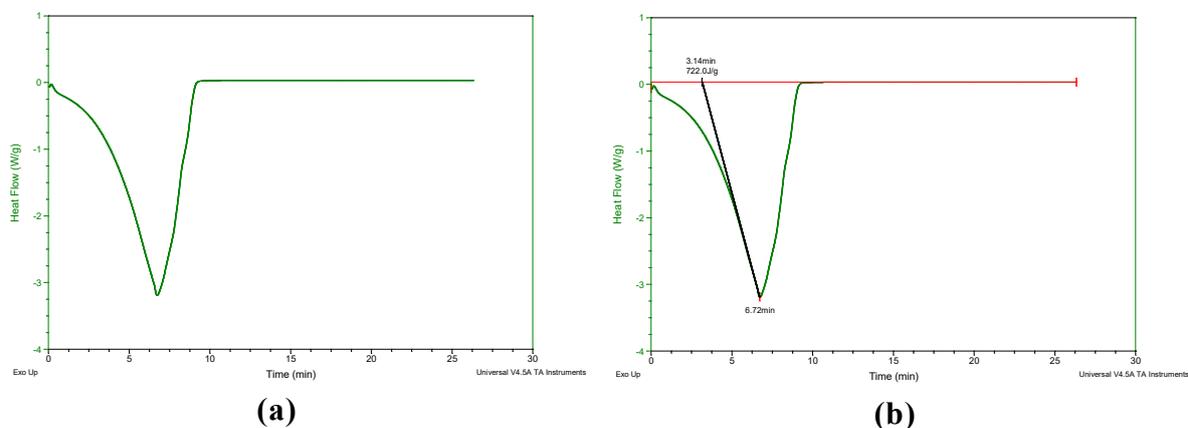


Figura 5.1 Curva DSC del sale tal quale (a) e procedura di integrazione (b).

Prima di effettuare ogni misura DSC è stato effettuato un “ciclo 0” sui campioni preparati, ovvero una disidratazione in stufa ventilata a 120°C e un'idratazione in camera climatica a 23°C e al 50% di umidità relativa. Prima di svolgere le DSC si aspetta che il loro peso in camera climatica si stabilizzi e non aumenti più. Sottoponendo tutti i campioni a questa idratazione controllata questi saranno più confrontabili, eliminando il fattore delle condizioni di preparazione e di stoccaggio del materiale.

5.2 Microscopia elettronica a scansione (SEM)

Si tratta di una tecnica di microscopia elettronica superficiale, che mira ad acquisire informazioni sulla morfologia microscopica della superficie di un materiale e sulle diverse fasi presenti in esso. All'interno di una camera portata in alto vuoto (10^{-8} - 10^{-9} bar) viene generato un fascio elettronico da un filamento di tungsteno per effetto termoionico. Il vuoto è necessario perché il fascio non venga scatterato dalle molecole delle specie che compongono l'aria. Lenti condensatrici e bobine di scansione permettono di focalizzare e dirigere il fascio in una piccola area. Qui viene posto il campione, che può essere ruotato e traslato grazie ad una giostra mobile. Il fascio elettronico primario colpendolo genera due effetti: la ri-emissione di elettroni primari retrodiffusi e l'emissione di elettroni secondari, che vengono registrati da altrettanti rilevatori. I primi generano immagini con meno profondità ma in cui spiccano le differenze tra le fasi presenti grazie alla variazione dei toni di grigio, i secondi restituiscono immagini caratterizzate da una forte tridimensionalità, usate solitamente per studiare la morfologia della superficie analizzata [26]. Lo strumento utilizzato è il modello *1450VP* prodotto da *Zeiss (LEO)*.

La microscopia SEM è stata utilizzata per studiare la morfologia del materiale preparato, per avere informazioni sulla distribuzione del sale nel composito e sulla presenza di porosità. Il campione, dopo essere stato fissato su un porta-campione tramite del nastro biadesivo, viene dorato per garantire una buona conducibilità elettrica sulla superficie. Ciò è necessario perché altrimenti il campione si caricherebbe elettrostaticamente tramite il fascio di elettroni, e le scariche conseguenti renderebbero impossibile l'acquisizione di immagini chiare. Il passaggio di doratura è stato applicato a tutti i campioni, anche se è particolarmente importante per i campioni non conduttivi, come il sale tal quale.

5.3 Microscopia elettronica a scansione ad emissione di campo (FESEM)

Si tratta di una tecnica simile al SEM ma modificata per quanto riguarda in particolare l'emissione del fascio elettronico primario. Questo non è prodotto per effetto termoionico ma grazie a una FEG (*Field Emission Gun*), che applica un altissimo campo elettrico ad un filamento (in tungsteno solitamente) tale da estrarre e accelerare i suoi elettroni, senza scaldarlo (https://areeweb.polito.it/ricerca/carbongroup/fac_fesem.html). Viene così generato un fascio con un diametro minore rispetto alla generazione termoionica; da ciò deriva una migliore risoluzione e una minore distorsione elettrostatica, con il risultato di ottenere micrografie più chiare. Anche qui il campione viene fissato su un porta-campione con del nastro biadesivo, per poi essere dorato prima dell'inserimento nella camera del FESEM. In figura 5.2 è riportata un'immagine del FESEM del Politecnico di Torino.



Figura 5.2 Il FESEM del Politecnico di Torino.

Si è deciso di utilizzare il FESEM per ottenere informazioni sulla grandezza dei cristalli di sale, grazie alla capacità di ingrandimenti di gran lunga superiore rispetto al SEM.

5.4 Acquisizione della curva di idratazione

Obiettivo di questa tesi è anche caratterizzare il comportamento del materiale preparato per quanto riguarda la cinetica di idratazione del sale. Si tratta di un fattore importante da un punto di vista tecnologico in quanto la velocità con cui il sale si idrata è direttamente connessa alla velocità di rilascio del calore stoccato.

Per questa caratterizzazione è stato realizzato un sistema ad hoc: una bilancia (con accuratezza al centesimo di grammo) è stata inserita in una camera climatica, mantenuta a 23°C e al 50% di umidità relativa, per garantire sempre condizioni controllate di idratazione. La bilancia è stata connessa ad un computer portatile, e grazie ad un software è stato registrato il peso rilevato dalla bilancia, con un'accuratezza di due cifre significative e una frequenza di 10 punti al secondo. La bilancia ha un limite di acquisizione di tre ore dopo essersi calibrata; trascorso questo tempo, la bilancia si ricalibra automaticamente. Dunque, la prova ha una durata massima di tre ore.

La procedura di acquisizione della curva di idratazione avviene secondo i punti seguenti:

1. Il campione è posizionato in un barattolo di vetro, chiudibile con un coperchio avvitabile. Viene lasciato in stufa ventilata a 120°C, aperto, fino a completare la trasformazione del sale da esaidrato a monoidrato. Per la disidratazione è necessario un tempo variabile dai 20 ai 45 minuti, a seconda del campione sottoposto alla prova. Prima di procedere con la fase 2 è importante essere certi che il campione sia completamente disidratato, quindi per accertarsi che il tempo di permanenza in stufa sia sufficiente vengono eseguite due pesate di controllo, distanziate da un tempo di circa 5 minuti, riportando dopo ognuna di esse il campione in stufa. Se le pesate sono uguali non c'è stata ulteriore perdita di peso e si può proseguire.
2. Il barattolo contenente il campione viene chiuso per inibire l'idratazione nel trasporto e viene rapidamente portato alla bilancia in camera climatica.
3. Il contenitore viene riaperto esponendo il campione alle condizioni impostate nella camera climatica (23°C e 50% U.R.) e iniziando in questo modo il processo di reidratazione. L'incremento di peso viene misurato in funzione del tempo.

In figura 5.3 è inserito uno schema della procedura appena descritta.

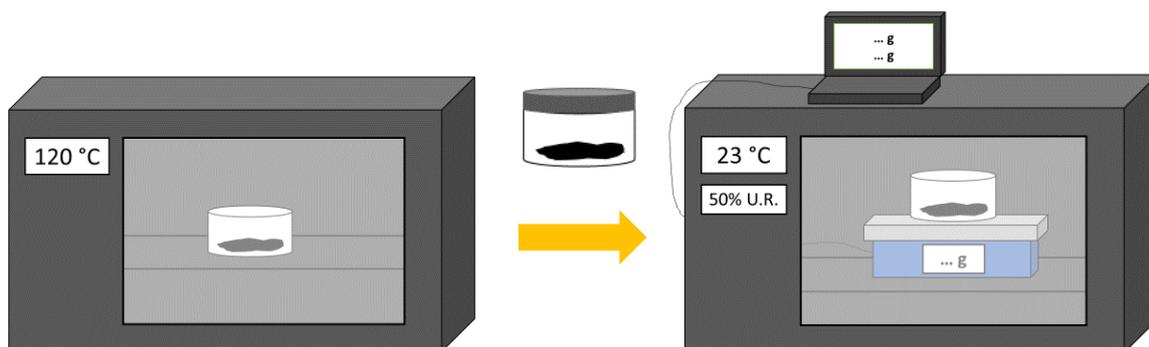


Figura 5.3 Schema della procedura di acquisizione della curva di idratazione.

Le curve saranno riportate in termini di incremento percentuale di peso, ovvero l'incremento di peso registrato (ottenuto sottraendo il peso del contenitore e del campione disidratato al peso misurato dalla bilancia, quindi in pratica sottraendo la prima misura registrata) normalizzato

sull'incremento teorico corrispondente a completa idratazione, il tutto moltiplicato per cento per esprimerlo in termini percentuali.

L'incremento teorico corrispondente a completa idratazione è calcolato in questo modo: in termini di peso molecolare le cinque molecole d'acqua che il bromuro di stronzio monoidrato acquisisce passando in forma esaidrata sono circa il 25% del peso totale del bromuro di stronzio esaidrato. Si può dire quindi che il campione, idratandosi in camera climatica, acquisirà circa il 25% della quantità in peso di sale esaidrato contenuto al suo interno quando si trova in stato di completa idratazione, ovvero la quantità in peso dell'acqua di idratazione da bromuro di stronzio monoidrato a esaidrato. Questa è la stessa quantità che viene persa con la disidratazione in stufa, a meno che avvengano precedentemente fenomeni di sovra-idratazione o non completa idratazione. Nelle equazioni 5.1, 5.2 e 5.3 vengono riportati i precedenti calcoli.

$$PM (SrBr_2 \cdot 6H_2O) = 356 \frac{g}{mol} \quad (5.1)$$

$$PM (H_2O) = 18 \frac{g}{mol} \quad (5.2)$$

$$\text{Frazione in peso di 5 molecole di } H_2O: \frac{18 \cdot 5}{356} = 0,25 \quad (5.3)$$

La pesata da cui si calcola questa quantità è quella dopo il punto 3 della procedura, dopo essersi accertati che il peso si sia stabilizzato in camera climatica e non aumenti più. Per essere certi che il campione sia completamente idratato anche qui vengono effettuate due pesate di controllo, qui distanziate da diverse ore. Se le pesate sono identiche si può essere ragionevolmente certi che il campione abbia raggiunto un equilibrio di idratazione in camera climatica.

Nel caso dei composti liofilizzati nella maggior parte dei casi le quantità di campione sottoposte alla prova sono di gran lunga minori a quelle preparate. Questo perché nel processo una parte del prodotto viene persa sulle pareti del contenitore.

L'errore connesso a questa misura è stato studiato registrando la cinetica del solo contenitore posto nelle stesse condizioni dei campioni precedenti. Si ipotizza che l'errore possa essere connesso a due fattori:

- La condensazione di acqua sulle pareti del contenitore.
- La deriva della bilancia.

In particolare è stata registrata la curva del barattolo vuoto 4 volte (sempre in termini di incremento di peso). In figura 5.4 sono riportate le 4 curve e, in rosso, la media.

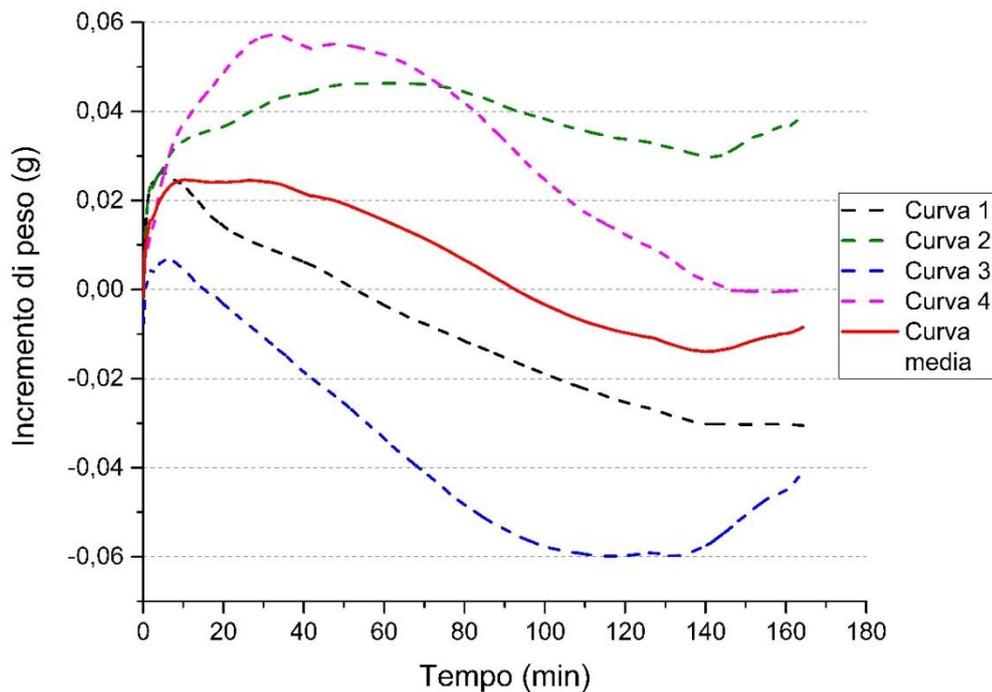


Figura 5.4 Curve del barattolo vuoto sottoposto alla stessa procedura dell'acquisizione della curva di idratazione.

Si osserva che la media delle curve a massa costante è compresa tra i $\pm 0,05$ g. Si è deciso di applicare ad ogni curva un errore percentuale dal 4 al 17% del suo valore in grammi al tempo x , a seconda dell'incremento totale di massa per idratazione. È chiaro quindi che campioni con incrementi totali maggiori avranno bande di errore più strette, perché su questi avrà meno peso l'errore della bilancia. In figura 5.5 si riporta un esempio di curva di idratazione.

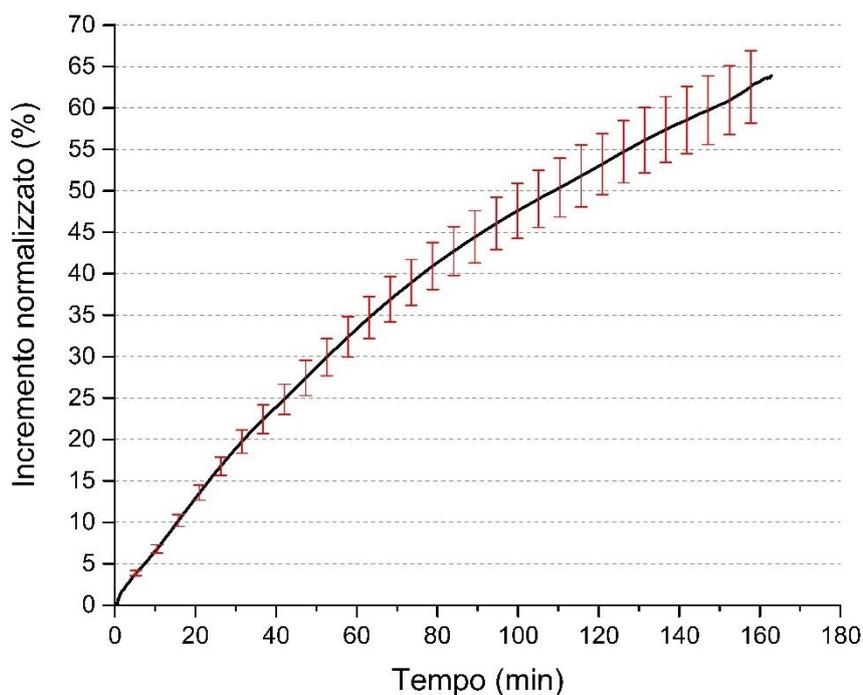


Figura 5.5 Esempio di curva di idratazione con banda di errore.

5.5 Ciclaggio

Sono stati effettuati 50 cicli di idratazione e disidratazione seguendo la procedura descritta nella sezione 5.4, sul sale tal quale, sul composito E/1:5 ottenuto per evaporazione dell'acqua e sulla schiuma con NFC della prima generazione ottenuta per liofilizzazione. La disidratazione viene effettuata lasciando il campione in stufa ventilata a 120°C per un tempo variabile tra i 20 e i 45 minuti, a seconda del campione come descritto nella sezione 5.4. L'idratazione avviene in camera climatica a 23°C e al 50% di umidità relativa. Per essere certi che il campione sia completamente idratato anche in questo caso vengono effettuate due pesate di controllo, qui distanziate da diverse ore. Se le pesate sono identiche si può essere ragionevolmente certi che il campione abbia raggiunto un equilibrio di idratazione in camera climatica. I campioni sono contenuti in barattoli di vetro chiudibili con coperchio avvitabile.

Dopo ogni passaggio, e prima del successivo, il campione viene pesato. Al ciclo 10, 20, 30 e 50 sono stati effettuati dei prelievi (di 50 mg per il sale tal quale e per il composito E/1:5 ottenuto per evaporazione dell'acqua, di 10 mg per la schiuma con NFC, date le minori quantità di quest'ultima). L'andamento delle pesate sarà dunque corretto tenendo conto dei prelievi. Sul materiale raccolto con questi prelievi sono state effettuate le seguenti analisi:

- DSC: per controllare se vi siano variazioni nella densità di stoccaggio.
- Curva di idratazione: per controllare se vi siano variazioni nella cinetica di idratazione.

Inoltre, al ciclo 50 è stata effettuata un'analisi SEM dei tre campioni.

6 Risultati

Sono qui riportati i risultati sperimentali ottenuti nel lavoro di Tesi. Per chiarezza di esposizione si è deciso di ordinarli secondo il metodo di preparazione utilizzato per i materiali (cominciando dal sale tal quale), per poi discutere del confronto tra di essi nel capitolo 7.

6.1 Bromuro di stronzio esaidrato

La caratterizzazione del bromuro di stronzio esaidrato tal quale svolgerà il ruolo di riferimento per i compositi.

6.1.1 DSC

In figura 6.1 è riportata la curva DSC acquisita per il bromuro di stronzio tal quale.

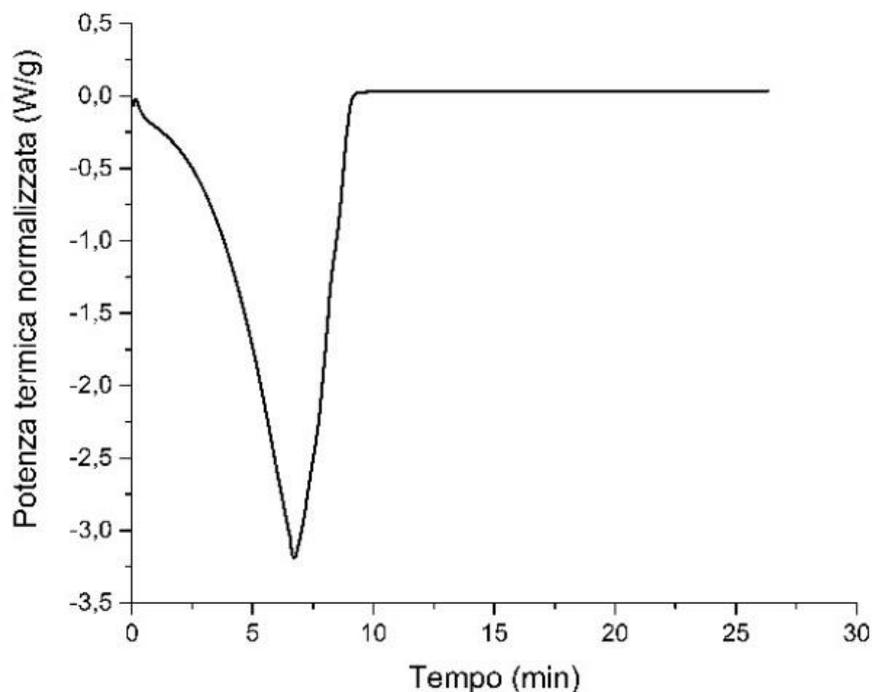


Figura 6.1 Curva DSC del sale tal quale.

Dal grafico della prova DSC si nota con chiarezza il picco endotermico di disidratazione. Misurandone l'integrale si ottiene un valore di $722,0 \frac{J}{g}$, decisamente più basso rispetto a quello trovato in letteratura ($899,5 \frac{J}{g}$).

6.1.2 Analisi morfologica

In figura 6.2 sono riportate due micrografie FESEM del bromuro di stronzio tal quale, a 5000 x (a) e 25000 x (b).

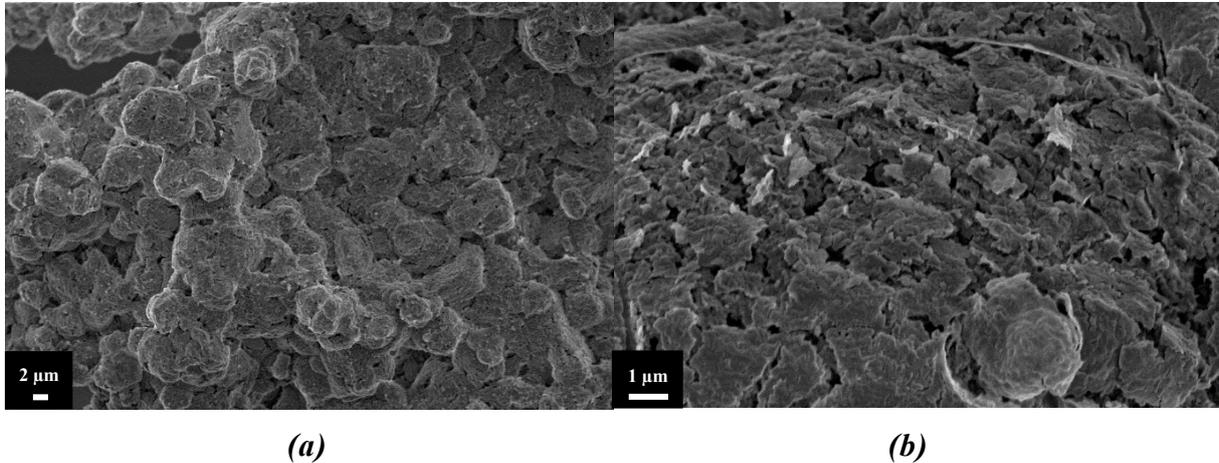


Figura 6.2 Micrografie FESEM di bromuro di stronzio a 5000 x (a) e 25000 x (b).

Per il sale tal quale si è deciso di utilizzare la microscopia FESEM invece che SEM, come accadrà nelle caratterizzazioni dei materiali seguenti, con l'obiettivo di individuare le dimensioni dei cristalli del sale. In queste immagini però si nota una struttura disordinata con grosse agglomerazioni, e non è possibile apprezzare la forma e le dimensioni dei singoli cristalli. Si conclude che questi presentino dimensione sub-micrometrica (si noti il marker in figura 6.2 b).

6.1.3 Curva di idratazione

La curva di idratazione è stata misurata su 2,59 g di $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Questa pesata è stata effettuata, per i motivi illustrati nella sezione 5.4, dopo il raggiungimento della completa idratazione in camera climatica. Il campione dopo il passaggio in stufa ha una massa di 2,03 g (ovvero il primo valore registrato dalla bilancia in camera climatica). Nell'equazione 6.1 si calcola l'incremento teorico di massa.

$$0,25 \cdot 2,59 \text{ g} = 0,65 \text{ g} \quad (6.1)$$

L'incremento di massa è normalizzato sull'incremento teorico corrispondente a completa idratazione di 0,65 g. Dunque, l'incremento totale di massa registrato (*i.e.* 0,56 g) è minore del teorico. Il motivo più probabile di questo comportamento è che il campione abbia cominciato a idratarsi nel barattolo chiuso durante lo spostamento in camera climatica, e che quindi il primo valore registrato (2,03 g) non sia effettivamente quello corrispondente al bromuro di stronzio monoidrato. La figura 6.3 riporta la curva di idratazione.

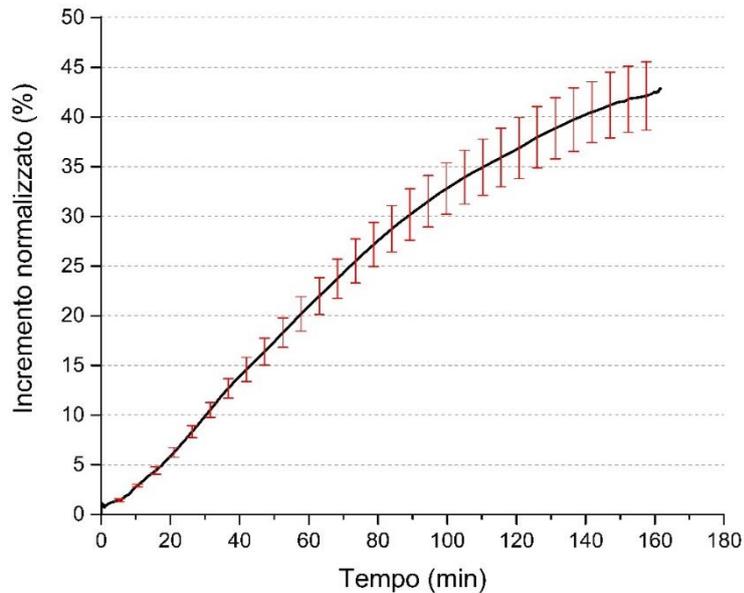


Figura 6.3 Curva di idratazione del sale tal quale.

Si nota che nel tempo di svolgimento della prova il bromuro di stronzio non è in grado di raggiungere la completa idratazione, ma dopo circa 160 minuti si ferma tra il 35% e il 45% del teorico circa. Si nota inoltre che la banda di errore non è eccessivamente ampia da impedire di apprezzare l'andamento della curva.

6.1.4 Cicli di idratazione a 23°C e 50 U.R.

Nei grafici in figura 6.4 si riportano l'andamento delle pesate effettuate prima e dopo ogni passaggio in stufa e in camera climatica per i 50 cicli svolti e l'andamento delle differenze di peso corrispondenti, ovvero della pesata dopo completa idratazione in camera climatica meno la pesata prima di entrare in camera climatica (ovvero dopo la disidratazione in stufa), per ogni ciclo.

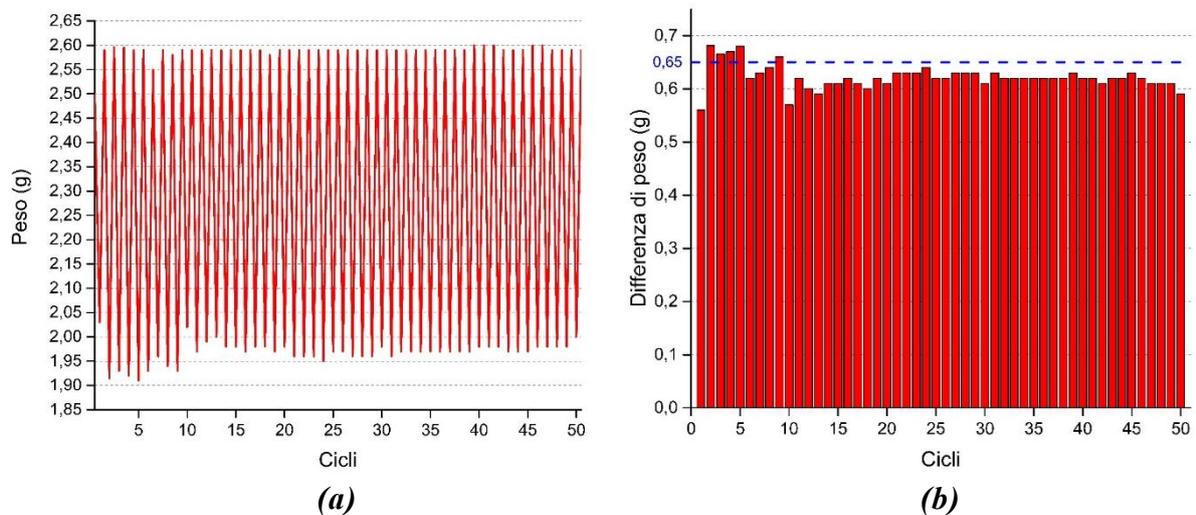


Figura 6.4 Andamento delle pesate (a) e delle differenze di peso tra campione idratato e disidratato (b) del campione di bromuro di stronzio tal quale sottoposto a ciclaggio.

È possibile notare come il sale raggiunga sempre la stessa massa a completa idratazione (2,60 g circa), mentre il campione in forma mono-idrata tenda ad aumentare di massa nei primi 10 cicli, per poi stabilizzarsi su un valore costante. Si può notare come il delta di peso si stabilizzi su un valore inferiore al teorico calcolato inizialmente (0,61 g circa invece che 0,65 g). Ciò potrebbe essere spiegato da un ingrossamento dei cristalli di sale, che dopo questo numero di cicli non è più in grado di raggiungere completa disidratazione per problemi di natura diffusiva che impediscono all'acqua di idratazione di essere liberata dal loro interno.

6.1.4.1 DSC

In figura 6.5 sono inserite le curve delle prove DSC effettuate sui prelievi.

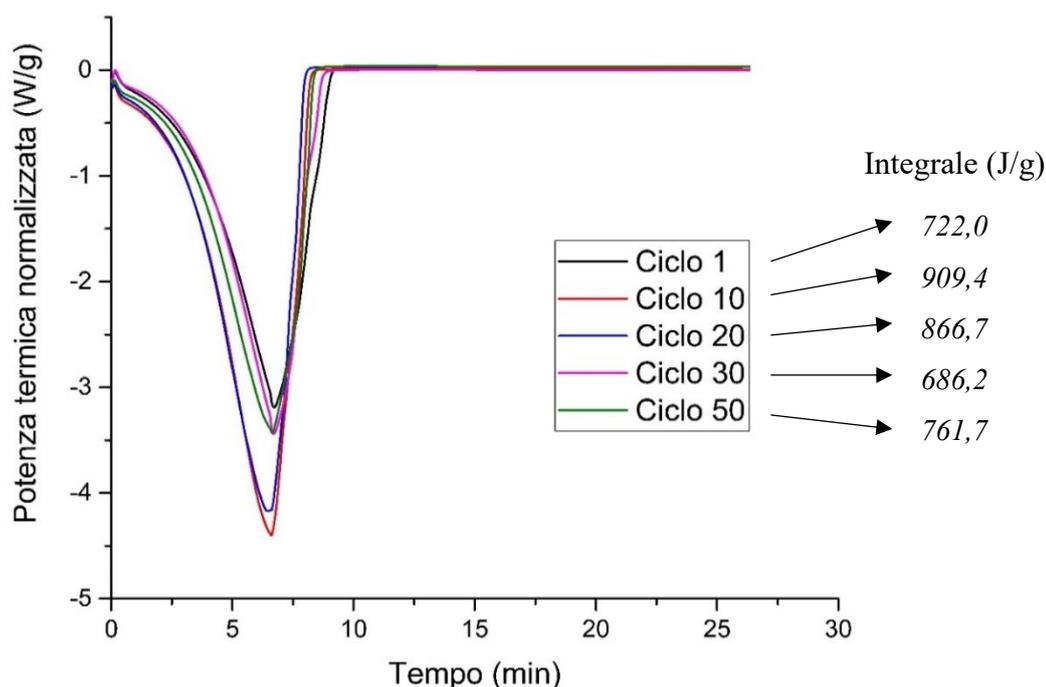


Figura 6.5 Curve DSC del sale sottoposto a ciclaggio.

La profondità del picco endotermico e quindi il suo integrale aumentano considerevolmente al ciclo 10 e al ciclo 20, mentre al ciclo 30 e 50 sono simili al ciclo 1. L'aumento dell'integrale potrebbe essere correlato ad una sovra-idratazione del sale; ciò giustificherebbe la richiesta di più energia per rimuovere anche l'acqua adsorbita. Non si nota però un aumento nell'andamento delle pesate. Ciò si potrebbe spiegare con la presenza di due fenomeni competitivi: l'adsorbimento di acqua di over-idratazione sulla superficie dei cristalli di sale, che però aumentando di dimensione non riescono a completare l'idratazione al loro interno per problemi di natura diffusiva.

In figura 6.6 si trovano quattro fotografie del campione di bromuro di stronzio dopo idratazione in camera climatica, dopo il primo ciclo e dopo 10, 20 e 50 cicli.

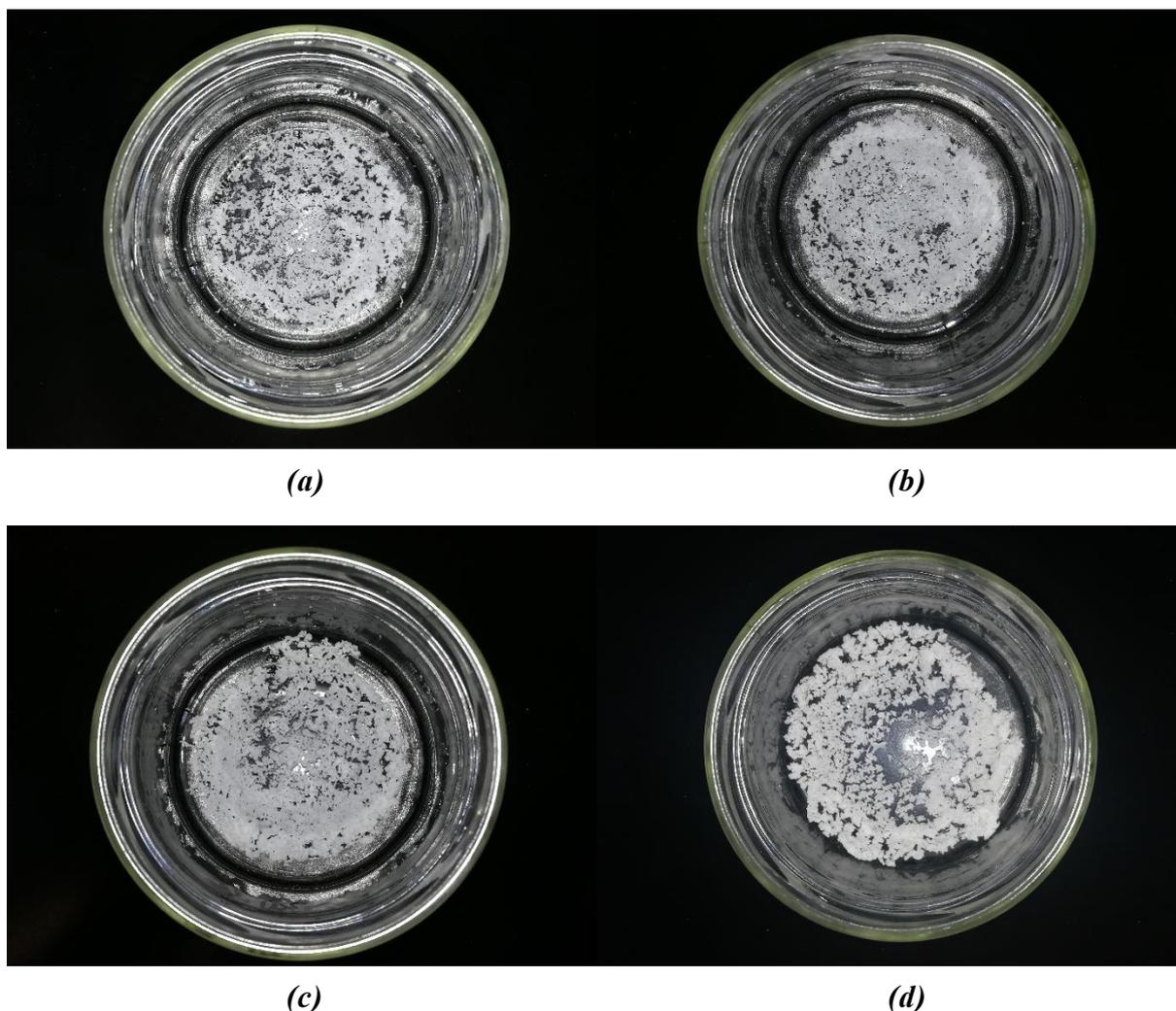


Figura 6.6 Fotografia del bromuro di stronzio esaidrato, dopo completa idratazione in camera climatica, dopo 1 ciclo (a), 10 cicli (b), 20 cicli (c) e 50 cicli (d).

Si può notare che già dopo 10 e 20 cicli, figura 6.6 (b) e (c) rispettivamente, il sale appare più agglomerato che in figura 6.6 (a). Si può correlare questo aumento di agglomerazione con una sovra-idratazione, ipotesi che può essere confermata anche dal valore degli integrali dei picchi DSC a 10 e 20 cicli.

6.1.4.2 Analisi morfologica

Al fine di analizzare i cambiamenti morfologici del bromuro di stronzio tal quale sono state effettuate delle micrografie SEM del campione dopo 50 cicli. In figura 6.7 sono inserite due micrografie del sale.

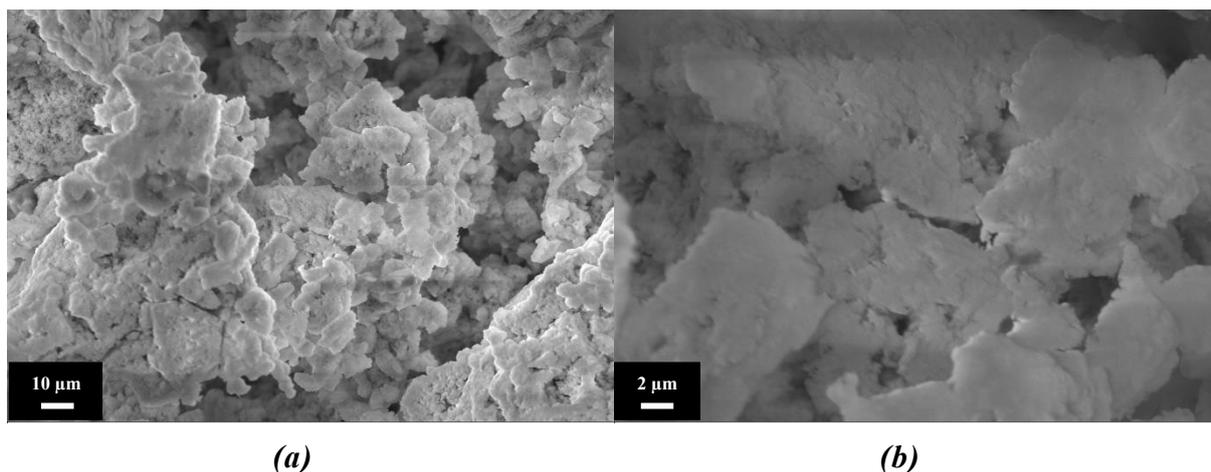


Figura 6.7 Micrografie del bromuro di stronzio dopo 50 cicli a 1000 x (a) e 5000 x (b).

Nell'immagine a 5000 ingrandimenti, figura 6.7 (a), si nota che il sale ciclatο si presenta in una forma più agglomerata rispetto al sale non ciclatο, mostrato allo stesso ingrandimento nella micrografia in figura 6.2 (a).

6.1.4.3 Curva di idratazione

In figura 6.8 sono riportate le curve di idratazione acquisite sul campione a diversi stadi di avanzamento del ciclaggio.

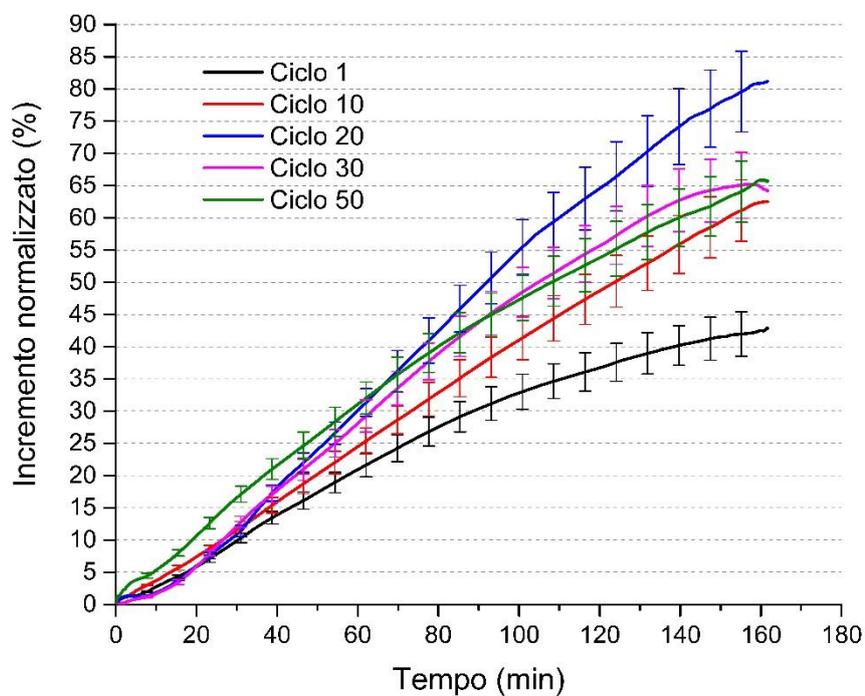


Figura 6.8 Curve di idratazione del bromuro di stronzio sottoposto a ciclaggio.

Si può notare come la cinetica di idratazione del sale, dopo un aumento di velocità iniziale, non vari considerevolmente. L'andamento al decimo ciclo aumenta sensibilmente rispetto al ciclo 1 e appare ancora più rapido al ciclo 20, per poi tornare ai cicli 30 e 50 ad un andamento simile al ciclo 10. A questi cicli raggiunge un livello di idratazione compreso tra il 60 e il 70 % del teorico. Si può correlare questo andamento ad un contributo della sovra-idratazione alla cinetica.

6.2 Compositi sale/grafite

Dopo alcuni tentativi per ottimizzare la procedura sono stati preparati due campioni con le quantità e le proporzioni in peso delle sospensioni iniziali riportate in tabella 6.1.

Tabella 6.1 Composizione delle sospensioni per i compositi preparati per evaporazione dell'acqua.

		<i>ENG</i>	<i>SrBr₂·6H₂O</i>	<i>H₂O</i>
E/1:5	<i>Proporzione (in peso)</i>	1	5	10
	<i>Quantità (in peso)</i>	0,5 g	2,5 g	5 g
E/1:10	<i>Proporzione (in peso)</i>	1	10	10
	<i>Quantità (in peso)</i>	0,5 g	5 g	5 g

Come si vede in tabella il secondo composito contiene, a parità di grafite espansa, più sale del primo. La solubilità del bromuro di stronzio in acqua a 20°C è 2,85 g/ml, dunque 2,85 g di SrBr₂·6H₂O per grammo di H₂O. Le due soluzioni preparate sono quindi ampiamente sotto il limite di saturazione. Dopo l'aggiunta della grafite espansa, durante il riscaldamento su piastra, l'acqua viene progressivamente eliminata fino a portare la soluzione a saturazione. Il bromuro di stronzio comincia dunque a precipitare, concludendo poi la precipitazione in stufa a vuoto.

I compositi preparati per evaporazione dell'acqua si presentano alla vista come una polvere nera, con una granulometria maggiore rispetto alla grafite espansa tal quale. In figura 6.9 se ne riportano due fotografie.

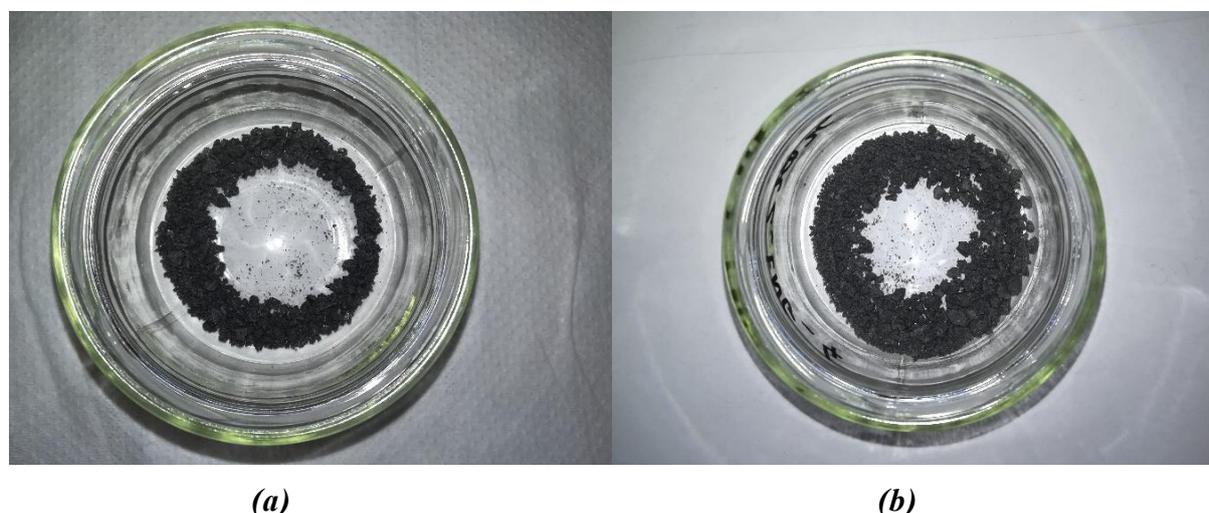


Figura 6.9 Fotografie del campione E/1:5 (a) e del campione E/1:10 (b).

6.2.1 DSC

In figura 6.10 sono riportate le curve DSC per i due compositi preparati con la tecnica di evaporazione dell'acqua.

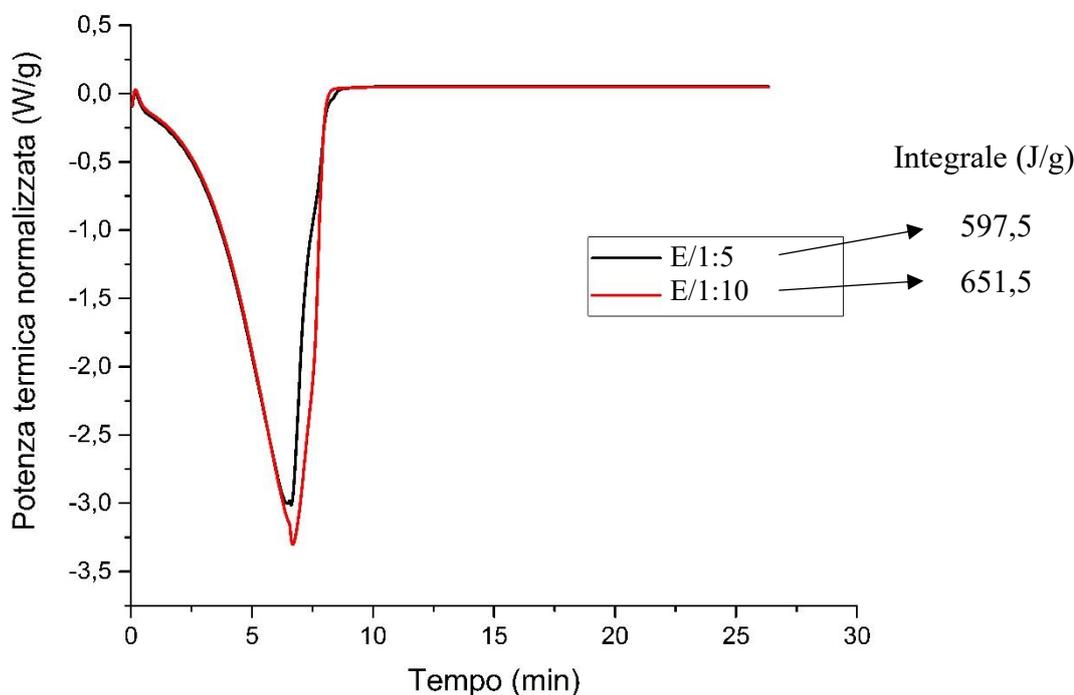


Figura 6.10 Curve DSC dei due compositi.

Si può notare come la curva del composito E/1:10, che contiene più sale del composito E/1:5 a parità di grafite, presenti un picco endotermico più profondo e più largo. Ciò è confermato dai valori degli integrali corrispondenti.

Ricordando le composizioni dei due compositi (riportate in tabella 6.1) e l'integrale della curva DSC del sale tal quale ($722,0 \frac{J}{g}$), supponendo che il sale sia distribuito uniformemente nel materiale, si possono eseguire i calcoli inseriti nelle equazioni 6.2 e 6.3.

- E/1:5: il sale è presente per $i \frac{5}{6}$ del peso totale, quindi:

$$\text{Valore atteso} = \frac{5}{6} \cdot 722,0 \frac{J}{g} = 601,7 \frac{J}{g} \quad (6.2)$$

- E/1:10: il sale è presente per $i \frac{10}{11}$ del peso totale, quindi:

$$\text{Valore atteso} = \frac{10}{11} \cdot 722,0 \frac{J}{g} = 656,4 \frac{J}{g} \quad (6.3)$$

In entrambi i casi questi valori sono molto simili agli integrali calcolati nelle curve DSC dei compositi (figura 6.10).

6.2.2 Analisi morfologica

In figura 6.11 sono riportate alcune micrografie SEM di due zone a confronto del campione E/1:5 a diversi ingrandimenti.

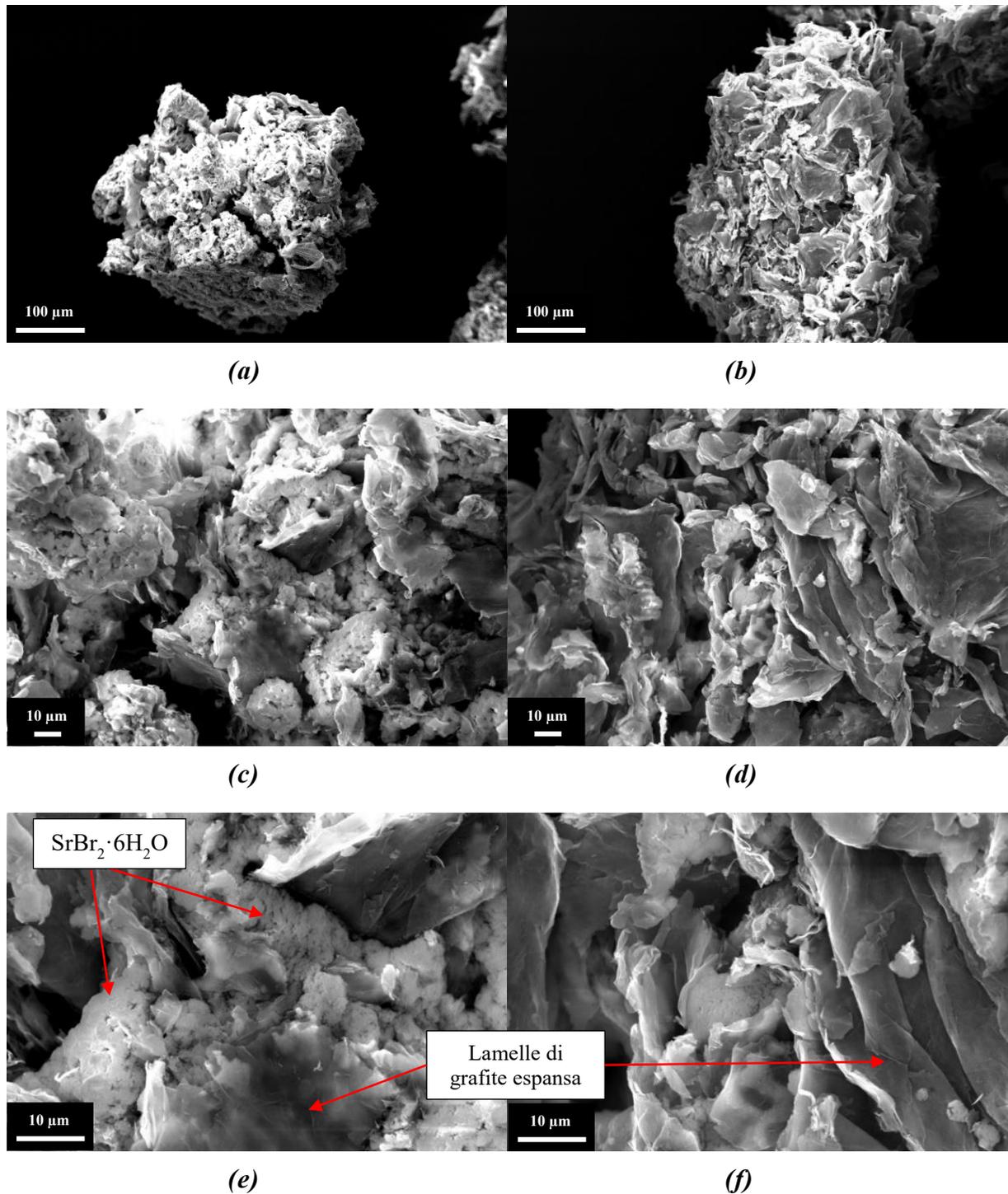


Figura 6.11 Micrografie SEM di due zone del campione E/1:5 a 250 x, (a) e (b), 1000 x, (c) e (d), 2500 x, (e) ed (f).

In queste immagini si può apprezzare la morfologia microscopica del campione E/1:5. Si notano gli agglomerati di sale precipitati nelle porosità della grafite espansa. Il sale però non appare ben distribuito sulle lamelle, e non forma una copertura sulla loro superficie. Inoltre, la struttura non appare porosa, quindi il sale con questa distribuzione è in quantità tale da occludere le porosità della grafite espansa. Sono riportate le micrografie di due aree diverse del materiale per far notare al lettore che si riscontrano zone più ricche di sale, figura 6.11 (a), (c) ed (e), e zone più povere di sale, figura 6.11 (b), (d) ed (f).

In figura 6.12 sono riportate due micrografie SEM del campione E/1:10.

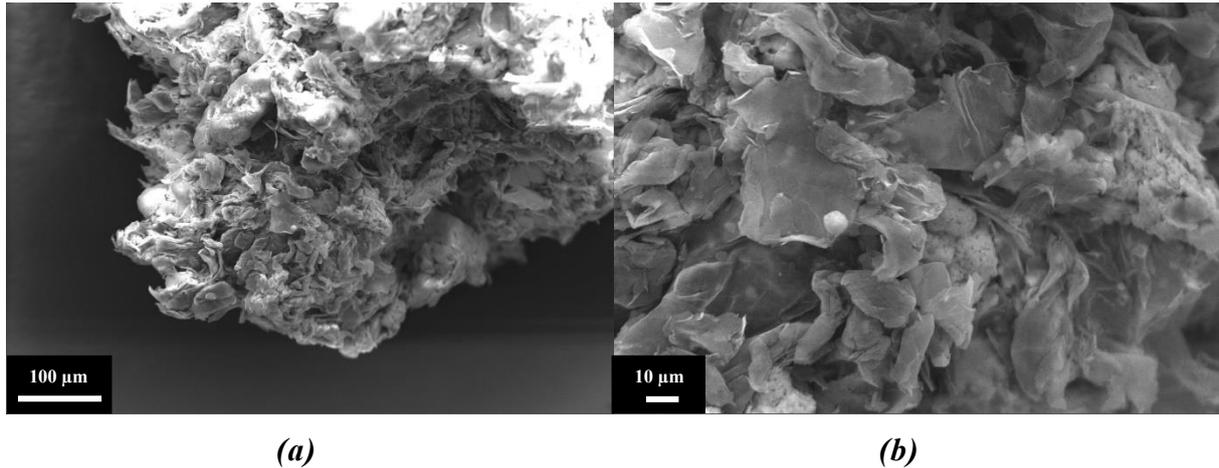


Figura 6.12 Micrografie SEM della stessa zona del campione E/1:10 a 250 x (a) e 1000 x (b).

Alla vista non si apprezzano differenze con le micrografie del campione E/1:5. Anche in questo caso il sale forma dei grossi agglomerati nelle porosità tra le lamelle, senza formare una copertura su di esse e generando una struttura molto compatta.

6.2.3 Curva di idratazione

Per quanto riguarda il campione E/1:5, dopo il passaggio in stufa ha una massa di 2,15 g, completata l'idratazione in camera climatica ha una massa di 2,7 g, con un delta totale di 0,55 g. Supponendo di nuovo che la distribuzione del sale nel materiale sia uniforme, e ricordandosi che il sale è presente per $\frac{5}{6}$ del peso totale, si può calcolare prima la quantità di sale nel campione (equazione 6.4) e poi l'incremento di peso teorico su cui normalizzare la curva (equazione 6.5).

$$\frac{5}{6} \cdot 2,7 \text{ g} = 2,25 \text{ g} \quad (6.4)$$

$$0,25 \cdot 2,25 \text{ g} = 0,56 \text{ g} \quad (6.5)$$

L'incremento totale (0,55 g) corrisponde circa a quello teorico. In figura 6.13 è riportata la curva di idratazione.

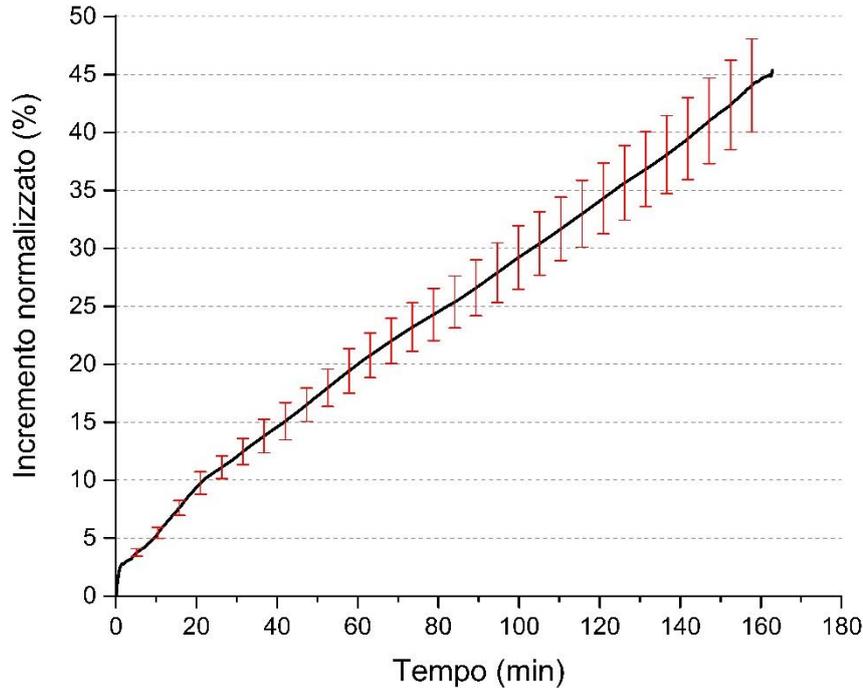


Figura 6.13 Curva di idratazione del campione E/1:5.

Nella durata della prova (circa tre ore) il campione raggiunge un livello di idratazione compreso tra il 40 e il 50% circa del teorico. Quindi il campione raggiungerà l'idratazione teorica in tempi più lunghi di quelli di svolgimento della prova.

Per quanto riguarda il campione E/1:10, il campione dopo il passaggio in stufa ha una massa di 4,01 g, raggiunta completa idratazione in camera climatica ha una massa di 5,16 g, con un delta di 1,15 g. Tenendo conto che il sale è presente per $i \frac{10}{11}$ del peso totale, nelle equazioni 6.6 e 6.7 si calcola l'incremento teorico di peso.

$$\frac{10}{11} \cdot 5,16 \text{ g} = 4,69 \text{ g} \quad (6.6)$$

$$0,25 \cdot 4,69 \text{ g} = 1,17 \text{ g} \quad (6.7)$$

L'incremento reale di massa (1,15 g) è quindi molto vicino all'incremento teorico. In figura 6.14 è riportata la curva di idratazione del campione E/1:10.

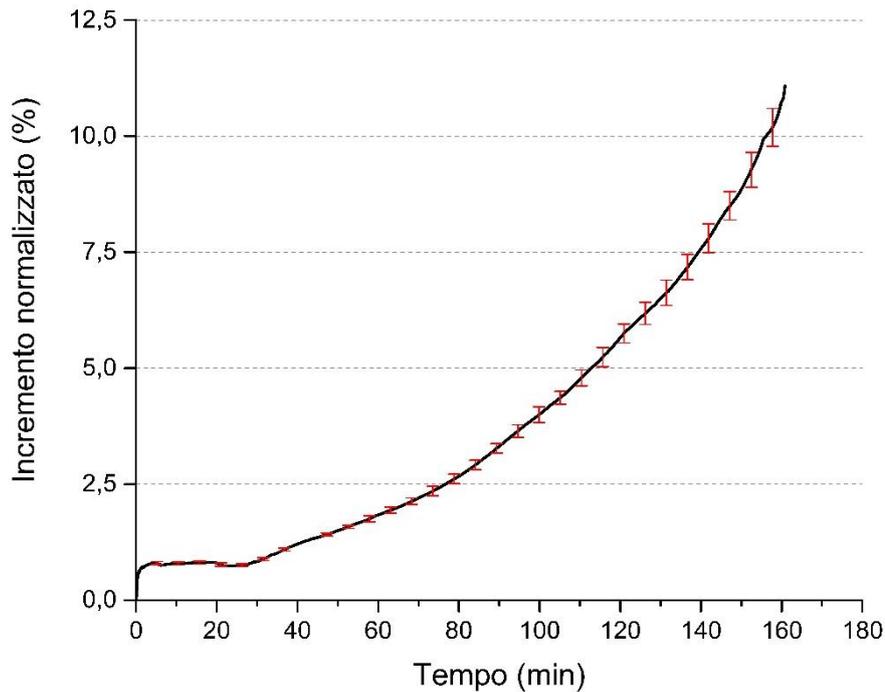


Figura 6.14 Curva di idratazione del campione E/1:10.

Nella durata della prova il campione E/1:10 raggiunge un grado di idratazione davvero modesto, solo del 12% circa. Si può correlare questo comportamento all'ostruzione delle porosità della grafite ad opera della grande quantità di sale (doppia rispetto al campione E/1:5), tenendo conto che la granulometria dei due campioni è simile. Quindi la permeabilità dell'acqua all'interno di questo materiale massivo potrebbe essere inibita dalla presenza di una massa compatta di sale e grafite espansa.

6.2.4 Cicli di idratazione a 23°C e 50 U.R.

Nel grafico in figura 6.15 sono riportati l'andamento delle pesate e delle differenze di peso corrispondenti del composito E/1:5 durante il ciclaggio.

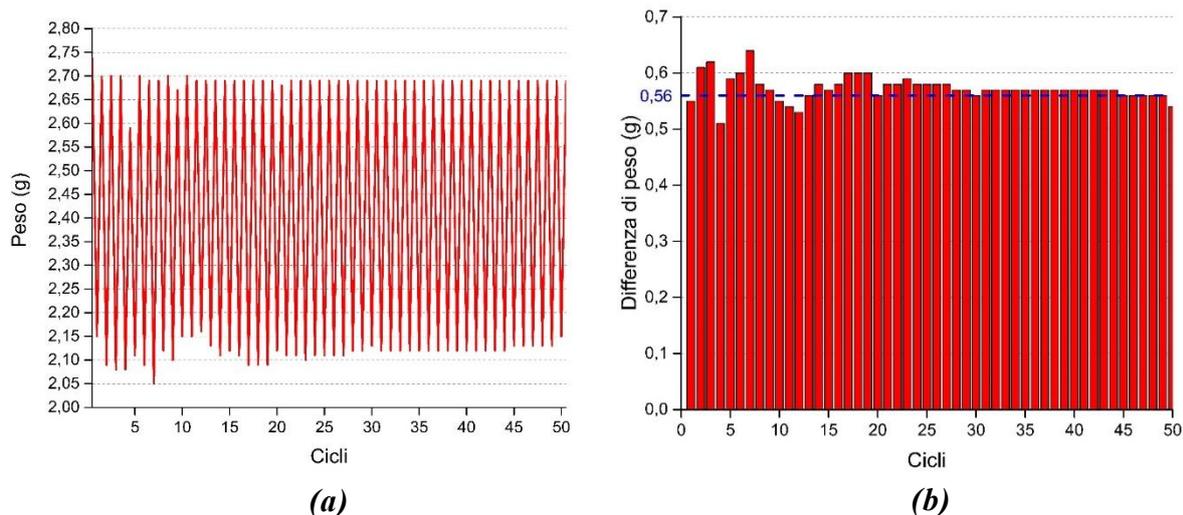


Figura 6.15 Andamento delle pesate (a) e delle differenze di peso tra campione idratato e disidratato (b) del composito E/1:5 sottoposto a ciclaggio.

Si può notare come le pesate, dopo i primi 15 cicli, presentino un andamento stabile. Anche qui appare evidente la stabilizzazione della differenza di peso dopo i primi 15-20 cicli.

In figura 6.16 sono inserite due fotografie del composito E/1:5 prima del ciclaggio e dopo 50 cicli, entrambe in condizioni di completa idratazione.

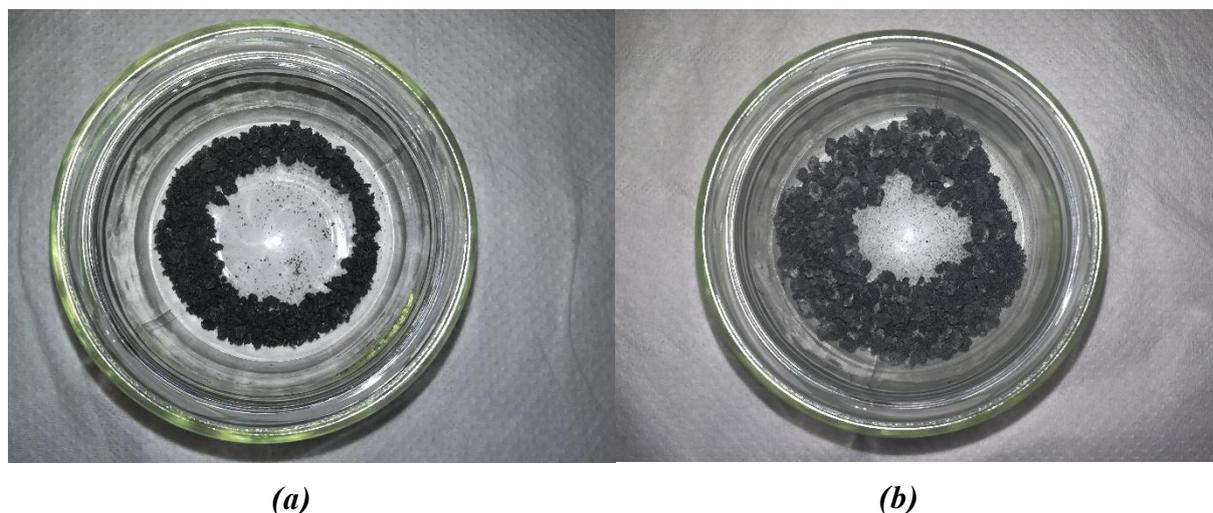


Figura 6.16 Campione E/1:5 non ciclato (a) e dopo 50 cicli (b).

Il composito ciclato, figura 6.16 (b), presenta un colore più bianco del composito non ciclato, figura 6.16 (a). È possibile che ciò sia il risultato di un aumento della dimensione dei cristalli per agglomerazione durante il ciclaggio, oppure di una migrazione del sale verso l'esterno del composito, causato da una parziale solubilizzazione del sale nell'acqua adsorbita in eccesso per sovra-idratazione (processo di deliquescenza, spiegato nel capitolo 2) durante il ciclaggio.

6.2.4.1 DSC

In figura 6.17 sono riportate le curve DSC del composito E/1:5 al ciclo 1, 10, 20, 30 e 50.

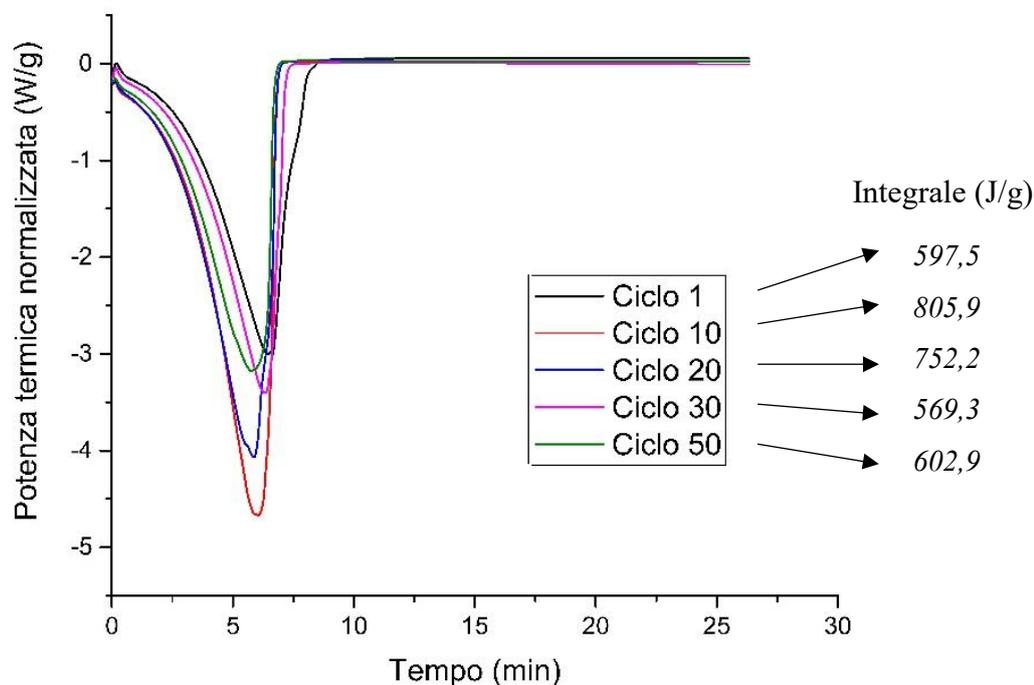


Figura 6.17 Curve DSC del campione E/1:5 sottoposto a ciclaggio.

Appare evidente come vi sia un aumento iniziale dell'integrale, che ad un numero di cicli più alto (30 e 50) torna a stabilizzarsi ad un valore vicino a quello iniziale. Esattamente come nel caso del sale tal quale si potrebbe essere verificata una sovra-idratazione durante i primi 20 cicli, ma anche in questo caso non si registra una variazione nell'andamento delle pesate (figura 6.15).

6.2.4.2 Analisi morfologica

In figura 6.18 sono riportate quattro micrografie del campione E/1:5 non ciclato, (a) e (c), rispettivamente a 1000 e 2500 ingrandimenti, e dopo 50 cicli, (b) e (d), di nuovo a 1000 e 2500 ingrandimenti.

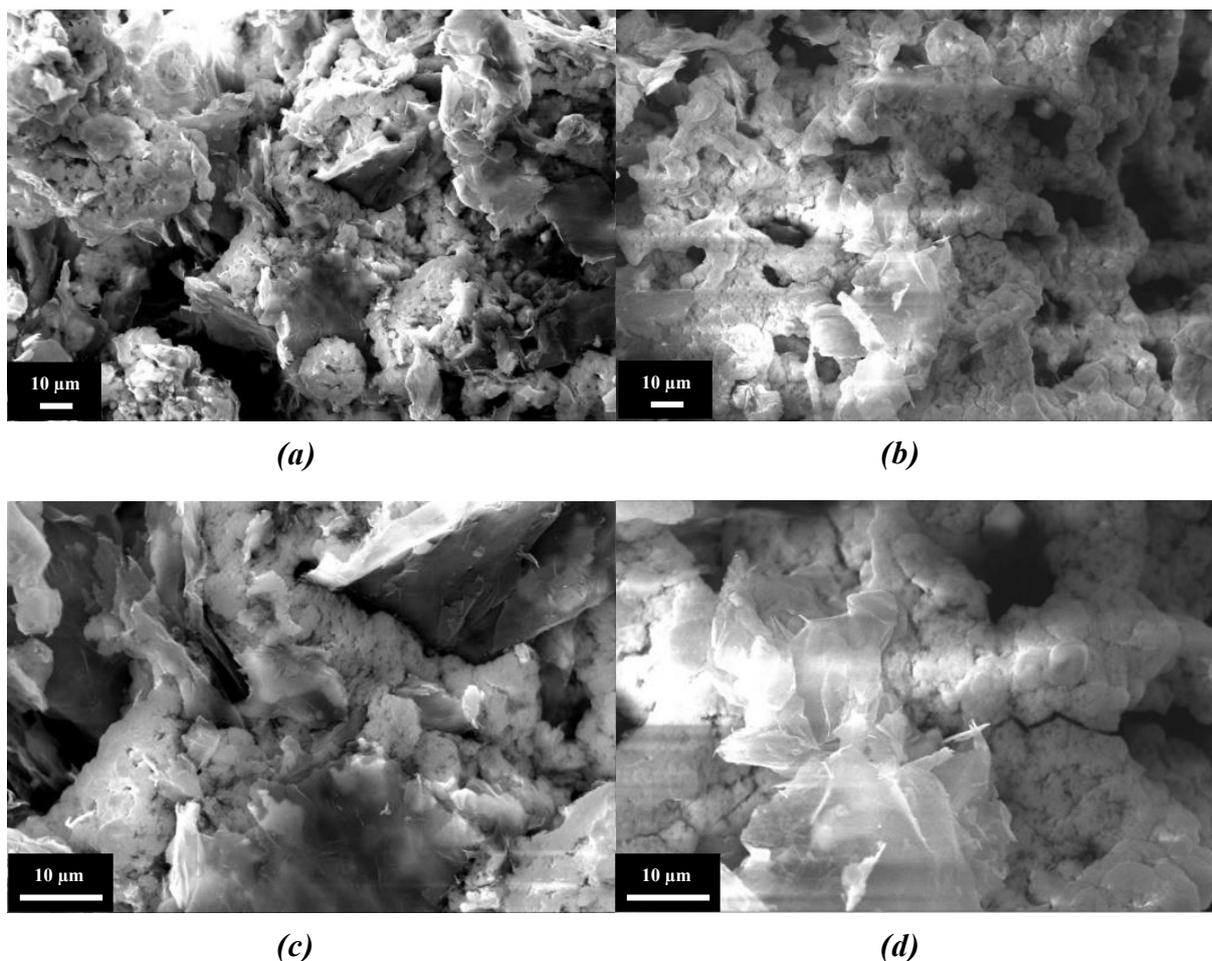


Figura 6.18 Micrografie SEM a 1000 x del campione E/1:5 non ciclato (a) e ciclato (b), e a 2500 x del composito non ciclato (c) e ciclato (d).

Nella morfologia del sale non appaiono sostanziali differenze tra il campione ciclato e quello non ciclato a questi ingrandimenti. Nel campione ciclato, figura 6.18 (b) e (d), il sale si presenta in una forma agglomerata simile a quella osservata nel campione non ciclato, figura 6.18 (a) e (c). Ciò potrebbe significare che la matrice sia riuscita a stabilizzare il sale, inibendo la migrazione del sale solubilizzato per deliquescenza e così l'ulteriore agglomerazione dei cristalli.

6.2.4.3 Curva di idratazione

In figura 6.19 sono riportate le curve di idratazione del campione E/1:5 a diversi punti di avanzamento del ciclaggio.

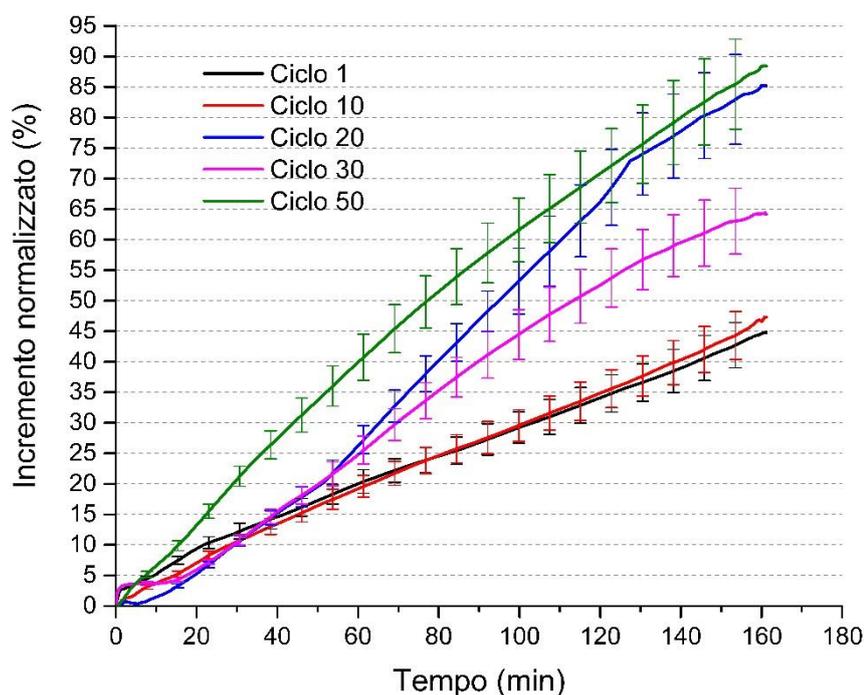


Figura 6.19 Curve di idratazione del campione E/1:5 a diversi punti di avanzamento del ciclaggio.

La cinetica di idratazione sembra seguire un andamento di miglioramento crescente con l'avanzare del ciclaggio. Al ciclo 50 il campione raggiunge un grado di idratazione compreso tra l'85% e la completa idratazione, con una cinetica molto più rapida del campione al ciclo 1.

6.3 Compositi sale/grafite/legante per evaporazione dell'acqua

Il processo è stato ripetuto in presenza dei polimeri nella sospensione iniziale. Il metodo di preparazione della sospensione è quello illustrato per la liofilizzazione nel capitolo "Metodi", le quantità e le proporzioni in peso sono indicate in tabella 6.2.

Tabella 6.2 Composizione delle sospensioni per i compositi sale/grafite/legante preparati per evaporazione dell'acqua.

		<i>ENG</i>	<i>SrBr₂·6H₂O</i>	<i>H₂O</i>	<i>Legante</i>
Campione E_PAA/1:5:1	<i>Proporzione (in peso)</i>	1	5	10	1
	<i>Quantità (in peso)</i>	0,5 g	2,5 g	5 g	0,5 g
Campione E_PDAC/1:5:1	<i>Proporzione (in peso)</i>	1	5	10	1
	<i>Quantità (in peso)</i>	0,5 g	2,5 g	5 g	0,5 g
Campione E_NFC/1:5:1	<i>Proporzione (in peso)</i>	1	5	112	1
	<i>Quantità (in peso)</i>	0,5 g	2,5 g	56,16 g	0,5 g

I compositi prodotti per evaporazione dell'acqua contenenti i leganti polimerici hanno l'aspetto di una polvere nera, come mostrato in figura 6.20. Il composito con NFC si presenta molto agglomerato e con diverse scaglie di materiale.

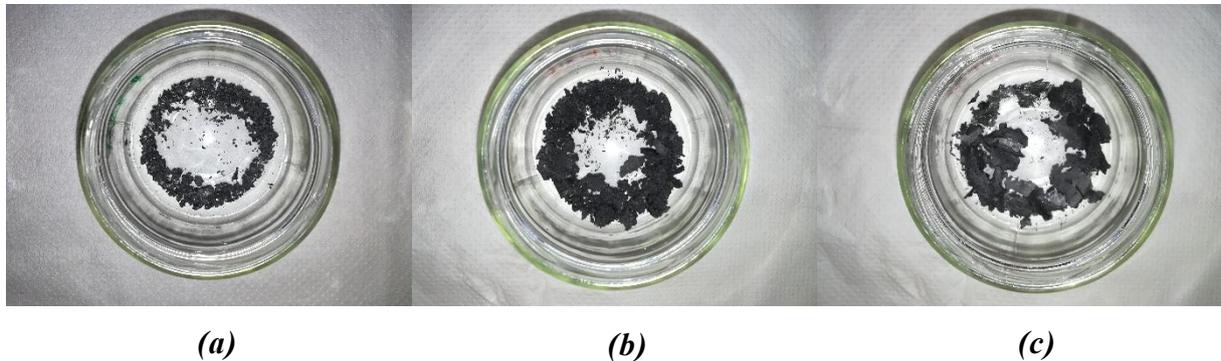


Figura 6.20 Fotografie dei compositi E_PAA/1:5:1 (a), E_PDAC/1:5:1 (b) e E_NFC/1:5:1 (c).

6.3.1 DSC

In figura 6.21 si riportano le curve DSC dei compositi prodotti per evaporazione dell'acqua contenenti PAA, PDAC e NFC.

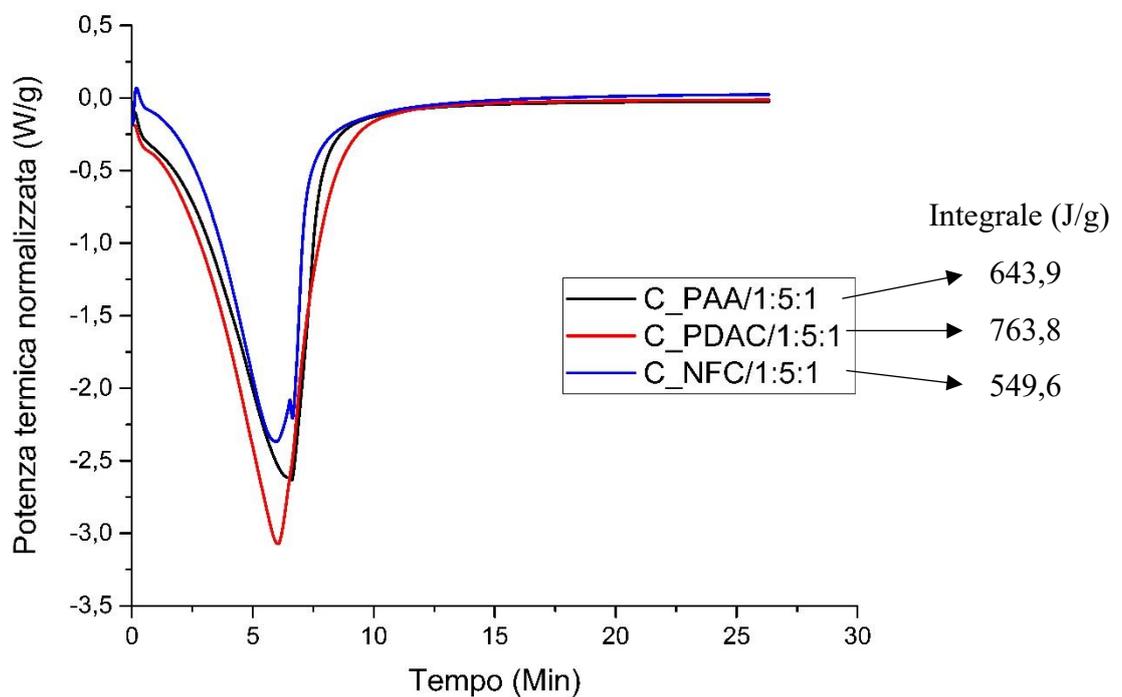


Figura 6.21 Curve DSC dei compositi preparati per evaporazione dell'acqua con leganti.

Le curve dei compositi contenenti PAA e PDAC presentano una forma regolare, invece quella del composito contenente NFC presenta un'irregolarità nel picco endotermico, ovvero uno sdoppiamento, probabilmente correlato alla presenza del legante.

Tenendo conto delle proporzioni con cui sono stati preparati i compositi, dove per tutti e tre il sale (supponendo che sia distribuito uniformemente) occupa i $\frac{5}{7}$ in peso del materiale, ricordando l'integrale della curva DSC del sale tal quale ($722,0 \frac{J}{g}$), si può svolgere il calcolo riportato in equazione 6.8.

$$\text{Valore atteso} = \frac{5}{7} \cdot 722,0 \frac{J}{g} = 515,7 \frac{J}{g} \quad (6.8)$$

In tabella 6.3 sono riportati gli integrali corrispondenti ad ogni curva e il valore corrispondente in percentuale rispetto al valore atteso.

Tabella 6.3 Integrali delle curve DSC dei compositi preparati per evaporazione dell'acqua con leganti.

	E_PAA/1:5:1	E_PDAC/1:5:1	E_NFC/1:5:1
<i>Integrale ($\frac{J}{g}$)</i>	643,9	763,8	549,6
<i>% rispetto al teorico ($515,7 \frac{J}{g}$)</i>	124,9 %	148,1 %	106,6 %

Quindi appare evidente che nel caso dei compositi contenenti PAA e PDAC gli integrali siano nettamente maggiori del solo contributo dato dal sale. C'è dunque un ulteriore contributo dato da questi polielettroliti, che essendo molto affini all'acqua ne adsorbono una quota. Questo può essere un vantaggio per un materiale utilizzato per stoccaggio termico, dato che contribuisce ad aumentare la densità di stoccaggio. Il PDAC per questa proprietà viene anche utilizzato nella produzione di sensori di umidità [27].

6.3.2 Analisi morfologica

In figura 6.22 sono riportate alcune micrografie SEM di due zone del composito E_PAA/1:5:1, messe a confronto a diversi ingrandimenti.

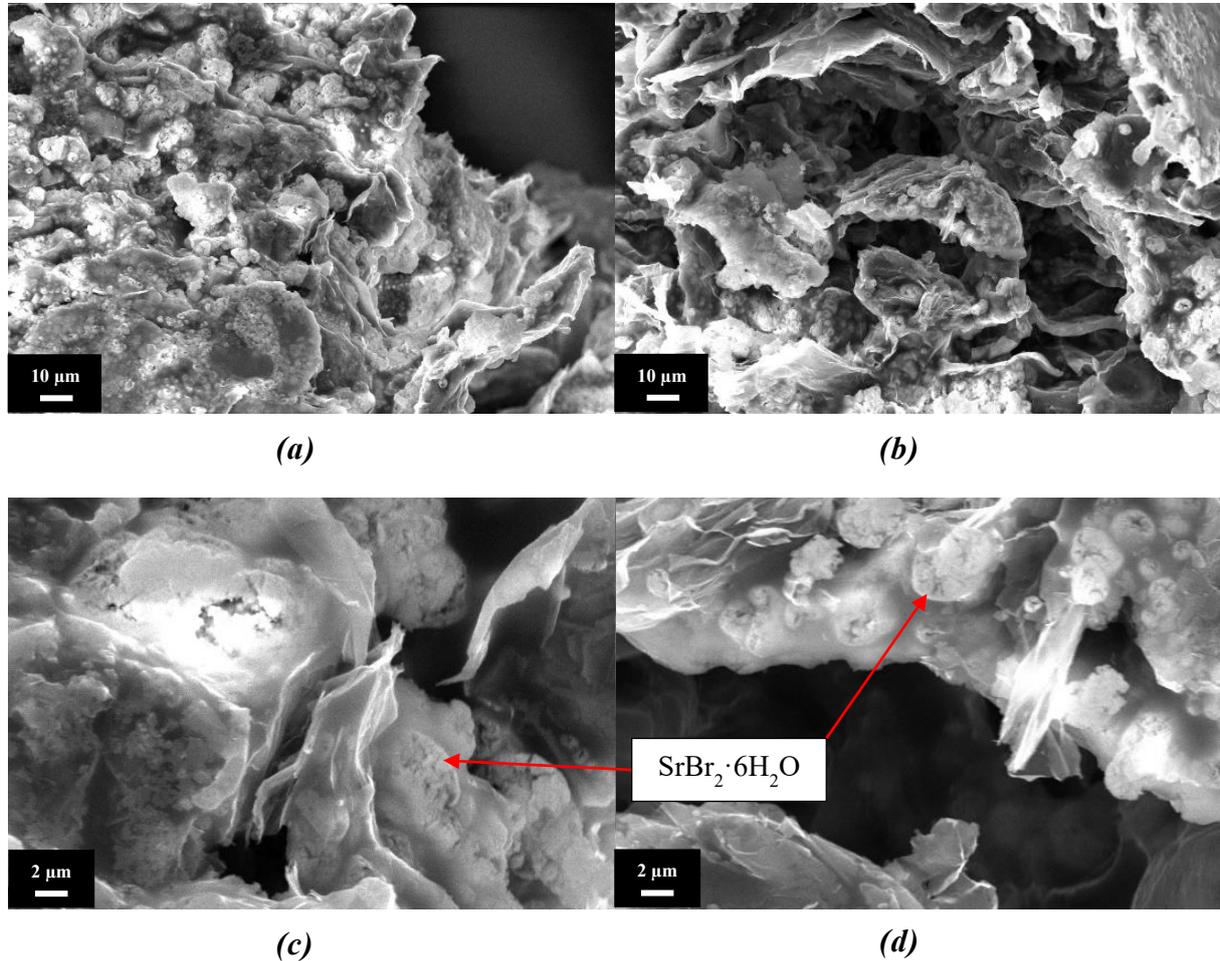


Figura 6.22 Micrografie SEM di due zone del composito E_PAA/1:5:1 a 1000 x, (a) e (b), e 5000 x, (c) e (d).

In queste micrografie la superficie delle lamelle appare coperta dal sale, anche se non uniformemente distribuito e raccolto ad agglomerati. Questo potrebbe significare che la presenza del legante abbia in effetti favorito la formazione di una migliore copertura del sale sulle lamelle, presumibilmente per un'interazione tra i cristalli di sale già formati e la superficie della grafite espansa mediata dal legante.

In figura 6.23 sono riportate delle micrografie SEM a diversi ingrandimenti di due zone del composito E_PDAC/1:5:1, messe a confronto.

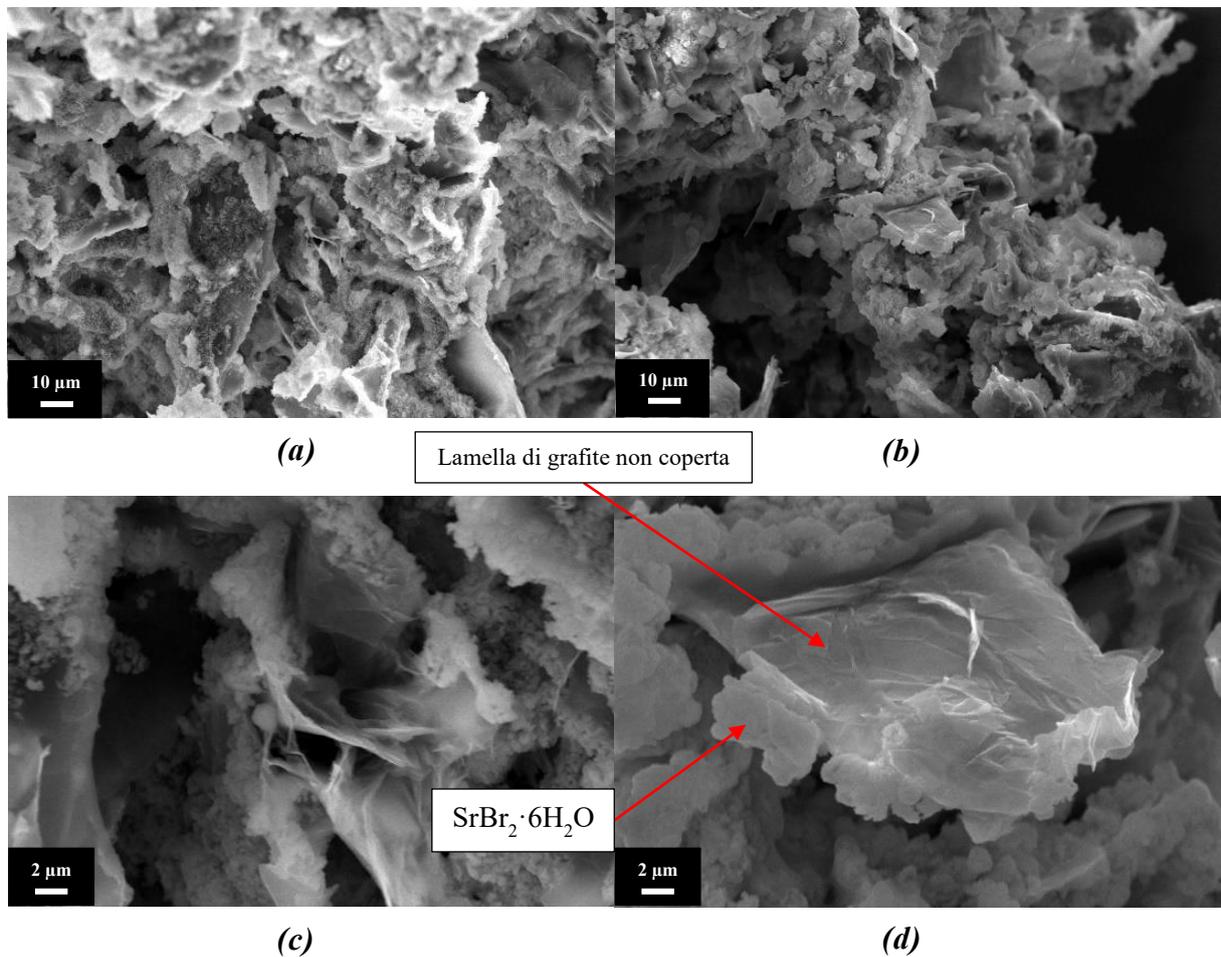


Figura 6.23 Micrografie SEM di due zone del composito E_PDAC/1:5:1 a 1000 x, (a) e (b), e 5000 x, (c) e (d).

Qui il sale appare ben distribuito sulla grafite espansa in una zona, figura 6.23 (a) e (c), mentre nell'altra si nota una lamella non coperta di sale, figura 6.23 (b) e (d). Questo però sembra essere solo un effetto locale, in generale il sale appare disperso sulla grafite espansa, formando una copertura continua migliore di quella del campione E_PAA/1:5:1.

In figura 6.24 sono riportate delle micrografie SEM di due zone del composito E_NFC/1:5:1, anche qui confrontate a diversi ingrandimenti.

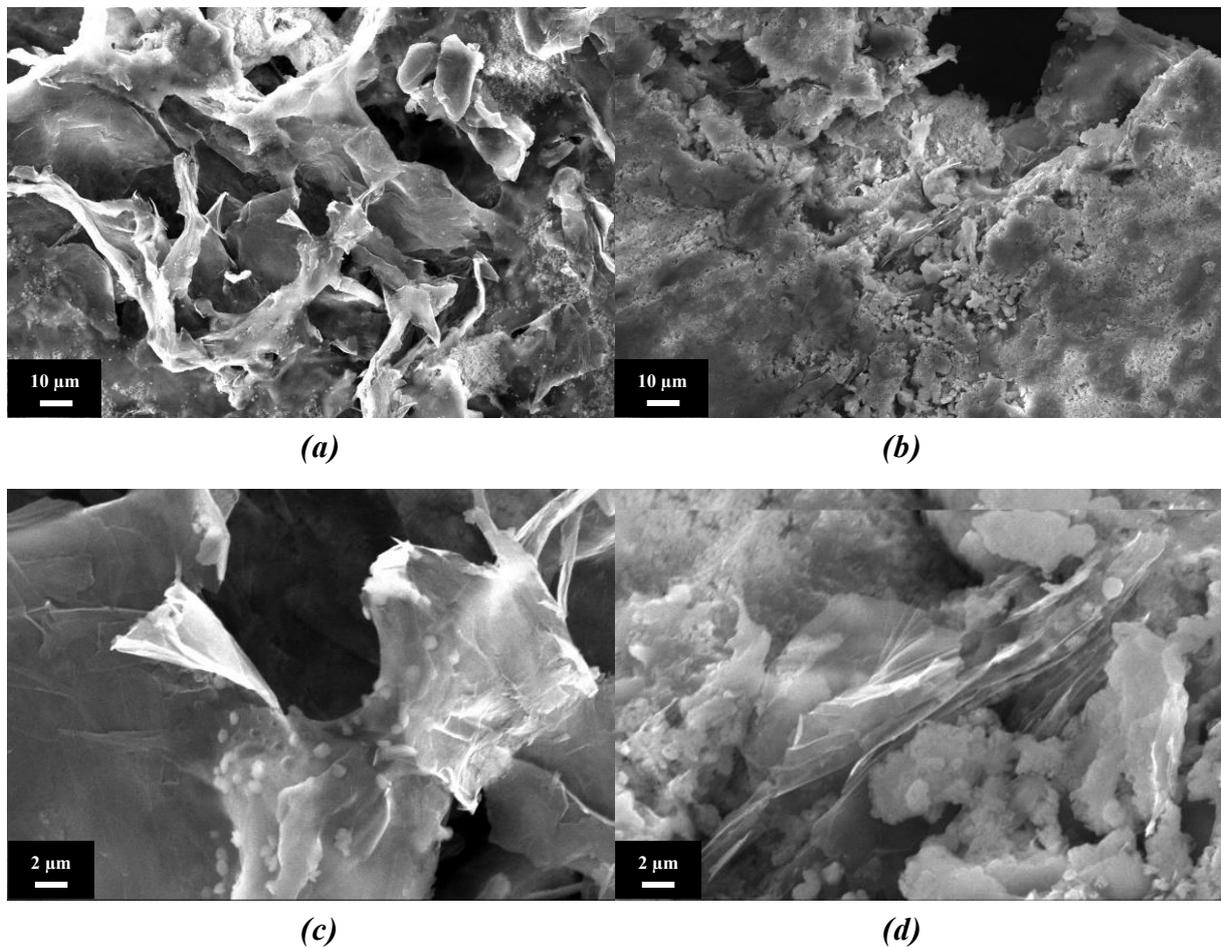


Figura 6.24 Micrografie SEM di due zone del composito E_NFC/1:5:1 a 1000 x, (a) e (b), e 5000 x, (c) e (d).

Qui sono evidenti zone più povere di sale, figura 6.24 (a) e (c), e zone più ricche di sale, figura 6.24 (b) e (d), ma in quest'ultime esso appare ben distribuito sulla superficie della grafite espansa, formando come nel caso del campione E_PDAC/1:5:1 una copertura continua e omogenea.

6.3.3 Curva di idratazione

Il campione E_PAA/1:5:1 dopo il passaggio in stufa ha una massa di 1,27 g, a completa idratazione di 1,64 g, con un delta di 0,37 g. La quantità è così piccola perché non è stato possibile estrarre altro composto dal becker dove è stato sottoposto al processo di evaporazione dell'acqua. A causa della massa così esigua la prova ha generato una curva dal significato ambiguo che non viene quindi riportata.

Il campione E_PDAC/1:5:1 dopo il passaggio in stufa ha una massa di 2,9 g, dopo completa idratazione di 3,86 g, con un delta di 0,96 g. Svolgendo i calcoli nelle equazioni 6.9 e 6.10:

$$\frac{5}{7} \cdot 3,86 \text{ g} = 2,76 \text{ g} \quad (6.9)$$

$$0,25 \cdot 2,76 \text{ g} = 0,69 \text{ g} \quad (6.10)$$

Anche il composto con PDAC quindi si sovra-idrata. In figura 6.25 è riportata la curva di idratazione.

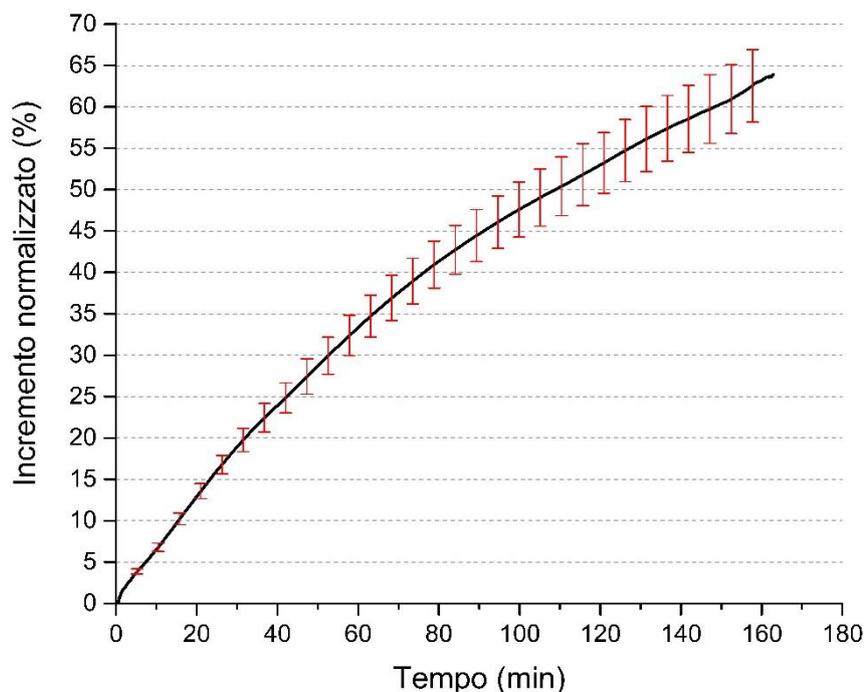


Figura 6.25 Curva di idratazione del campione E_PDAC/1:5:1.

Nella durata della prova il campione raggiunge un grado di idratazione compreso tra il 55% e il 70%, con una banda di errore abbastanza stretta da permettere di apprezzare con chiarezza l'andamento della curva. Questo andamento è un'ulteriore conferma, dopo l'elevato valore dell'integrale DSC, del possibile contributo di adsorbimento d'acqua ad opera del PDAC. Quindi l'acqua acquisita nel tempo di svolgimento della prova non è solamente acqua di idratazione del sale ma anche acqua adsorbita dal polimero, dunque l'incremento di peso procede con due contributi di diversa natura paralleli.

Il composito E_NFC/1:5:1 dopo il passaggio in stufa ha una massa di 3,01 g, dopo completa idratazione di 3,54 g, con un delta di 0,53 g. I calcoli vengono svolti nelle equazioni 6.11 e 6.12.

$$\frac{5}{7} \cdot 3,54 \text{ g} = 2,53 \text{ g} \quad (6.11)$$

$$0,25 \cdot 2,53 \text{ g} = 0,63 \text{ g} \quad (6.12)$$

Il campione quindi non raggiunge l'idratazione teorica. In figura 6.26 è inserita la curva di idratazione.

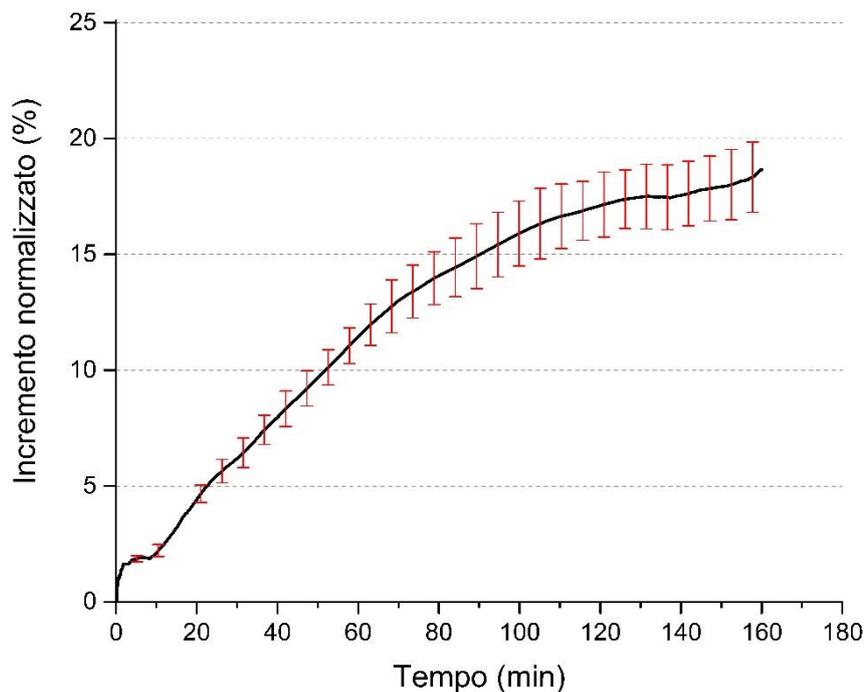


Figura 6.26 Curva di idratazione del composito E_NFC/1:5:1.

Nel tempo di svolgimento della prova il campione raggiunge un grado di idratazione modesta, compreso tra il 15% e il 20% circa. Questo andamento potrebbe essere giustificato dalla minore affinità con l'acqua dell'NFC rispetto al PDAC, e quindi dall'assenza di un contributo di adsorbimento del polimero, in aggiunta alla struttura molto compatta del composito che non garantisce un buon trasporto di vapore acqueo all'interno del materiale, tratto in comune a tutti i compositi preparati per evaporazione dell'acqua.

6.4 Compositi sale/grafite/legante per liofilizzazione

Sono state preparate due generazioni di campioni:

- **1° generazione:** 3 campioni con tre diversi leganti (PAA, PDAC e NFC), con le quantità e le proporzioni in peso delle sospensioni iniziali indicate in tabella 6.4.
- **2° generazione:** 6 campioni con due diversi leganti (NFC e PVA), con le quantità e le proporzioni in peso delle sospensioni iniziali indicate in tabella 6.5.

Tabella 6.4 Composizione delle sospensioni per la prima generazione di liofilizzazione.

		<i>ENG</i>	<i>SrBr₂·6H₂O</i>	<i>H₂O</i>	<i>Polimero</i>
Campione L_PAA/1:5:1	<i>Proporzione (in peso)</i>	1	5	10	1
	<i>Quantità (in peso)</i>	0,5 g	2,5 g	5 g	0,5 g
Campione L_PDAC/1:5:1	<i>Proporzione (in peso)</i>	1	5	10	1
	<i>Quantità (in peso)</i>	0,5 g	2,5 g	5 g	0,5 g
Campione L_NFC/1:5:1	<i>Proporzione (in peso)</i>	1	5	112	1
	<i>Quantità (in peso)</i>	0,075 g	0,375 g	8,425 g	0,075 g

Per la prima generazione è stato deciso di mantenere le proporzioni di grafite espansa e sale uguali a quelle del campione E/1:5 ($ENG : SrBr_2 \cdot 6H_2O = 1 : 5$) ottenuto per evaporazione dell'acqua, in modo che i compositi preparati con i due diversi metodi fossero confrontabili. Per il composito contenente le nano-fibre di cellulosa (NFC) sono state utilizzate delle quantità in peso nettamente inferiori agli altri. La scelta è dovuta al fatto che questo legante si trova in una sospensione all'1,5% in acqua; già in queste quantità la sospensione è in forma di gel, e presenta quindi un'elevata viscosità. E' stato necessario diluire la sospensione fino alla proporzione $NFC : H_2O = 1 : 112$, per ottenere una sospensione finale (con grafite espansa e sale) con una viscosità che ne permettesse l'agitazione tramite agitatore magnetico durante l'evaporazione su piastra. Fissato quindi questo rapporto, per non eccedere nella massa d'acqua, e quindi nei volumi di questo campione di prova, si è deciso di diminuire le quantità di grafite espansa, sale e NFC, mantenendo ovviamente invariato il rapporto tra loro.

A seguito della prima generazione di campioni liofilizzati si è deciso di preparare una seconda generazione con cinque campioni contenenti NFC e un sesto campione contenente polivinil alcol (PVA), a titolo di prova con un altro legante. Le quantità e le proporzioni in peso delle sospensioni per i sei campioni della seconda generazione sono indicate nella tabella seguente.

Tabella 6.5 Composizione delle sospensioni per la seconda generazione di liofilizzazione.

		<i>ENG</i>	<i>SrBr₂·6H₂O</i>	<i>H₂O</i>	<i>Polimero</i>
Campione L_NFC/1:5:1_2gen	<i>Proporzione (in peso)</i>	1	5	112	1
	<i>Quantità (in peso)</i>	0,5 g	2,5 g	56,16 g	0,5 g
Campione L_NFC/1:56:1	<i>Proporzione (in peso)</i>	1	56	112	1
	<i>Quantità (in peso)</i>	0,075 g	4,212 g	8,425 g	0,075 g
Campione L_NFC/1:28:1	<i>Proporzione (in peso)</i>	1	28	112	1
	<i>Quantità (in peso)</i>	0,075 g	2,106 g	8,425 g	0,075 g
Composito L_NFC/1:5:0,1	<i>Proporzione (in peso)</i>	1	5	10	0,1
	<i>Quantità (in peso)</i>	0,842 g	4,212 g	8,425 g	0,075 g
Campione L_NFC/1:5:0,2	<i>Proporzione (in peso)</i>	1	5	20	0,2
	<i>Quantità (in peso)</i>	0,421 g	2,106 g	8,425 g	0,075 g
Campione L_PVA/1:5:1	<i>Proporzione (in peso)</i>	1	5	100	1
	<i>Quantità (in peso)</i>	0,5 g	2,5 g	50 g	0,5 g

Per quanto riguarda i cinque compositi con NFC, il campione L_NFC/1:5:1_2gen è stato preparato con le stesse proporzioni della schiuma di prima generazione, ma con quantità maggiori e confrontabili con i compositi preparati per evaporazione dell'acqua. Le proporzioni degli altri quattro campioni sono state pensate nell'ottica di ottimizzare la schiuma, in particolare:

- L_NFC/1:56:1 e L_NFC/1:28:1: dovrebbero presentare la stessa struttura di base della schiuma di prima generazione, dato che è stato mantenuto il rapporto $ENG : H_2O : NFC = 1 : 112 : 1$, ma con più sale precipitato sulle lamelle di grafite.
- L_NFC/1:5:0,1 e L_NFC/1:5:0,2: dovrebbero presentare la stessa distribuzione di sale della schiuma di prima generazione, dato che è stato mantenuto il rapporto $ENG : SrBr_2 \cdot 6H_2O = 1 : 5$, ma con porosità più piccole, ottenendo quindi una schiuma più compatta.

Questi campioni potrebbero rappresentare gli estremi per impostare in studi futuri un DOE (*Design Of Experiment*), di cui si parlerà nella sezione "Prospettive future di ricerca" nel capitolo 8.

In figura 6.27 sono inserite le fotografie dei campioni della prima generazione, in figura 6.28 quelle dei campioni della seconda generazione.



(a)

(b)

(c)

Figura 6.27 Prima generazione: composito L_PAA/1:5:1 (a), L_PDAC/1:5:1 (b) e L_NFC/1:5:1 (c).



(a)

(b)

(c)



(d)

(e)

(f)

Figura 6.28 Seconda generazione: campioni L_NFC/1:5:1_2gen (a), L_NFC/1:56:1 (b), L_NFC/1:28:1 (c), L_NFC/1:5:0,1 (d), L_NFC/1:5:0,2 (e), L_PVA/1:5:1 (f).

I campioni sono stati estratti integri quando possibile (L_NFC/1:5:1, L_PVA/1:5:1), oppure frammentati per permetterne l'estrazione dal *vial* (L_NFC/1:5:1_2gen, L_NFC/1:56:1 e L_NFC/1:28:1), oppure ancora si sono frantumati estraendoli (L_NFC/1:5:0,1 e L_NFC/1:5:0,2). I campioni preparati per liofilizzazione si presentano all'aspetto in questo modo:

- Prima generazione:
 - I campioni con PAA e PDAC sono collassati durante il processo e si presentano molto compatti.
 - Il campione con l'NFC è l'unico su cui la liofilizzazione ha avuto l'effetto sperato, ovvero quello di formare una schiuma. Questa si presenta comprimibile, recuperando dopo la compressione la forma originaria. È stata

ricavata la sua densità misurando il volume di un cubetto di campione e la sua massa: si è ottenuto un valore di $0,09 \frac{g}{cm^3}$.

- Seconda generazione:
 - Il campione L_NFC/1:5:1_2gen è identico al campione della prima generazione.
 - I campioni L_NFC/1:56:1 e L_NFC/1:28:1 sono più rigidi del campione L_NFC/1:5:1_2gen, non sono comprimibili e presentano l'aspetto di un materiale ceramico poroso.
 - I campioni L_NFC/1:5:0,1 e L_NFC/1:5:0,2 si presentano come schiume molto fragili e sgretolabili, di consistenza farinosa.
 - Il campione L_PVA/1:5:1 ha l'aspetto e la consistenza di una cera.

In figura 6.29 si riportano due fotografie di una parte del campione L_NFC/1:5:1_2gen.

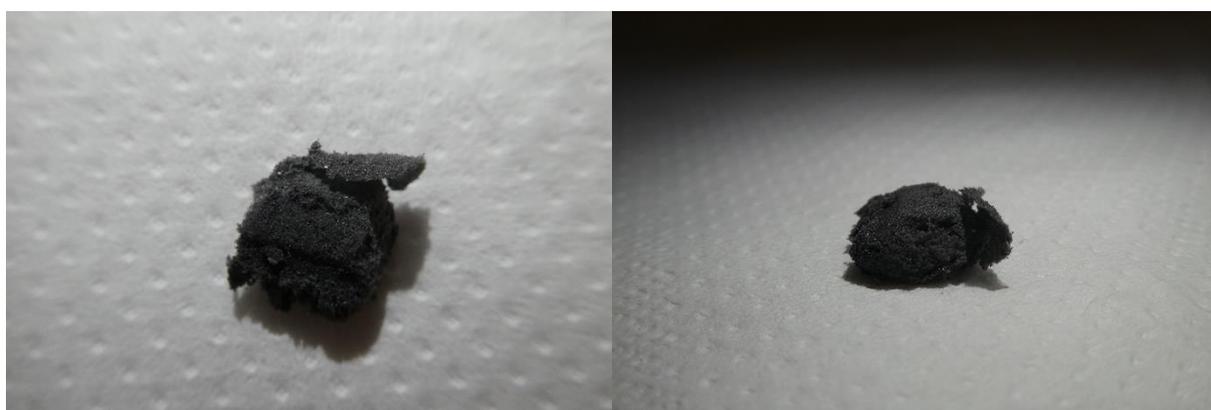


Figura 6.29 Campione della schiuma L_NFC/1:5:1_2gen.

6.4.1 DSC congelamento

In figura 6.30 sono riportate le curve acquisite con la prova DSC per due campioni di riferimento, acqua (a) e soluzione di bromuro di stronzio in acqua con rapporto $SrBr_2 : H_2O = 1 : 2$ (b), ovvero la stessa concentrazione presente nelle sospensioni (tranne che nel caso del campione con NFC, dove la soluzione è molto più diluita).

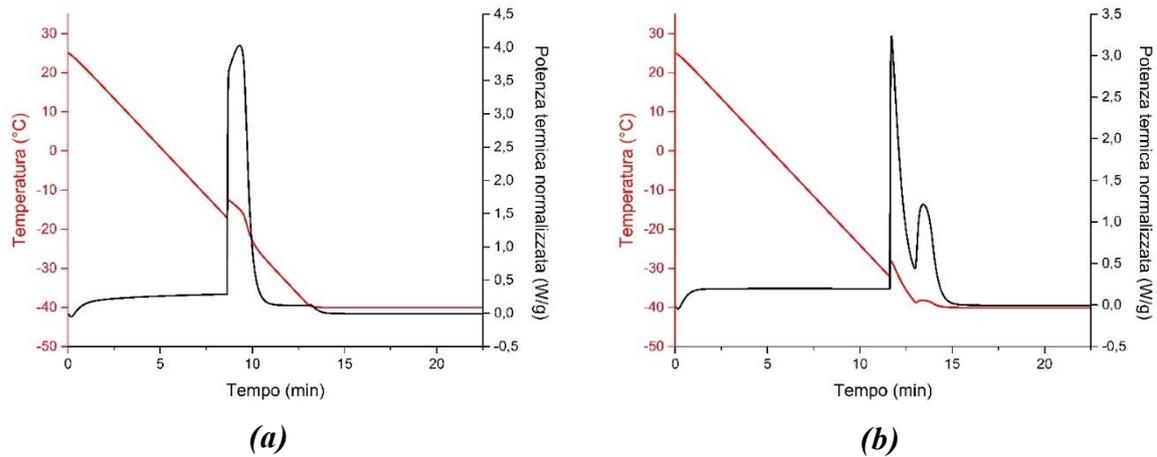


Figura 6.30 Curve DSC di acqua (a) e soluzione di SrBr_2 in acqua (b)

Nella curva dell'acqua si nota un solo picco esotermico, corrispondente alla transizione di fase liquido-solido. Nella curva della soluzione acqua - sale il picco si sdoppia. Questo fenomeno probabilmente è correlato alla precipitazione del sale durante il congelamento. Purtroppo, in letteratura non è disponibile nessun diagramma di stato acqua - bromuro di stronzio per poter studiare questo comportamento. In figura 6.31 sono riportate le curve delle tre sospensioni, con acqua, sale, ENG e PAA, PDAC e NFC. Le composizioni sono quelle riportate in tabella 6.4.

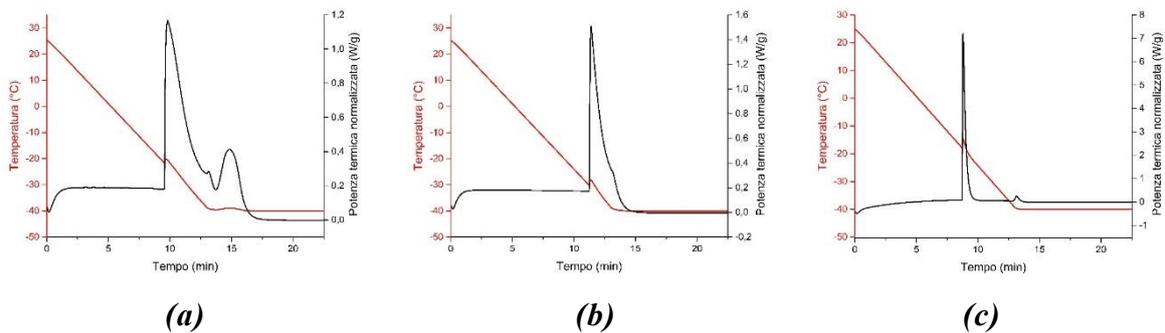


Figura 6.31 Curve DSC delle sospensioni con PAA (a), PDAC (b) e NFC (c)

Si può notare come le curve cambino forma per la presenza dei diversi leganti, presumibilmente per la precipitazione di quest'ultimo durante il congelamento. Nel campione con il PAA si forma un terzo picco molto piccolo tra i due precedenti, in quello con il PDAC il secondo picco scompare quasi, in quello con l'NFC appare più tardi ed è molto piccolo.

6.4.2 DSC

6.4.2.1 Prima generazione di compositi liofilizzati

In figura 6.32 sono riportate le curve DSC dei tre compositi della prima generazione di liofilizzazione.

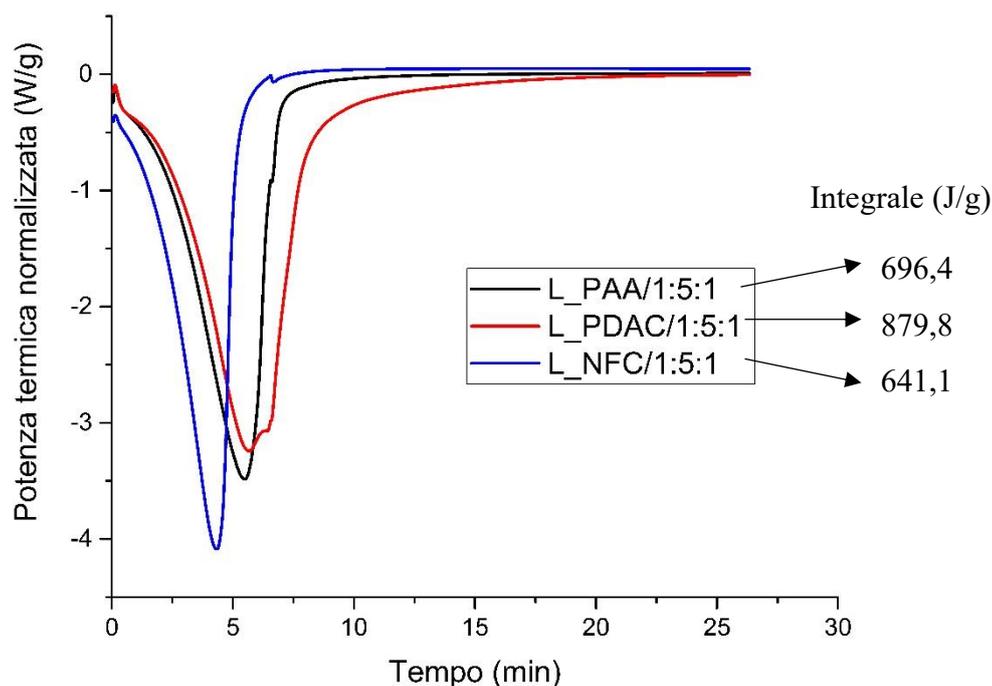


Figura 6.32 Curve DSC della prima generazione di compositi preparati per liofilizzazione.

In tabella 6.6 sono inseriti gli integrali corrispondenti insieme al valore percentuale rispetto al solo contributo dovuto alla disidratazione del sale. Ricordando il calcolo svolto in equazione 6.8, questo è $515,7 \frac{J}{g}$.

Tabella 6.6 Integrali delle curve DSC dei campioni della prima generazione.

	L_PAA/1:5:1	L_PDAC/1:5:1	L_NFC/1:5:1
<i>Integrale ($\frac{J}{g}$)</i>	696,4	879,8	641,1
<i>% rispetto al teorico ($515,7 \frac{J}{g}$)</i>	135,0 %	170,6 %	124,3 %

Appare chiaro come tutti questi integrali contengano un contributo importante dovuto alla presenza del legante. Questo contributo è molto elevato, come nel caso dei compositi prodotti per evaporazione dell'acqua, per il PDAC. Anche qui questo aumento rappresenta un vantaggio per il materiale, dato l'aumento della densità di stoccaggio.

6.4.2.2 Seconda generazione di compositi liofilizzati

In figura 6.33 e figura 6.34 sono riportate le curve DSC per i sei campioni della seconda generazione.

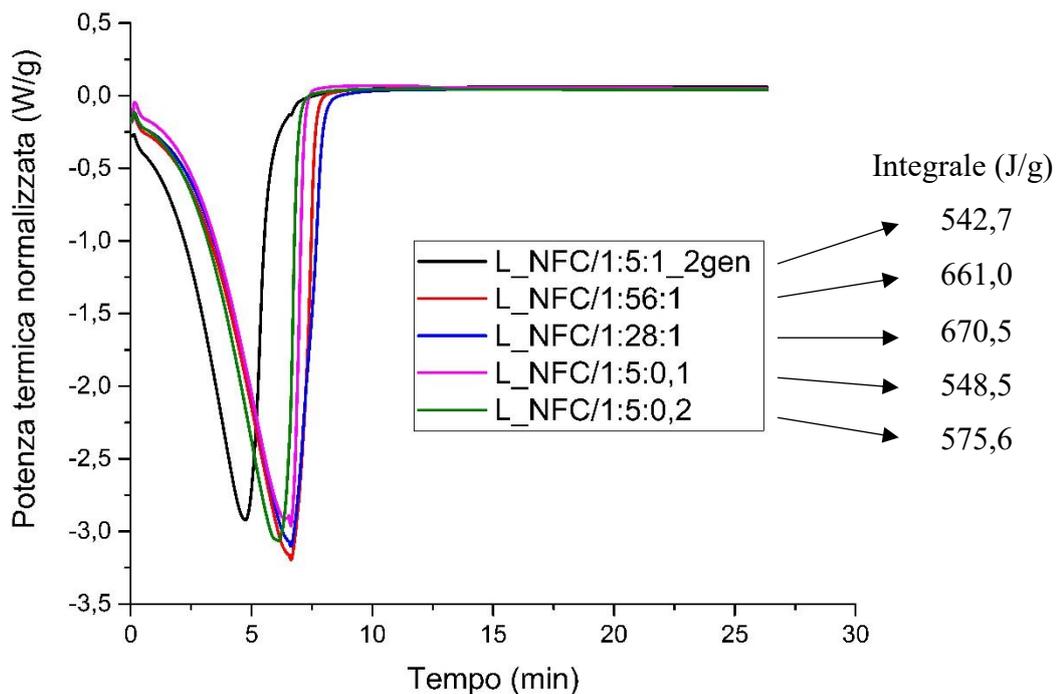


Figura 6.33 Curve DSC della seconda generazione di compositi con NFC preparati per liofilizzazione.

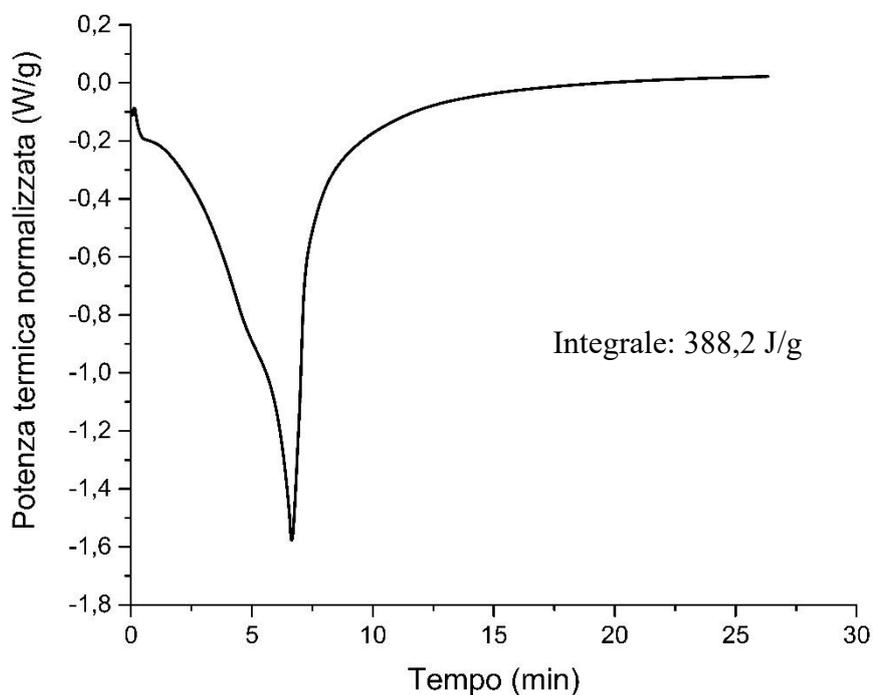


Figura 6.34 Curva DSC del campione L_PVA/1:5:1

Il valore dell'integrale del campione L_NFC/1:5:1_2gen è decisamente più basso (di circa $100 \frac{J}{g}$) di quello della schiuma di prima generazione. Questo potrebbe essere correlato ad una

variazione nella struttura nel materiale a causa delle quantità maggiori di sospensione sottoposta a liofilizzazione.

Per gli altri campioni, ricordando le composizioni dei compositi (tabella 6.5) e l'integrale della curva DSC del sale tal quale, si possono eseguire i calcoli nelle equazioni 6.13, 6.14, 6.15 e 6.16.

- L_NFC/1:56:1: il sale è presente per $i \frac{56}{58}$ del peso totale, quindi:

$$\text{Valore atteso} = \frac{56}{58} \cdot 722,0 \frac{J}{g} = 697,1 \frac{J}{g} \quad (6.13)$$

- L_NFC/1:28:1: il sale è presente per $i \frac{28}{30}$ del peso totale, quindi:

$$\text{Valore atteso} = \frac{28}{30} \cdot 722,0 \frac{J}{g} = 673,9 \frac{J}{g} \quad (6.14)$$

- L_NFC/1:5:0,1: il sale è presente per $i \frac{50}{61}$ del peso totale, quindi:

$$\text{Valore atteso} = \frac{50}{61} \cdot 722,0 \frac{J}{g} = 591,8 \frac{J}{g} \quad (6.15)$$

- L_NFC/1:5:0,2: il sale è presente per $i \frac{50}{62}$ del peso totale, quindi:

$$\text{Valore atteso} = \frac{50}{62} \cdot 722,0 \frac{J}{g} = 582,3 \frac{J}{g} \quad (6.16)$$

- L_PVA/1:5:1: il sale è presente per $i \frac{5}{7}$ del peso totale, quindi il contributo all'integrale della disidratazione del sale, come calcolato in equazione 6.8, è $515,7 \frac{J}{g}$.

In tabella 6.7 sono inseriti gli integrali misurati nelle curve DSC insieme al valore percentuale rispetto al solo contributo dovuto alla disidratazione del sale, calcolato nelle equazioni precedenti.

Tabella 6.7 Integrali delle curve DSC dei campioni della seconda generazione.

	L_NFC/ 1:5:1_2gen	L_NFC/ 1:56:1	L_NFC/ 1:28:1	L_NFC/ 1:5:0,1	L_NFC/ 1:5:0,2	L_PVA/ 1:5:1
<i>Integrale ($\frac{J}{g}$)</i>	542,7	661,0	670,5	548,5	575,6	388,2
<i>% rispetto al teorico</i>	105,2 %	94,8 %	99,5 %	92,7 %	98,8 %	75,3 %

Per tutti i campioni l'integrale è vicino al valore previsto, tranne che per il composito con il PVA, per cui l'integrale ottenuto è nettamente minore.

6.4.3 Analisi morfologica

6.4.3.1 Prima generazione di compositi liofilizzati

In figura 6.35 sono riportate delle micrografie SEM della stessa zona del campione L_PAA/1:5:1, a diversi ingrandimenti.

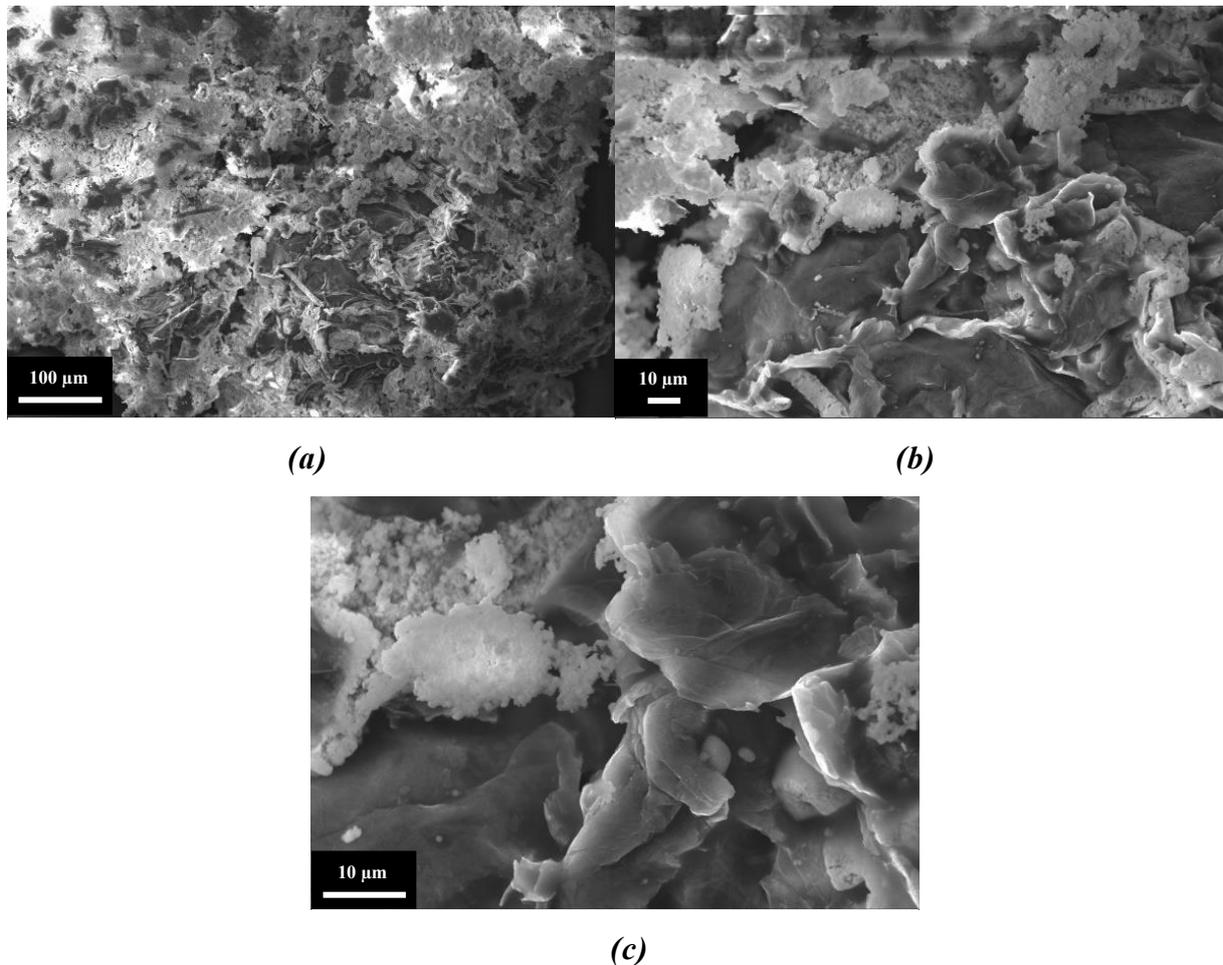


Figura 6.35 Micrografie SEM della stessa zona del campione L_PAA/1:5:1 della prima generazione preparata per liofilizzazione, a 250 x (a), 1000 x (b) e 2500 x (c).

Nelle micrografie appare una struttura molto compatta, simile a quella dei compositi preparati per evaporazione dell'acqua. La porosità tipica della grafite espansa non è più presente. Si presume che la liofilizzazione abbia prodotto un collasso della struttura, presumibilmente per un'inefficacia del legante nel formare un network di sostegno oppure per delle quantità non adeguate di grafite/sale/acqua/legante. Non si esclude che variando queste proporzioni si potrebbe ottenere una schiuma.

In figura 6.36 sono riportate le micrografie del campione L_PDAC/1:5:1.

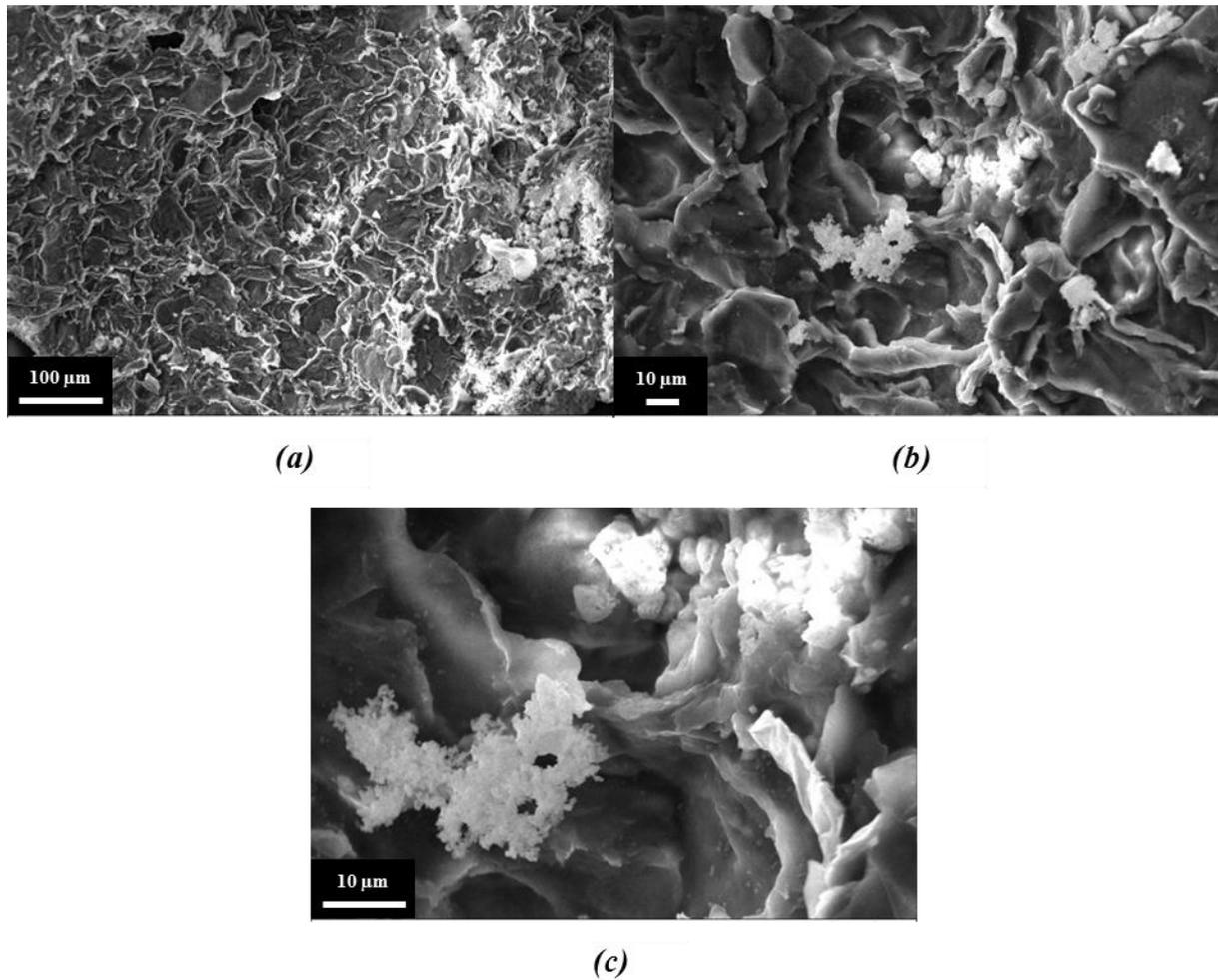


Figura 6.36 Micrografie SEM della stessa zona del campione L_PDAC/1:5:1 della prima generazione preparata per liofilizzazione, a 250 x (a), 1000 x (b) e 2500 x (c).

Anche nelle micrografie SEM il campione appare fortemente compatto e con una struttura collassata. Anche qui come nel campione L_PAA/1:5:1 il risultato è molto simile, per un errore di composizione o per inefficacia del legante nel formare un network la liofilizzazione non ha prodotto una schiuma ma un materiale collassato simile a quelli preparati per evaporazione dell'acqua.

In figura 6.37 sono riportate alcune micrografie di una zona del campione L_NFC/1:5:1, con diversi ingrandimenti a confronto.

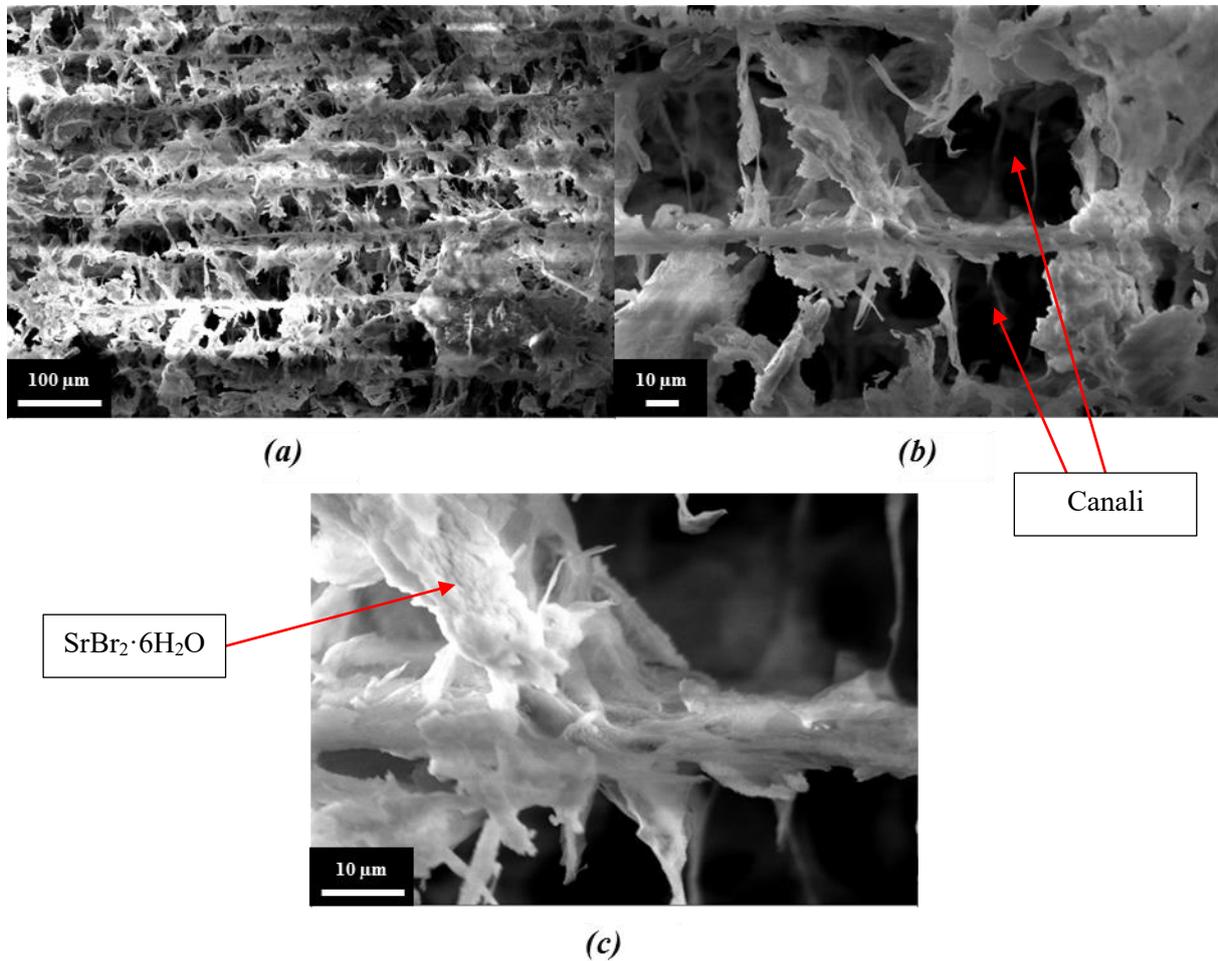


Figura 6.37 Micrografie SEM della stessa zona del campione L_NFC/1:5:1 della prima generazione preparata per liofilizzazione, a 250 x (a), 1000 x (b) e 2500 x (c).

In queste micrografie appare evidente la struttura fortemente porosa della schiuma, che presenta porosità regolari, a forma di celle e con ordine a lungo raggio. Queste formano dei canali che sembrano attraversare la schiuma longitudinalmente. La presenza di canali potrebbe permettere di avere un trasporto molto efficiente di aria umida nel materiale, con basse perdite di carico e con un conseguente aumento di efficienza nell'idratazione e nella disidratazione del sale. Quest'ultimo inoltre si presenta ben distribuito sulle lamelle di grafite, come si può notare in figura 6.37 (c). Quindi le micrografie confermano che con questa composizione con il processo di liofilizzazione si è ottenuto l'effetto sperato. La struttura appare però poco carica di sale, ed è proprio in questa direzione che vanno i tentativi di ottimizzazione dei campioni L_NFC/1:56:1 e L_NFC/1:28:1.

6.4.3.2 Seconda generazione di compositi liofilizzati

In figura 6.38 sono inserite tre micrografie SEM del campione L_NFC/1:5:1_2gen.

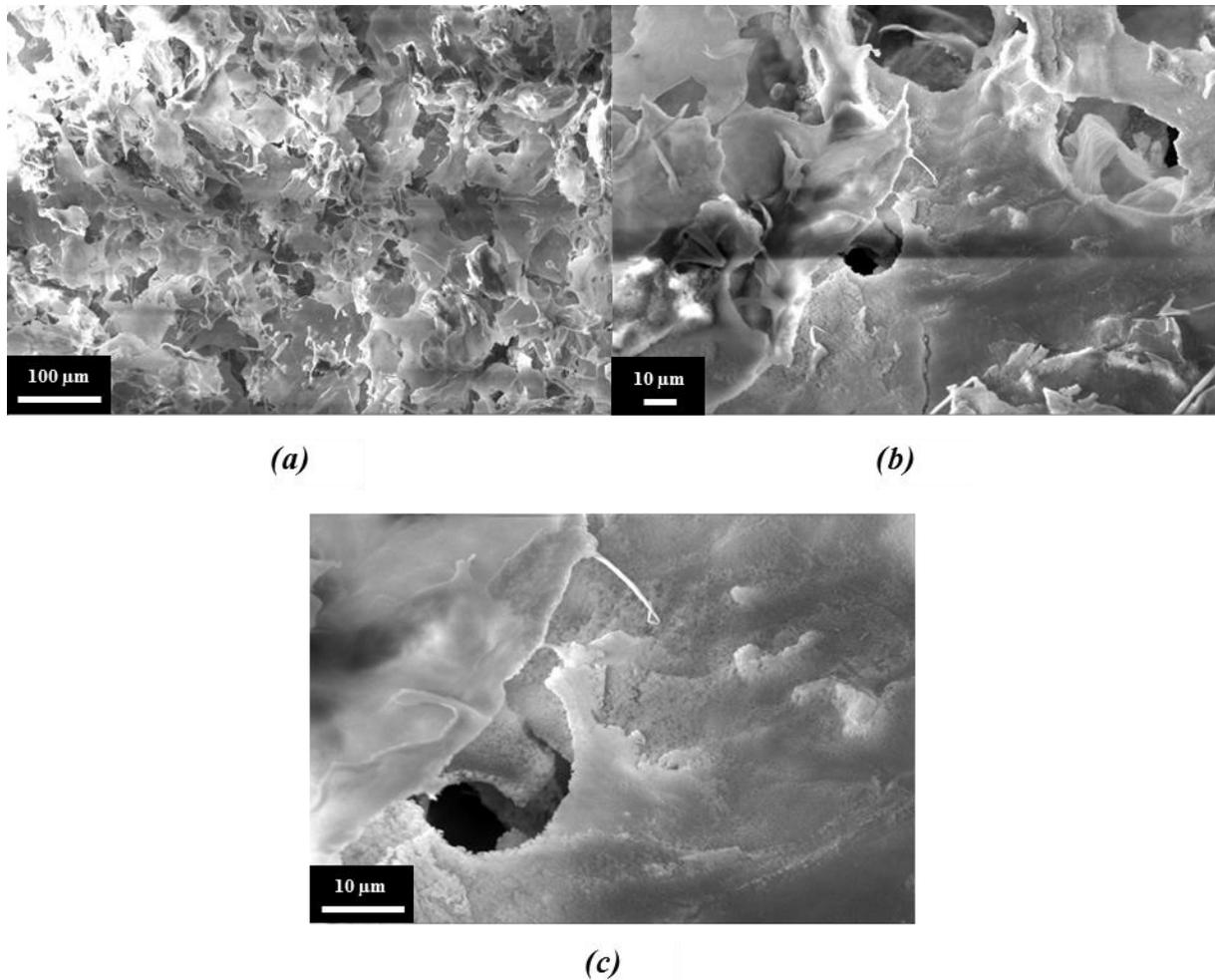


Figura 6.38 Micrografie SEM del campione L_NFC/1:5:1_2gen della seconda generazione preparata per liofilizzazione, a 250 x (a), 1000 x (b) e 2500 x (c).

La struttura si presenta diversa rispetto a quella della schiuma della prima generazione con la stessa composizione. Qui non appare una porosità evidente, anche se le gole che si intravedono in figura 6.38 (b) in alto a destra e in figura 6.38 (c) centralmente fanno presumere che la porosità sia presente ma molto disordinata. Nella micrografia in figura 6.38 (c), a 2500 ingrandimenti, è possibile apprezzare chiaramente la distribuzione del sale sulle lamelle, che forma una copertura continua e regolare, senza interruzioni evidenti.

In figura 6.39 sono riportate tre micrografie del campione L_NFC/1:56:1.

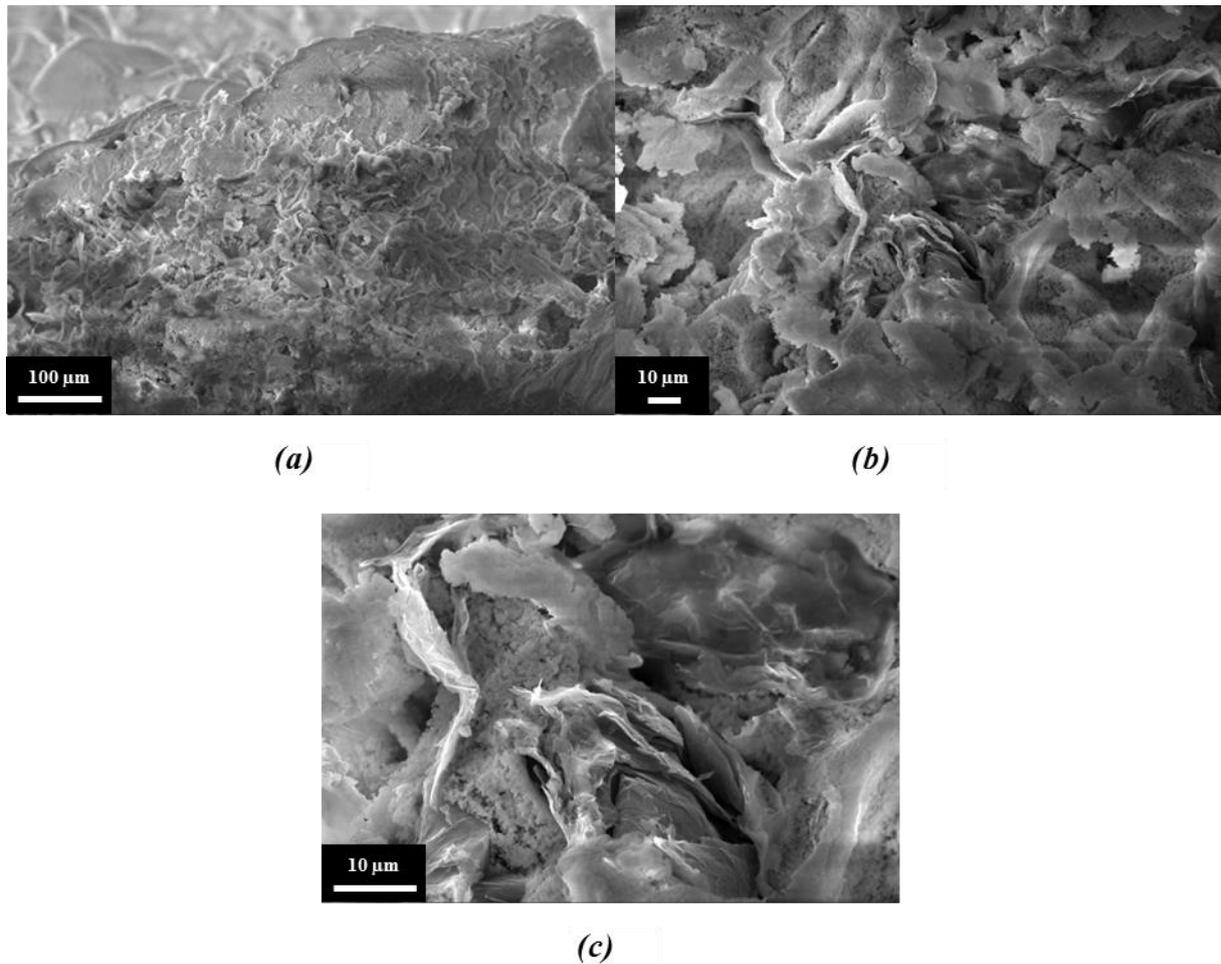


Figura 6.39 Micrografie SEM del campione L_NFC/1:56:1 della seconda generazione preparata per liofilizzazione, a 250 x (a), 1000 x (b) e 2500 x (c).

In queste immagini si può notare che il campione ha una struttura molto compatta, simile a quella del composito preparato per evaporazione dell'acqua. Sembra che la grande quantità di sale abbia impedito alla schiuma di formarsi generando un materiale poco poroso, non formando quindi una struttura simile al campione L_NFC/1:5:1 ma più carica di sale, come auspicato. Il sale però appare ben distribuito sulle lamelle di grafite espansa.

In figura 6.40 sono riportate alcune micrografie SEM del campione L_NFC/1:28:1.

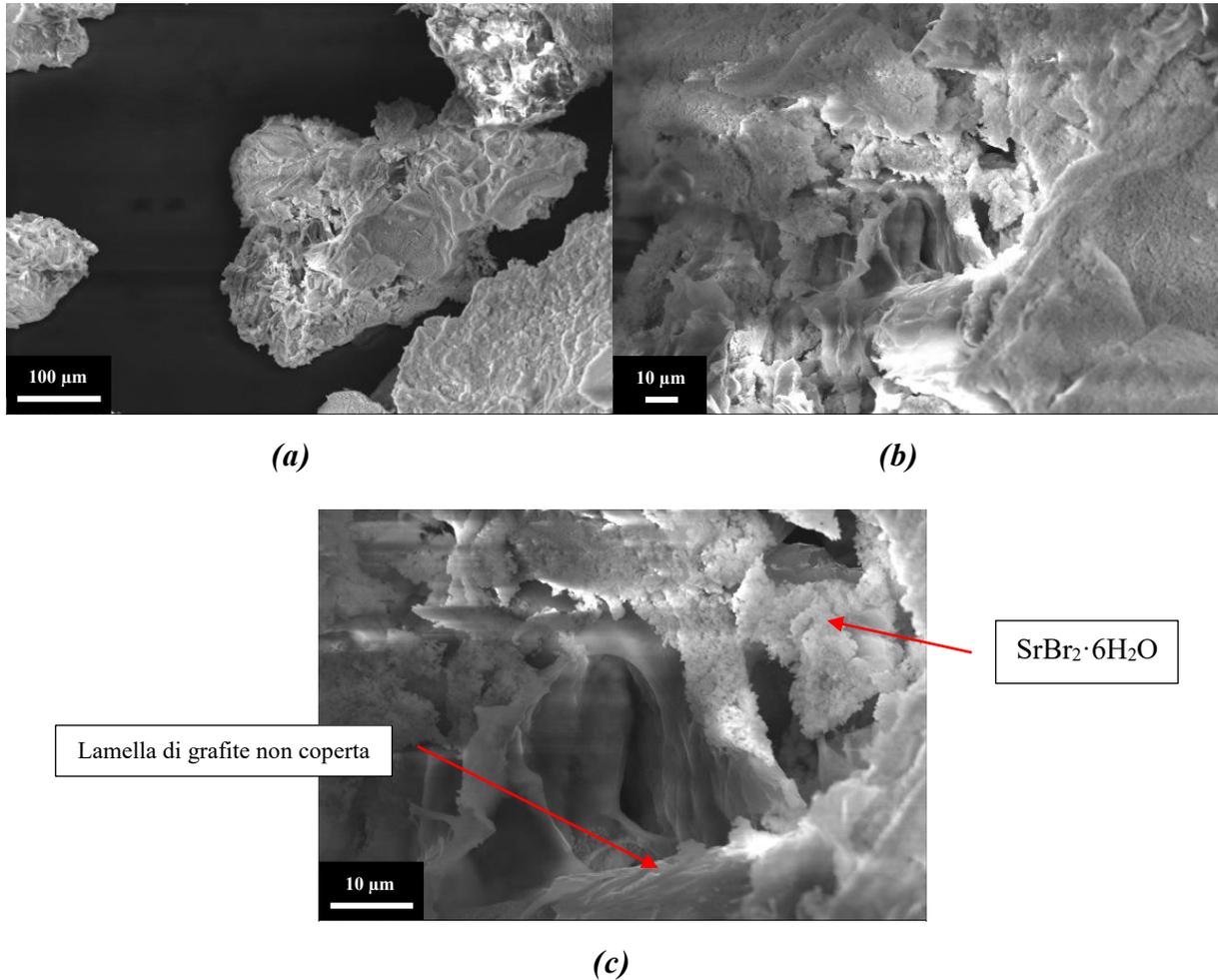


Figura 6.40 Micrografie SEM di due zone del campione L_NFC/1:28:1 della seconda generazione preparata per liofilizzazione, a 250 x (a), 1000 x (b) e 2500 x (c).

Il campione L_NFC/1:28:1 contiene la metà del sale rispetto al campione L_NFC/1:56:1. In queste immagini appare una struttura porosa, anche se non marcata come nella schiuma di prima generazione. Il sale appare ben distribuito sulle lamelle, ma in alcune zone sembra assente. Anche qui la quantità di sale eccessiva sembra aver impedito la formazione della struttura della schiuma L_NFC/1:5:1.

In figura 6.41 sono riportate alcune micrografie SEM del campione L_NFC/1:5:0,1.

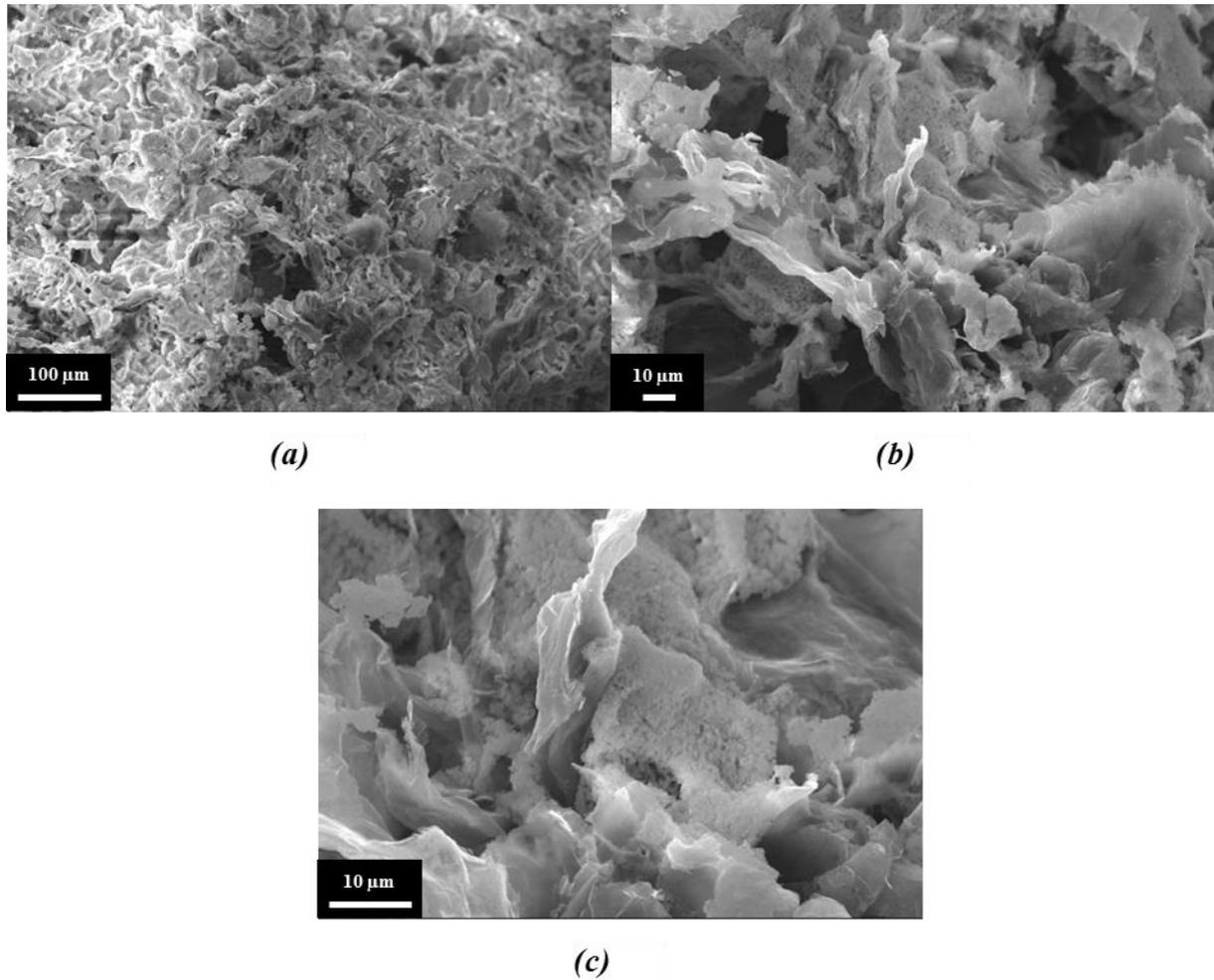


Figura 6.41 Micrografie SEM del campione L_NFC/1:5:0,1 della seconda generazione preparata per liofilizzazione, a 250 x (a), 1000 x (b) e 2500 x (c).

Il sale appare ben distribuito sulle lamelle, ma le porosità non presentano una struttura ordinata come nel caso della schiuma di prima generazione. In questo composito ci si aspettava di avere la stessa distribuzione di sale del campione della prima generazione, ma con porosità molto più piccole grazie alla minore quantità d'acqua, che svolge il ruolo di "templante".

In figura 6.42 sono riportate alcune micrografie del campione L_NFC/1:5:0,2.

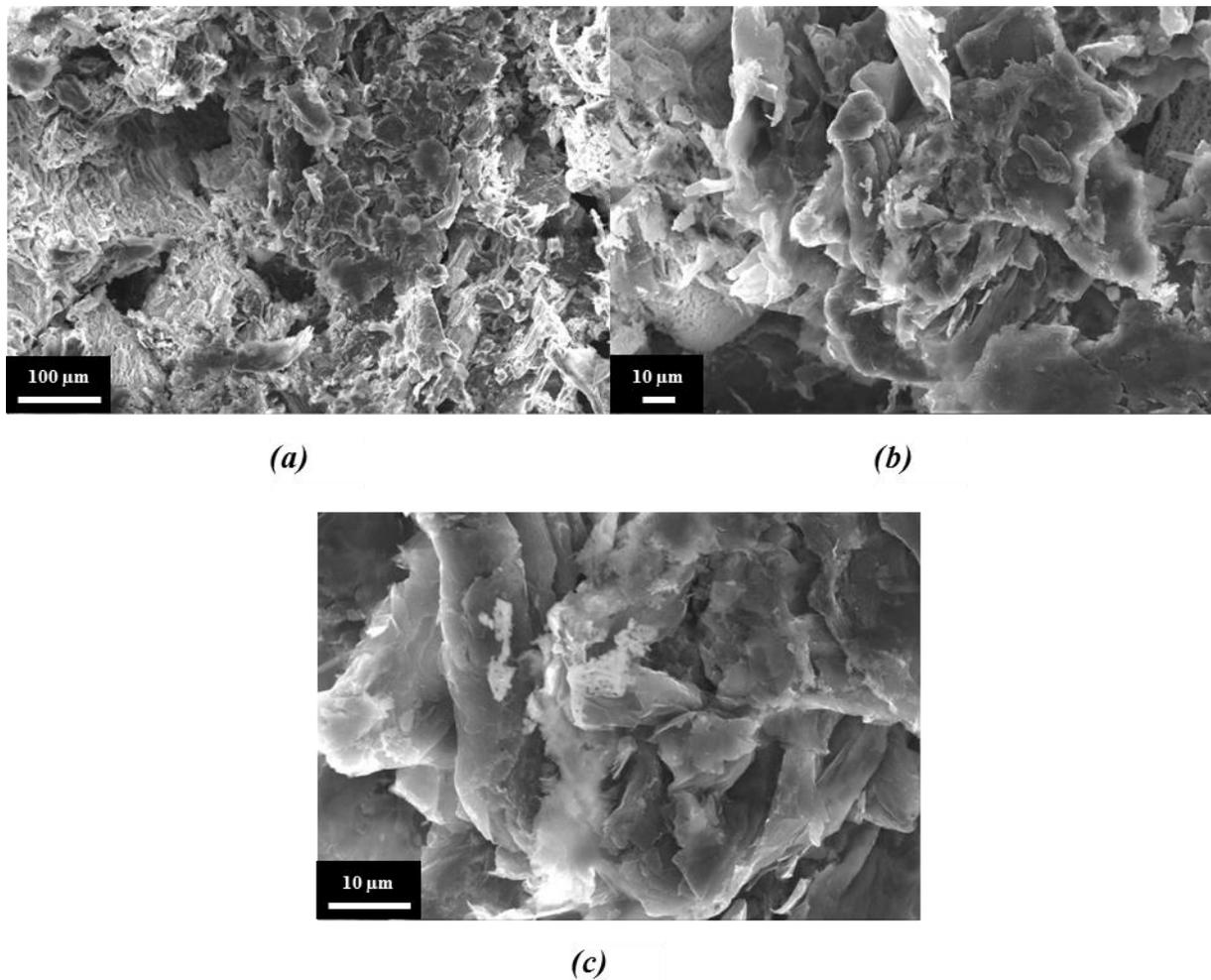


Figura 6.42 Micrografie SEM del campione L_NFC/1:5:0,2 della seconda generazione preparata per liofilizzazione, a 250 x (a), 1000 x (b) e 2500 x (c).

Ci si aspettava qui una struttura con una porosità di grandezza intermedia tra il campione della prima generazione e il campione L_NFC/1:5:0,1, con la stessa distribuzione di sale. Si nota invece una struttura molto povera di sale che presenta grandi porosità irregolari. La liofilizzazione non ha avuto quindi l'effetto sperato di generare una struttura simile al campione L_NFC/1:5:1, dotata di canali, ma con porosità di grandezza inferiore.

In figura 6.43 sono riportate alcune micrografie del campione L_PVA/1:5:1.

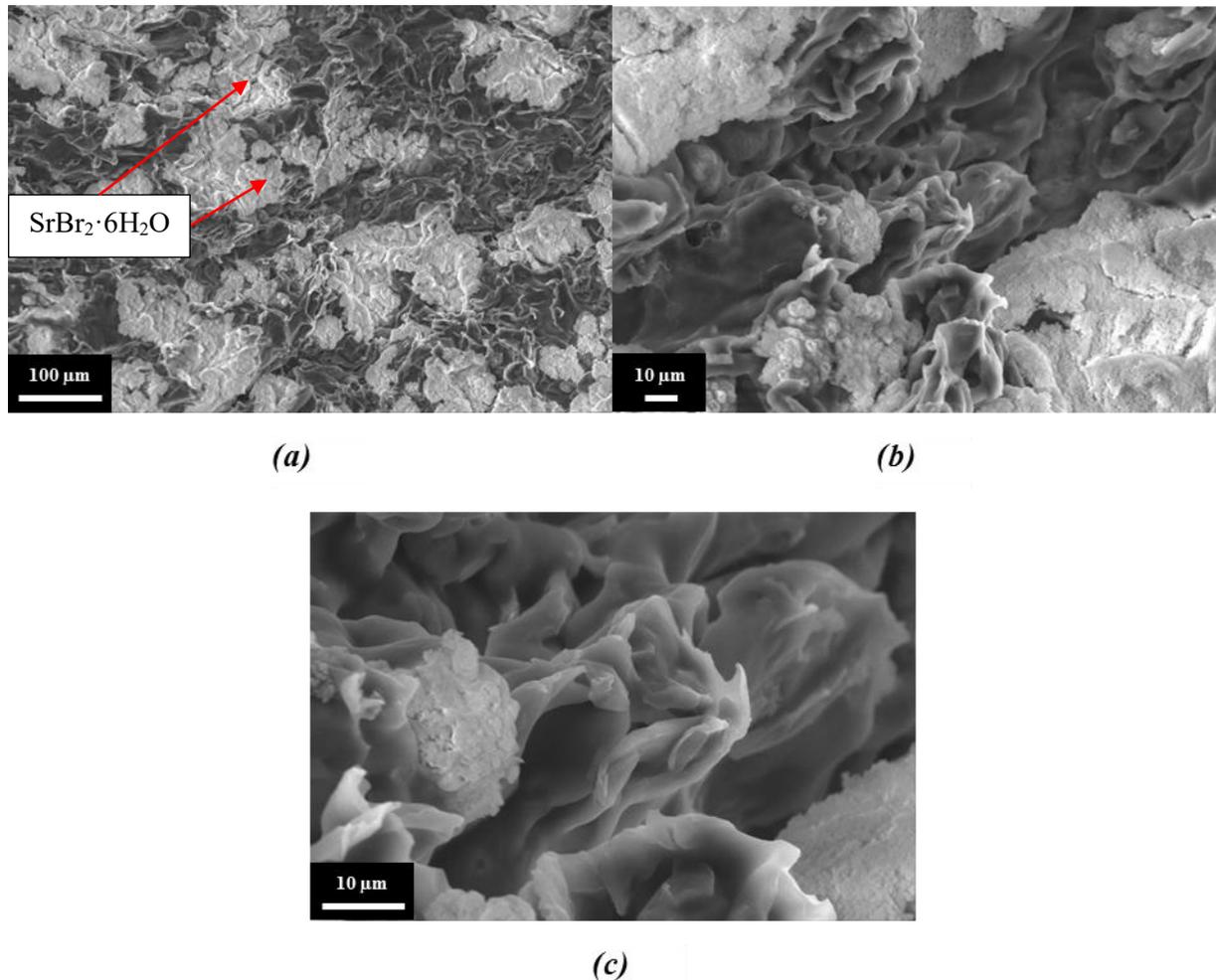


Figura 6.43 Micrografie SEM del campione L_PVA/1:5:1 della seconda generazione preparata per liofilizzazione, a 250 x (a), 1000 x (b) e 2500 x (c).

Nell'unico campione contenente PVA la struttura appare compatta e con una distribuzione non uniforme di sale, presente a chiazze sulla grafite ma non precipitato sulle lamelle.

6.4.4 Curva di idratazione

6.4.4.1 Prima generazione di compositi liofilizzati

Per i campioni della prima generazione non si è potuto effettuare l'acquisizione della curva di idratazione a causa delle quantità troppo esigue di materiale, con masse molto vicine all'accuratezza della bilancia. Per i campioni L_PAA/1:5:1 e L_PDAC/1:5:1 è stato difficile estrarre una quantità di materiale sufficiente dal *vial* in cui sono stati liofilizzati (a causa della conformazione collassata), per il campione L_NFC/1:5:1 la quantità totale di materiale era già esigua, per i motivi spiegati all'inizio della sezione 6.4.

6.4.4.2 Seconda generazione di compositi liofilizzati

Il campione L_NFC/1:5:1_2gen dopo il passaggio in stufa ha una massa di 2,36 g, dopo completa idratazione di 2,97 g, con un delta di 0,61 g. I calcoli vengono svolti nelle equazioni 6.17 e 6.18.

$$\frac{5}{7} \cdot 2,97 \text{ g} = 2,12 \text{ g} \quad (6.17)$$

$$0,25 \cdot 2,12 \text{ g} = 0,53 \text{ g} \quad (6.18)$$

Il campione si sovra-idrata leggermente, confermando la tendenza dell’NFC ad adsorbire una quota d’acqua (minore che nel caso del PAA o del PDAC). In figura 6.44 è riportata la curva di idratazione.

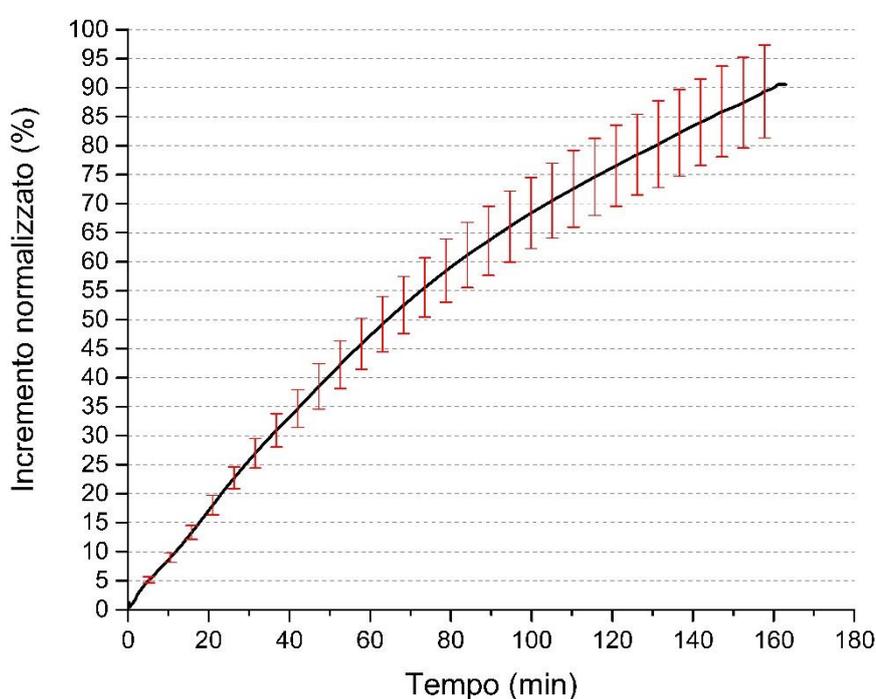


Figura 6.44 Curva di idratazione della schiuma L_NFC/1:5:1_2gen.

Si può notare come in questo caso la banda di errore sia molto stretta e permetta di apprezzare l’andamento della curva. Il campione raggiunge un valore compreso tra l’80% e la completa idratazione nel tempo di svolgimento della prova. Si tratta di un ottimo risultato, a prova del fatto che, nonostante la mancanza dei canali del campione L_NFC/1:5:1 di prima generazione (di stessa composizione ma di massa molto minore, circa 1/7), l’idratazione sia comunque molto rapida. Una riflessione più approfondita e un confronto con i campioni preparati per evaporazione dell’acqua e con il sale tal quale saranno inseriti nel capitolo 7, Discussione dei risultati.

Il campione L_NFC/1:56:1 dopo il passaggio in stufa ha una massa di 0,95 g, dopo completa idratazione di 1,31 g, con una delta di 0,36 g. I calcoli vengono svolti nelle equazioni 6.19 e 6.20.

$$\frac{56}{58} \cdot 1,31 \text{ g} = 1,26 \text{ g} \quad (6.19)$$

$$0,25 \cdot 1,26 \text{ g} = 0,32 \text{ g} \quad (6.20)$$

Il campione si presenta quindi leggermente sovra-idratato.

Il campione L_NFC/1:28:1 dopo il passaggio in stufa ha una massa di 0,97 g, dopo completa idratazione di 1,3 g, con un delta di 0,33 g. I calcoli vengono svolti nelle equazioni 6.21 e 6.22.

$$\frac{28}{30} \cdot 1,3 \text{ g} = 1,21 \text{ g} \quad (6.21)$$

$$0,25 \cdot 1,21 \text{ g} = 0,3 \text{ g} \quad (6.22)$$

Anche qui il campione si presenta leggermente sovra-idratato.

In figura 6.45 si riportano le curve di idratazione dei due campioni.

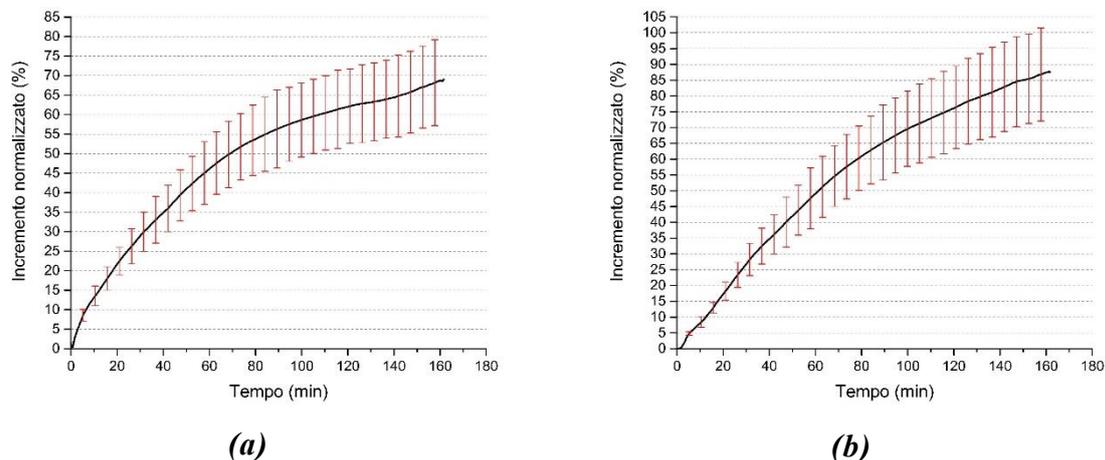


Figura 6.45 Curve di idratazione dei campioni L_NFC/1:56:1 (a) e L_NFC/1:28:1 (b).

Nel tempo di svolgimento della prova il campione L_NFC/1:56:1, figura 6.45 (a), raggiunge un grado di idratazione compreso tra il 55% e l'80% del teorico, con una banda di errore molto ampia a causa dell'esigua quantità di campione in relazione all'errore della bilancia, come discusso nel capitolo "Metodi".

Nel tempo di svolgimento della prova il campione L_NFC/1:28:1, figura 6.45 (b), raggiunge un grado di idratazione molto elevato, compreso tra il 70% e il 100% del teorico, anche qui con una banda di errore molto ampia per lo scarso incremento teorico (0,3 g) rispetto all'errore della bilancia (+/- 0,05 g).

Il campione L_NFC/1:5:0,1 dopo il passaggio in stufa ha una massa di 3,42 g, dopo completa idratazione di 4,35 g, con un delta di 0,93 g. I calcoli vengono svolti nelle equazioni 6.23 e 6.24.

$$\frac{50}{61} \cdot 4,35 \text{ g} = 3,56 \text{ g} \quad (6.23)$$

$$0,25 \cdot 3,56 \text{ g} = 0,89 \text{ g} \quad (6.24)$$

Il campione si presenta anche qui leggermente sovra-idratato.

Il campione L_NFC/1:5:0,2 dopo il passaggio in stufa ha una massa di 1,64 g, dopo completa idratazione di 2,11 g, con un delta di 0,47 g. I calcoli vengono svolti nelle equazioni 6.25 e 6.26.

$$\frac{50}{62} \cdot 2,11 \text{ g} = 1,7 \text{ g} \quad (6.25)$$

$$0,25 \cdot 1,7 \text{ g} = 0,42 \text{ g} \quad (6.26)$$

Anche qui il campione si presenta leggermente sovra-idratato.

In figura 6.46 si riportano le curve di idratazione dei due campioni.

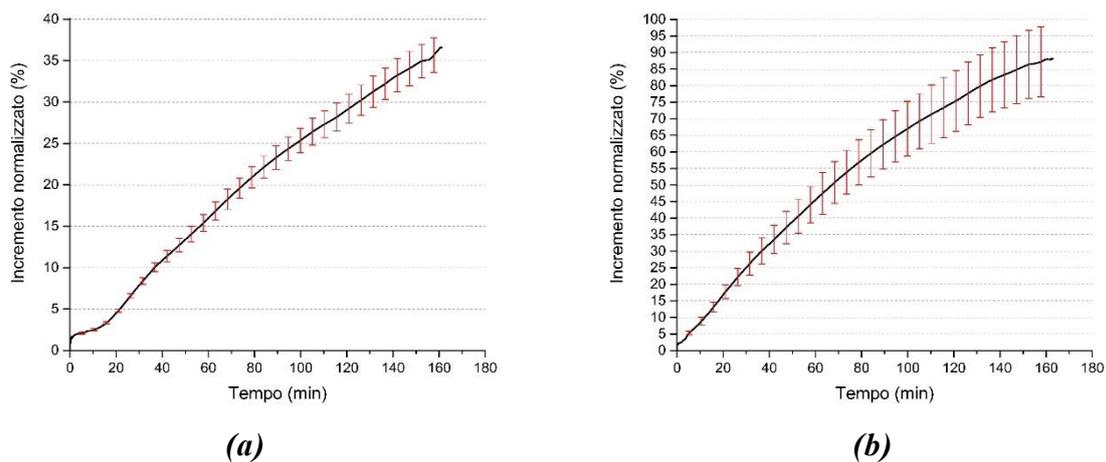


Figura 6.46 Curve di idratazione dei campioni L_NFC/1:5:0,1 (a) e L_NFC/1:5:0,2 (b).

Nel tempo di svolgimento della prova il campione L_NFC/1:5:0,1, figura 6.46 (a), raggiunge un grado di idratazione modesto, compreso tra il 30% e il 40% del teorico.

Nel tempo di svolgimento della prova il campione L_NFC/1:5:0,2, figura 6.46 (b), raggiunge un grado di idratazione molto elevato, compreso tra l'80% e il 100% del teorico, con una banda di errore però molto ampia, a causa del ridotto incremento teorico rispetto all'errore della bilancia.

Il campione L_PVA/1:5:1 dopo il passaggio in stufa ha una massa di 1,7 g, dopo completa idratazione di 1,84 g, con un delta di 0,14 g. I calcoli vengono svolti nelle equazioni 6.27 e 6.28.

$$\frac{5}{7} \cdot 1,84 \text{ g} = 1,31 \text{ g} \quad (6.27)$$

$$0,25 \cdot 1,31 \text{ g} = 0,33 \text{ g} \quad (6.28)$$

Il campione si presenta quindi con un'idratazione molto minore a quella teorica. In figura 6.47 è riportata la curva di idratazione.

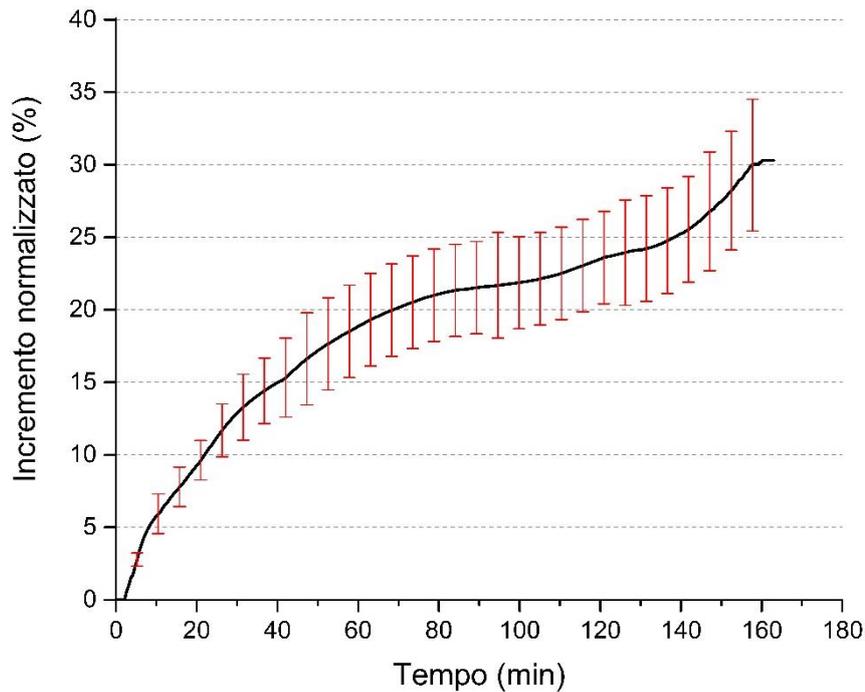


Figura 6.47 Curva di idratazione del campione L_PVA/1:5:1.

Nel tempo di svolgimento della prova il campione raggiunge un grado di idratazione compreso tra il 20% e il 40%. Questo scarso risultato è senza dubbio da imputare alla struttura compatta del composito, come evidenziato in figura 6.43. Inoltre per questo motivo, come sottolineato nel paragrafo precedente, il campione non riesce a raggiungere la completa idratazione del sale neanche dopo il termine della prova.

6.4.5 Cicli di idratazione a 23°C e 50 U.R.

La schiuma dopo 50 cicli si presenta più fragile, e tende a sfaldarsi se compressa. L'andamento delle pesate non viene riportato dato che, come nel caso della curva di idratazione, non si ritengono affidabili i valori perché vicini all'errore della bilancia.

6.4.5.1 DSC

In figura 6.48 sono riportate le curve DSC del campione al ciclo 1, 10, 20, 30 e 50.

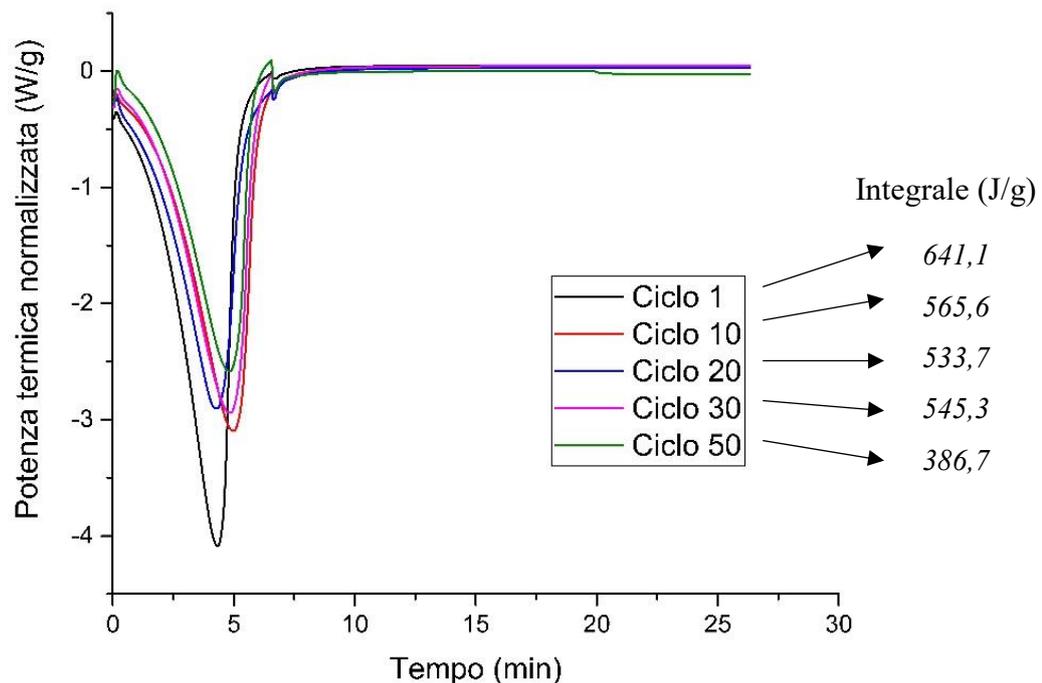


Figura 6.48 Curve DSC della schiuma con NFC sottoposto a ciclaggio.

Gli integrali rimangono circa costanti, fino al ciclo 50 in cui si ha un crollo. Questo significa una perdita di efficienza in termini di densità di stoccaggio del materiale, e potrebbe essere legato ad una perdita di ordine della struttura come osservato nelle micrografie SEM.

6.4.5.2 Analisi morfologica

In figura 6.49 è riportato un confronto tra le micrografie SEM della schiuma con NFC non ciclata e dopo 50 cicli, a diversi ingrandimenti.

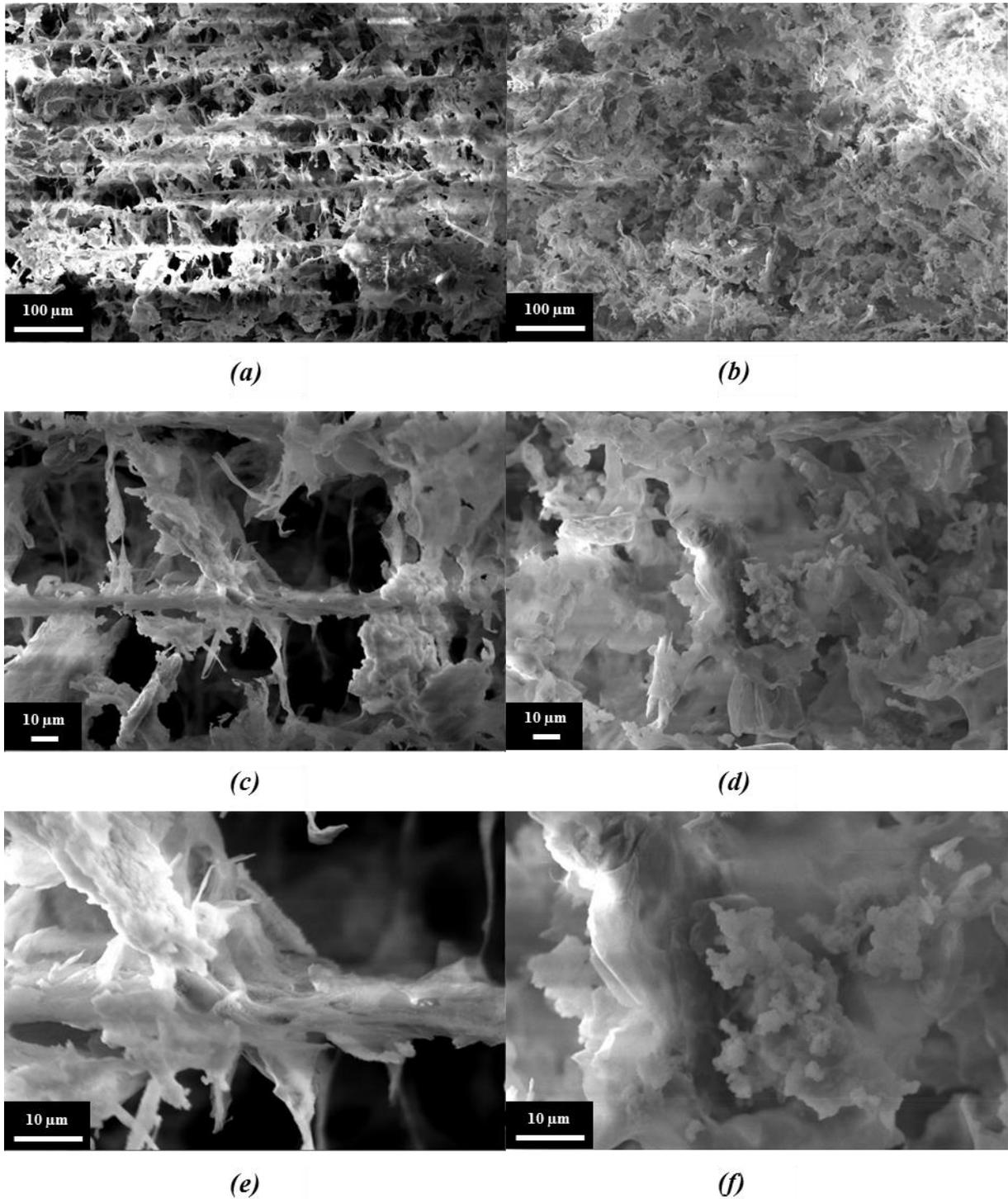


Figura 6.49 Micrografie SEM della schiuma con NFC a 250 x non ciclata (a) e ciclata (b), a 1000 x non ciclata (c) e ciclata (d), e a 2500 x, non ciclata (e) e ciclata (f).

Dalle micrografie nel campione ciclato la struttura si presenta meno porosa, con una perdita d'ordine nella disposizione delle porosità e la scomparsa dei canali caratteristici. La schiuma ad occhio nudo non presenta però una diminuzione evidente di volume.

7 Discussione dei risultati

Verranno qui confrontati i risultati ottenuti nel lavoro sperimentale, presentati per esteso nel capitolo 6.

7.1 Densità di stoccaggio di energia termica

Per quanto riguarda la densità di stoccaggio di energia termica, in figura 7.1 si riporta un istogramma riassuntivo, dove vengono riportati i valori degli integrali delle curve DSC di tutti i campioni (blu) confrontati con il contributo dato dal sale (arancione), calcolato come frazione in massa di sale contenuto nel campione per l'integrale della curva DSC del sale tal quale (calcolo svolto, ad esempio, in equazione 6.2).

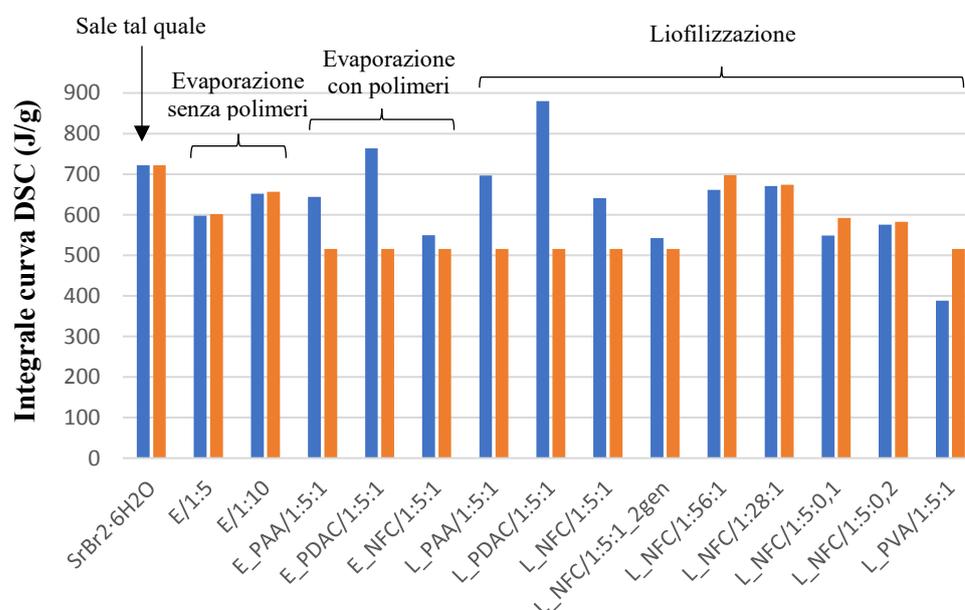


Figura 7.1 Valore degli integrali delle curve DSC (blu) a confronto con il valore del contributo dato dalla disidratazione del sale (arancione).

I risultati ottenuti per i diversi materiali sono generalmente coerenti con la quantità di sale in essi contenuto. Nei composti contenenti PAA e PDAC sembra esserci un contributo di adsorbimento di acqua da parte dei polimeri, con un conseguente aumento dell'integrale, mentre per quanto riguarda i composti contenenti NFC, sia tra quelli preparati per evaporazione dell'acqua che per liofilizzazione, generalmente non si osserva un contributo del legante all'adsorbimento di acqua. Solo nel caso del campione L_NFC/1:5:1 c'è un aumento dell'integrale rispetto al teorico, confrontabile con quello dei campioni con PAA, in ogni caso di gran lunga inferiore ai campioni contenenti PDAC. Questo contributo ha un interesse applicativo, dato che si traduce in un aumento della densità di stoccaggio di energia termica del materiale.

7.2 Analisi morfologica

All'analisi microscopica i campioni preparati per evaporazione dell'acqua, senza e con i polimeri, presentano una distribuzione del sale differente: la loro presenza sembra infatti aver favorito la generazione di una copertura più omogenea di sale sulle lamelle di grafite espansa, presumibilmente per un effetto legante tra i cristalli di sale e la grafite. In figura 7.2 è riportato un confronto tra alcune micrografie dei compositi preparati per evaporazione dell'acqua, tutti con il rapporto ENG : $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ = 1 : 5, dove si può apprezzare questa differenza.

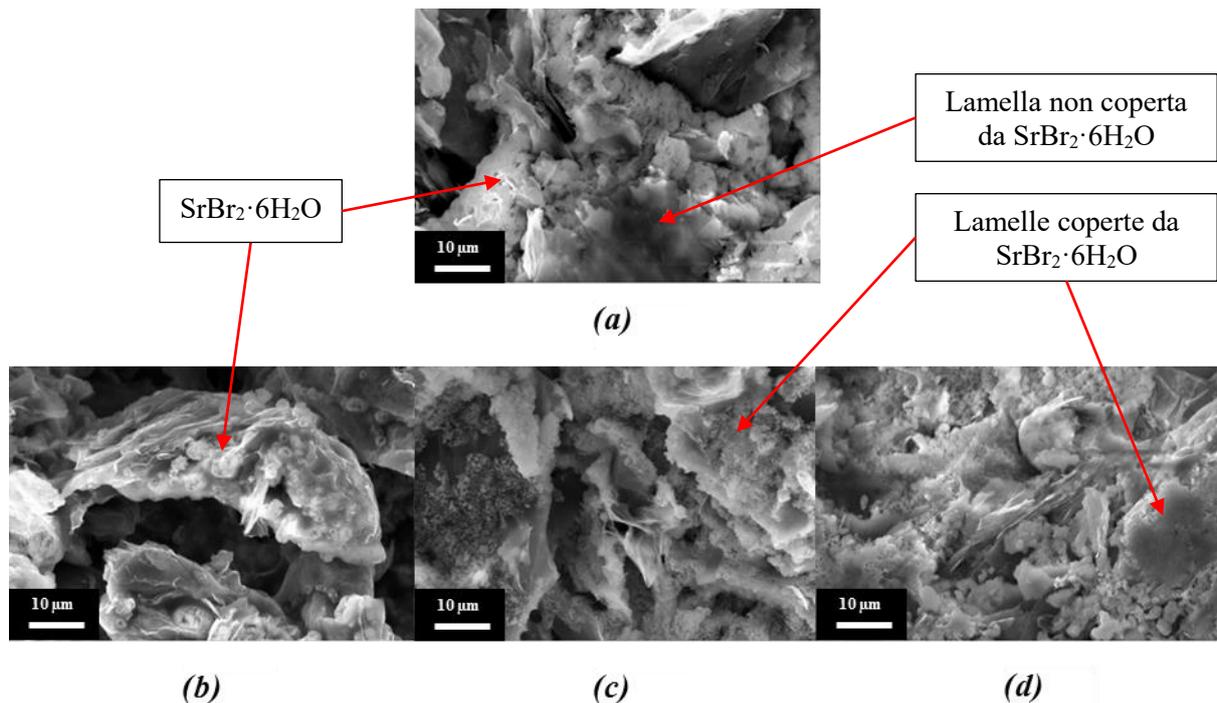


Figura 7.2 Micrografie SEM a 2500 x del campione E/1:5 (a), preparato per evaporazione dell'acqua senza leganti polimerici, e dei compositi preparati per evaporazione dell'acqua con leganti polimerici E_PAA/1:5:1 (b), E_PDAC/1:5:1 (c) e E_NFC/1:5:1 (d).

Per quanto riguarda la porosità il risultato migliore è stato sicuramente ottenuto nella schiuma con NFC della prima generazione di liofilizzazione. Gli altri campioni della prima generazione, con PAA e PDAC, sono invece collassati formando una struttura compatta. In figura 7.3 si riporta un confronto tra la schiuma L_NFC/1:5:1 e il campione E/1:5, ottenuto per evaporazione dell'acqua.

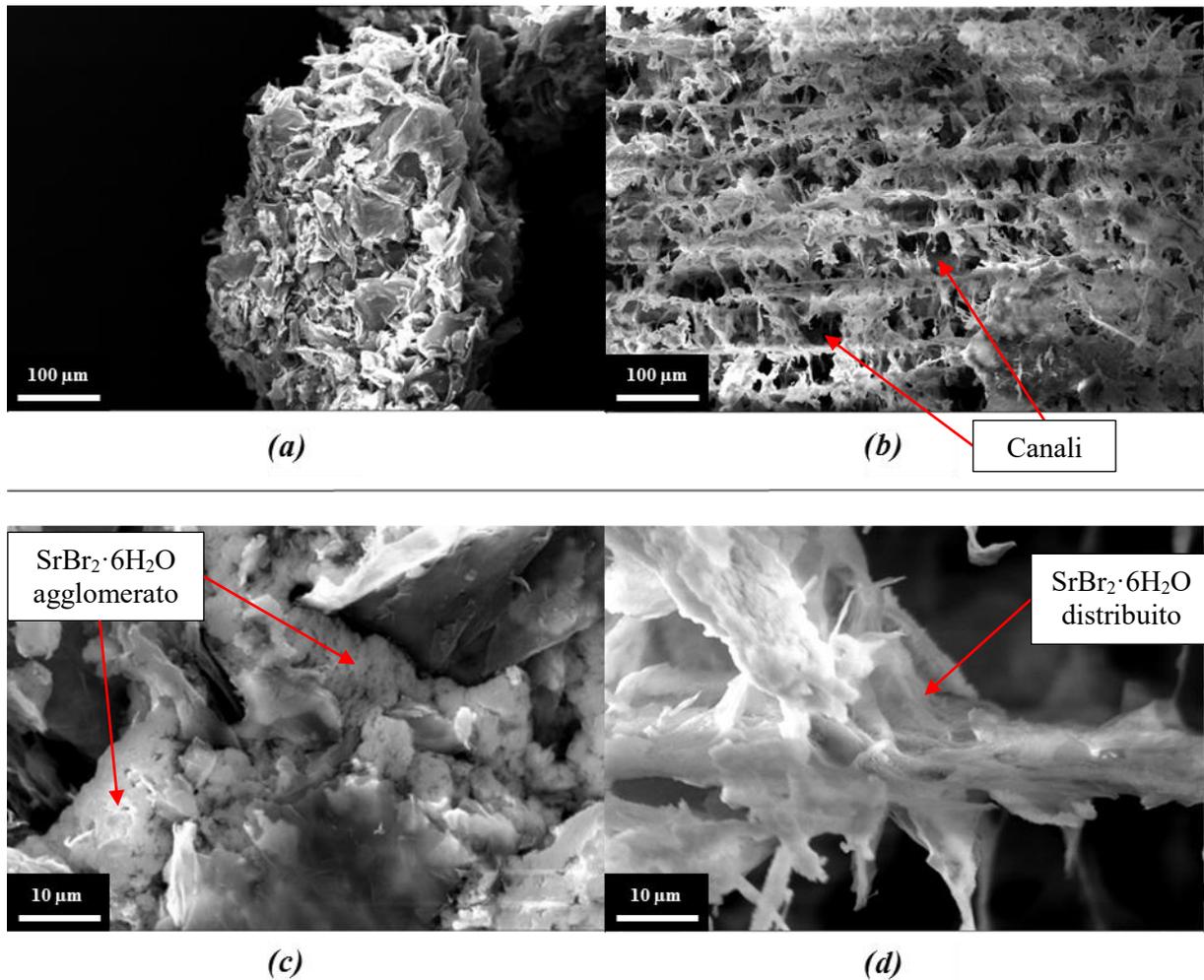


Figura 7.3 Micrografie SEM del campione E/1:5 prodotto per evaporazione dell'acqua, a 250 x (a) e 2500 x (c), e della schiuma L_NFC/1:5:1 della prima generazione preparata per liofilizzazione, a 250 x (b) e 2500 x, (d).

Nelle micrografie a bassi ingrandimenti, figura 7.3 (a) e (b), appare evidente la differenza nella struttura. Il composito E/1:5, preparato per evaporazione dell'acqua, si presenta molto compatto, mentre il campione L_NFC/1:5:1 preparato per liofilizzazione presenta dei canali ordinati che sembrano attraversarlo longitudinalmente. Come accennato nel capitolo 6 questo risultato è molto interessante a livello applicativo, dato che i canali potrebbero permettere un trasporto molto efficace di aria umida all'interno del materiale, e una conseguente rapida idratazione del sale depositato sulle lamelle al suo interno.

Nelle micrografie a 2500 ingrandimenti si può notare che nel composito preparato per evaporazione dell'acqua, figura 7.3 (c), il sale non è distribuito sulle lamelle di grafite espansa, ma è presente sotto forma di grossi agglomerati nelle sue porosità. Al contrario in figura 7.3 (d) si può notare che nella schiuma il bromuro di stronzio sembra coprire la superficie delle lamelle uniformemente, facendo presumere che anche qui il polimero abbia avuto un effetto positivo sulla generazione di una copertura uniforme di sale, come nel caso dei compositi preparati per evaporazione dell'acqua con i polimeri.

In figura 7.4 è riportato un confronto tra i campioni L_NFC/1:5:1 e L_NFC/1:5:1_2gen.

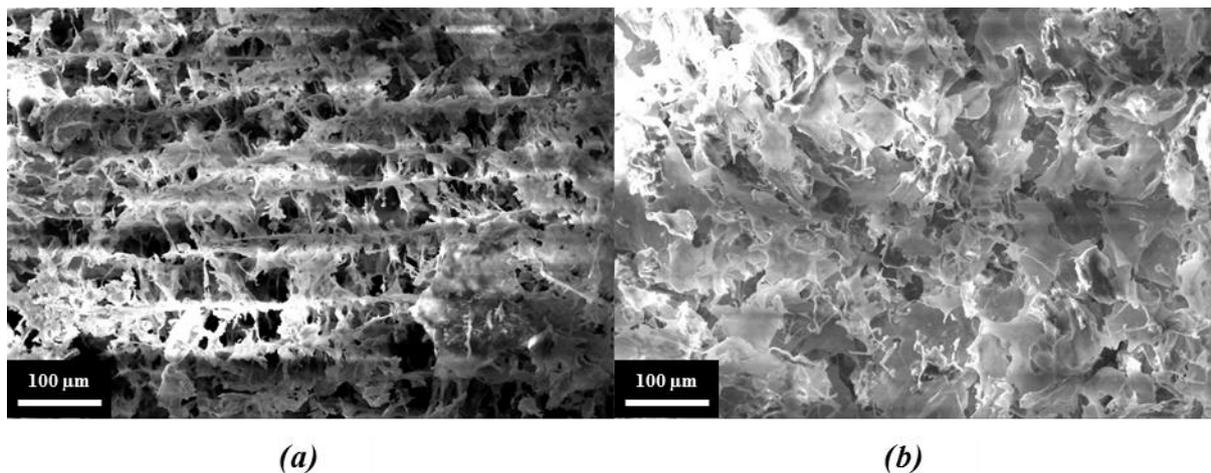


Figura 7.4 Confronto tra la schiuma L_NFC/1:5:1 di prima generazione (a) e la schiuma L_NFC/1:5:1_2gen di seconda generazione (b) a 250x.

Da questo confronto a bassi ingrandimenti appare evidente che la schiuma di seconda generazione, figura 7.4 (b), perde in ordine della struttura rispetto a quella di prima generazione, figura 7.4 (a), pur avendo la stessa composizione. Non sono presenti i canali caratteristici della prima schiuma, che costituiscono il principale vantaggio in un campo applicativo per questo materiale, come spiegato nel paragrafo di descrizione della figura 7.3. Questa perdita di ordine potrebbe essere legata alla massa maggiore di sospensione da liofilizzare (quasi 7 volte quella della schiuma di prima generazione).

In figura 7.5 sono riportate due micrografie dei campioni L_NFC/1:56:1 e L_NFC/1:28:1:

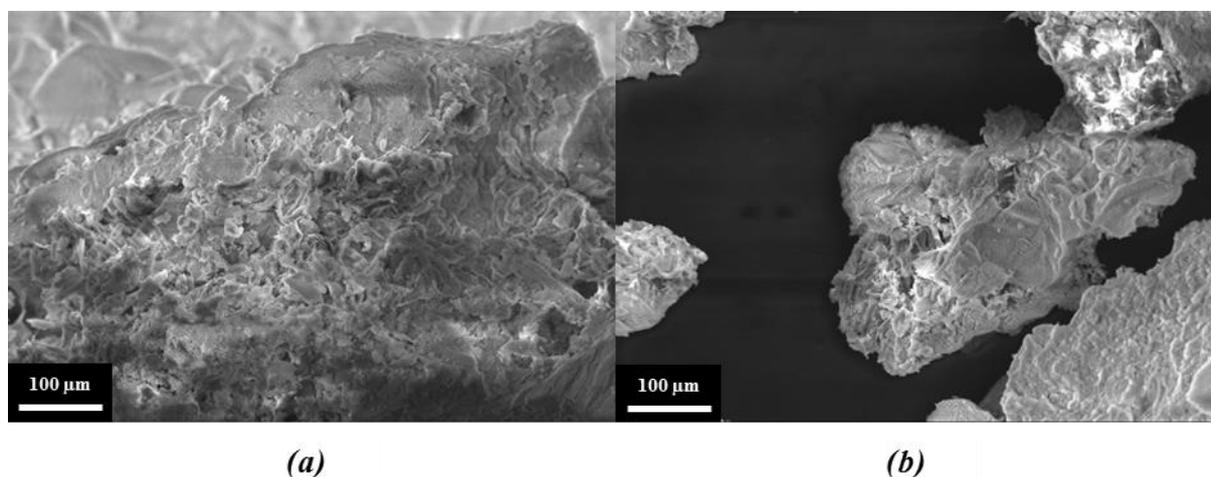


Figura 7.5 Confronto tra il campione L_NFC/1:56:1 (a) e L_NFC/1:28:1 (b) a 250x.

- Il campione L_NFC/1:56:1 presenta una struttura compatta, ma con una buona distribuzione del sale sulle lamelle di grafite espansa.
- Il campione L_NFC/1:28:1 presenta una struttura più porosa, ma non ordinata come quella della schiuma di prima generazione, con zone più ricche e più povere di sale, nelle prime però con una buona distribuzione di quest'ultimo sulle lamelle di grafite espansa.

Questi campioni quindi all'analisi microscopica non sembrano soddisfare le aspettative di presentare la stessa struttura della schiuma di prima generazione (grazie al mantenimento dello stesso rapporto grafite : acqua : legante, e quindi alla stessa quantità relativa di acqua che svolge il ruolo di “templante” per la schiuma) ma con uno spessore maggiore di sale depositato.

In figura 7.6 è riportato un confronto tra le micrografie a 250 x dei campioni L_NFC/1:5:0,1 e L_NFC/1:5:0,2 con la schiuma di prima generazione L_NFC/1:5:1.

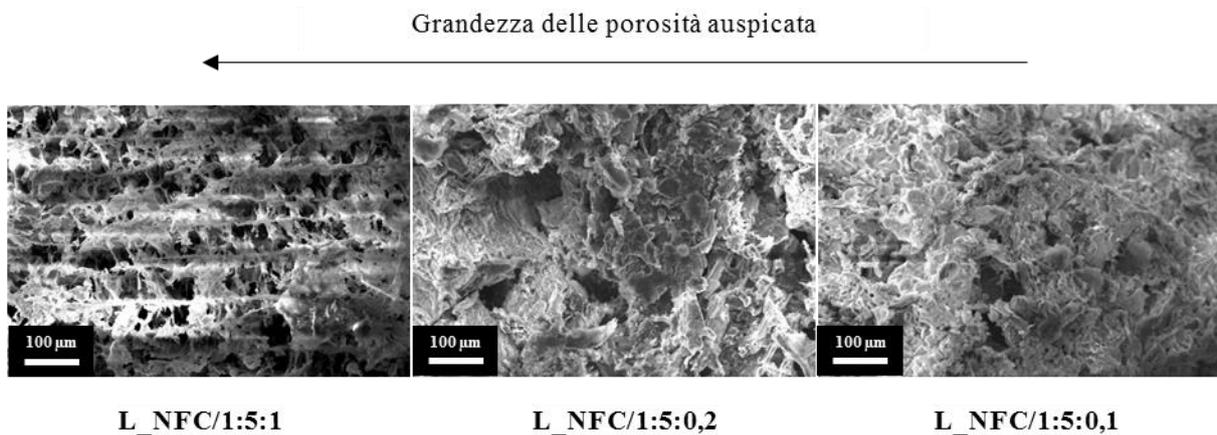


Figura 7.6 Micrografie di confronto sulla porosità a 250 x.

- Il campione L_NFC/1:5:0,1 presenta grosse porosità irregolari con una buona distribuzione di sale sulle lamelle, simile a quella della schiuma di prima generazione.
- Il campione L_NFC/1:5:0,2 presenta grosse porosità irregolari con una struttura molto povera di sale.

In questo confronto appare evidente come l'obiettivo di ottenere in questi campioni porosità più piccole, grazie alla minore quantità di acqua (che svolge il ruolo di “templante” per la schiuma) rispetto alla grafite e al sale, in una struttura sempre ordinata, non sia stato raggiunto.

- Il campione L_PVA/1:5:1 presenta una struttura compatta con il sale presente a chiazze.

7.3 Curva di idratazione

Per quanto riguarda la cinetica di idratazione si è scelto di confrontare i campioni che per ogni metodo di preparazione hanno dimostrato di avere le caratteristiche più promettenti. In figura 7.7 sono inserite le curve di idratazione acquisite per il sale tal quale, per il campione E/1:5 preparato per evaporazione dell'acqua, per il E_PDAC/1:5:1 preparato per evaporazione dell'acqua con PDAC e per la schiuma di seconda generazione L_NFC/1:5:1_2gen (per questo confronto, tra i campioni liofilizzati di seconda generazione, è stato scelto questo dato che svolge il ruolo di riferimento per gli altri campioni con NFC, che sono invece tentativi di ottimizzazione della schiuma). Tutti i compositi presentano un rapporto $ENG : SrBr_2 \cdot 6H_2O = 1 : 5$, in modo da essere confrontabili.

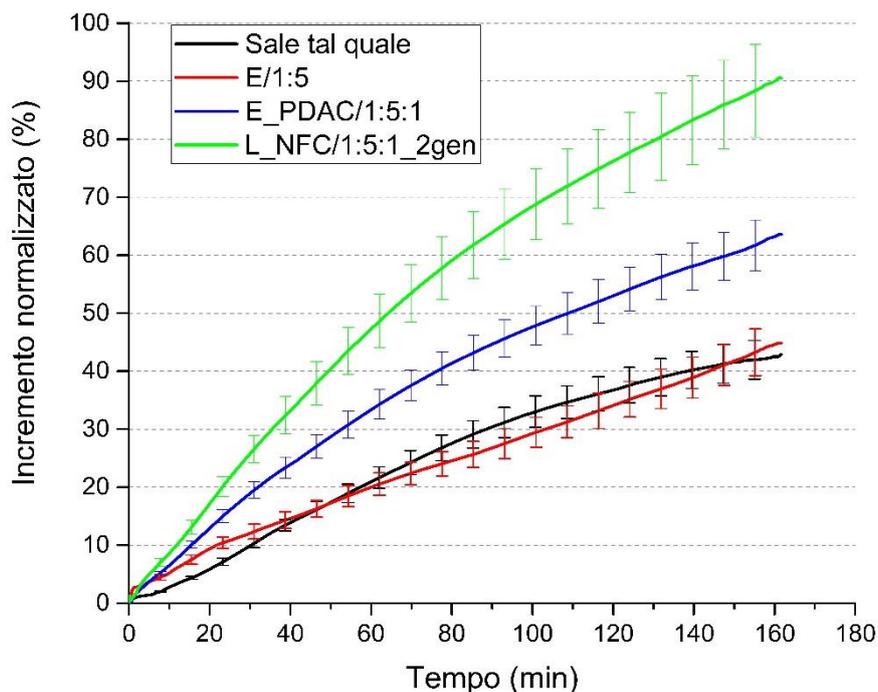


Figura 7.7 Curve di idratazione a confronto

La cinetica di idratazione del campione E/1:5 è molto simile a quella del sale tal quale, mentre quella del composito preparato per evaporazione dell'acqua con PDAC è più rapida, grazie al contributo di adsorbimento d'acqua del polimero, che si somma all'acqua di idratazione del sale. È evidente però la superiorità della schiuma L_NFC/1:5:1_2gen. Il risultato è soddisfacente nonostante l'analisi microscopica non evidenzia la presenza di canali come nella schiuma di prima generazione. La struttura riesce comunque a garantire una rapida idratazione del sale presente, che raggiunge un valore compreso tra l'85 % e il 100% del teorico nel tempo di svolgimento della prova (meno di tre ore). Si può presumere che anche senza la presenza di canali la schiuma abbia una buona porosità, e grazie alla distribuzione del sale sulla grafite espansa, e quindi all'alta superficie specifica del sale esposta al vapore acqueo, produca questo risultato. Si può ipotizzare che se si riuscisse a ottenere una struttura a canali anche in una schiuma di massa molto maggiore del campione di prima generazione, la cinetica diventerebbe ancora più rapida.

Per quanto riguarda i tentativi di ottimizzazione della schiuma con NFC, si inserisce in figura 7.8 un confronto tra le curve di idratazione di questi campioni.

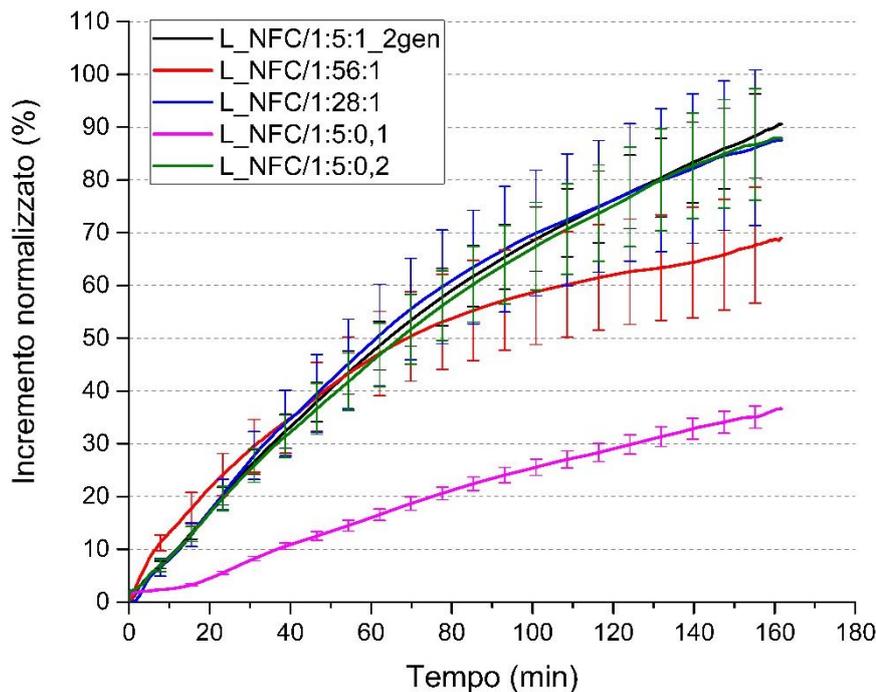


Figura 7.8 Confronto tra le curve di idratazione della seconda generazione di campioni con NFC.

Le cinetiche di idratazione, ad eccezione di quella del campione L_NFC/1:5:0,1 che è molto più lenta, sono quasi tutte all'altezza del campione L_NFC/1:5:1_2gen di riferimento. Questo comportamento può essere spiegato dalla presenza di porosità che permettono al vapore acqueo di raggiungere rapidamente il sale da idratare. In nessuno dei campioni di seconda generazione si riscontra, all'analisi microscopica, la presenza di canali come nella schiuma L_NFC/1:5:1 di prima generazione, ma presumibilmente è presente una porosità tale da garantire questa rapida idratazione, tranne che nel caso del campione L_NFC/1:5:0,1. Questo tra tutti i campioni è quello con meno acqua nella sospensione iniziale, rispetto alla quantità di grafite e sale (vedi tabella 6.5), quindi si può ipotizzare che la quantità d'acqua non sia stata sufficiente, nel suo ruolo da "templante", a generare una buona porosità. Anche qui si può presumere che se si riuscisse ad ottenere una struttura a canali regolari l'effetto sulla cinetica di idratazione sarebbe ancora più incisivo.

7.4 Cicli di idratazione a 23°C e 50 U.R.

I campioni di sale tal quale, E/1:5 e L_NFC/1:5:1 dopo 50 cicli si presentano in questo modo:

- Sale tal quale: si presenta in una forma più agglomerata rispetto al sale non ciclato.
- E/1:5 preparato per evaporazione dell'acqua: presenta esternamente un colore più bianco, forse dovuto ad una migrazione del sale verso l'esterno, imputabile alla sovra-idratazione, oppure ad un aumento di dimensione degli agglomerati di sale.
- Schiuma L_NFC/1:5:1 preparata per liofilizzazione: si presenta più rigida e sfaldabile. Se compressa tende a rompersi, invece di flettersi e recuperare poi la forma originaria come la schiuma non ciclata.

In figura 7.9 si riportano i grafici degli andamenti delle pesate dei campioni di sale tal quale e del composito E/1:5 durante il ciclaggio. Come spiegato nel capitolo 6 l'andamento per il

campione L_NFC/1:5:1 è stato escluso a causa delle quantità esigue di materiale, vicine all'errore della bilancia utilizzata.

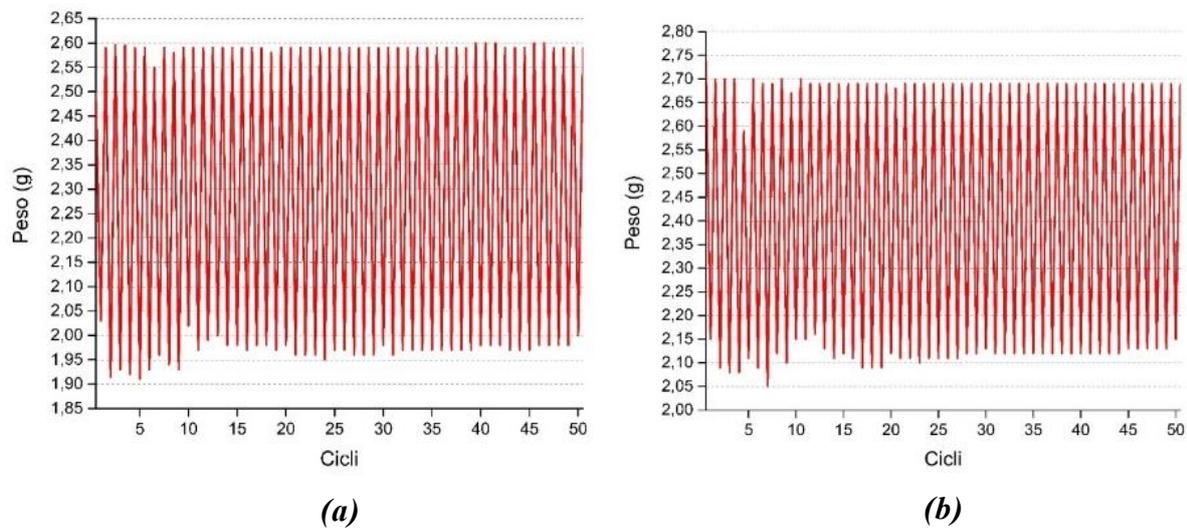


Figura 7.9 Andamento delle pesate durante il ciclaggio per i campioni di sale tal quale (a) e E/1:5 (b).

Per entrambi i campioni l'andamento delle pesate si stabilizza dopo i primi 15-20 cicli su valori che si ripetono nel tempo per i campioni disidratati e a completa idratazione. Fino a 50 cicli non si registrano poi cambiamenti sostanziali.

Per quanto riguarda la densità di stoccaggio, il sale tal quale e il campione E/1:5 preparato per evaporazione dell'acqua, dopo una variazione iniziale, presentano valori simili fino alla conclusione del ciclaggio. Per la schiuma invece si riscontra un crollo dell'integrale a cinquanta cicli. In figura 7.10 si riporta l'andamento degli integrali dei picchi endotermici delle curve DSC per i tre campioni ciclati.

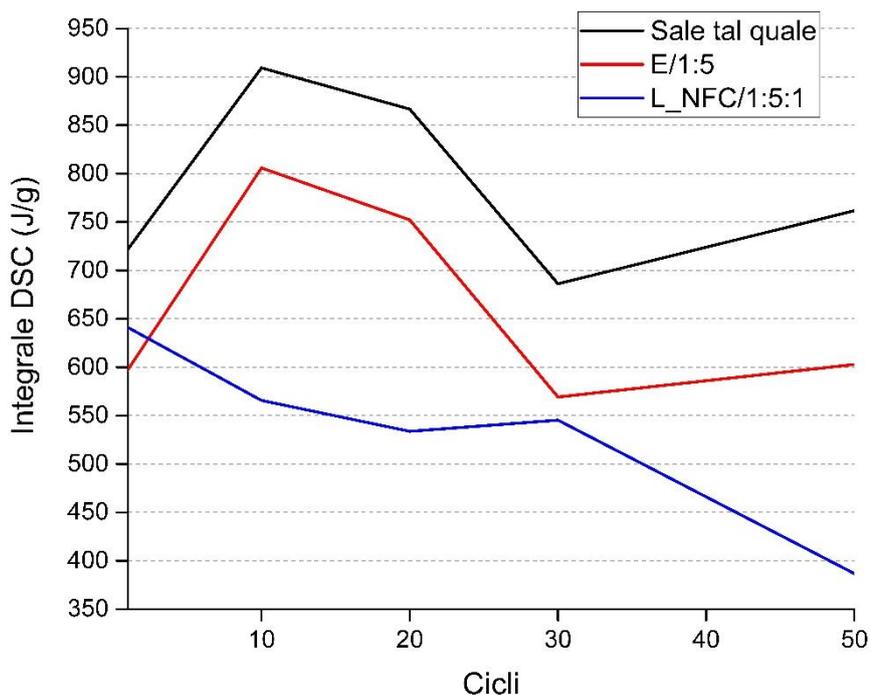


Figura 7.10 Andamento degli integrali delle curve DSC durante il ciclaggio.

Si può notare che l'andamento del sale tal quale e del campione E/1:5 preparato per evaporazione dell'acqua è molto simile. L'aumento al ciclo 10 e 20 potrebbe essere causato da una sovra-idratazione, in questo caso il calore necessario per garantire l'evaporazione dell'acqua adsorbita avrebbe generato un'intensificazione del picco endotermico. Al ciclo 30 il valore potrebbe tornare a stabilizzarsi per l'aumento di dimensione dei cristalli del sale, che potrebbe inibire la sua completa disidratazione per problemi di natura diffusiva. Per quanto riguarda il campione L_NFC/1:5:1 invece si assiste ad un crollo dell'integrale al ciclo 50: questo potrebbe essere correlato ad una degradazione della struttura con perdita delle porosità, come riscontrato nell'analisi microscopica.

Per quanto riguarda le micrografie SEM non si riscontra un cambiamento sostanziale di morfologia nel campione E/1:5 dopo 50 cicli rispetto a prima del ciclaggio. Il sale nel campione E/1:5 ciclato appare meno agglomerato rispetto al campione di riferimento di sale tal quale, anch'esso sottoposto a 50 cicli di idratazione/disidratazione, anche se il risultato non è chiaro dalle sole micrografie. Se fosse vero significherebbe che la matrice è riuscita a stabilizzare il sale inibendone la migrazione in soluzione, causata dalla deliquescenza come spiegato nel capitolo Introduzione. Invece la schiuma con NFC nelle micrografie mostra una diminuzione della porosità dopo il ciclaggio, con perdita dei canali caratteristici.

Infine, per quanto riguarda la cinetica di idratazione, il sale tal quale migliora leggermente le sue prestazioni al ciclo 10, per poi generare delle curve simili fino al ciclo 50, con il raggiungimento di un grado di idratazione compreso tra il 55 e l'80 % del teorico nel tempo di svolgimento della prova. Il campione E/1:5 invece presenta un miglioramento della cinetica con l'avanzare del ciclaggio. In figura 7.11 si riporta un confronto tra il campione E/1:5 dopo 50 cicli e la schiuma L_NFC/1:5:1_2gen non sottoposta a ciclaggio.

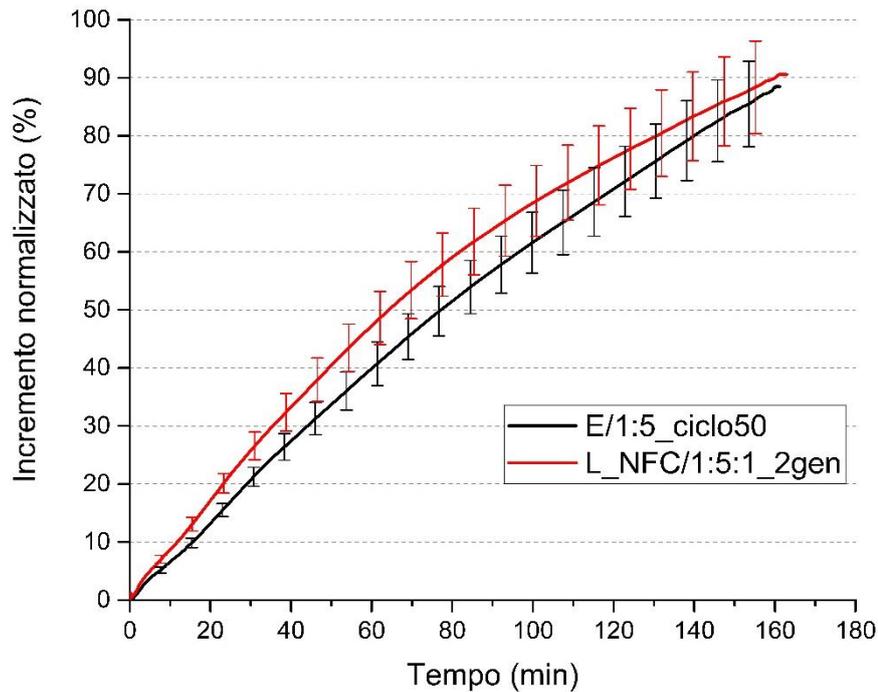


Figura 7.11 Confronto tra le curve di idratazione del campione E/1:5 ciclato e della schiuma L_NFC/1:5:1_2gen non ciclata.

Si può notare come la cinetica del composito E/1:5 ciclato raggiunga quella della schiuma L_NFC/1:5:1_2gen non ciclata.

In generale:

- Il sale tal quale tende ad agglomerarsi con il ciclaggio, ma conserva la densità di stoccaggio termico e la cinetica di idratazione costanti.
- Il composito E/1:5 prodotto per evaporazione dell'acqua si comporta bene con il ciclaggio. Conserva la densità di stoccaggio termico e sembra inibire l'agglomerazione del sale. Inoltre, la cinetica di idratazione sembra migliorare considerevolmente con l'avanzare dei cicli.
- La schiuma L_NFC/1:5:1 perde ordine nella struttura e a 50 cicli presenta un crollo nella densità di stoccaggio. Anche l'aspetto macroscopico fa presumere che la schiuma sia degradata, infatti si presenta molto fragile e se compressa tende a sfaldarsi.

8 Conclusioni e prospettive future di ricerca

8.1 Conclusioni

In questa tesi sono state preparate e caratterizzate tre tipologie di potenziali materiali per lo stoccaggio termochimico di calore. Il sale impiegato come mezzo di stoccaggio è il bromuro di stronzio esaidrato ($\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), integrato in una matrice di grafite espansa.

I compositi sono stati preparati con due metodi:

- Evaporazione dell'acqua: preparazione di una soluzione di bromuro di stronzio in acqua, aggiunta della grafite espansa e evaporazione su piastra agitante del solvente. Questo metodo è stato svolto con e senza l'aggiunta di leganti polimerici alla sospensione.
- *Liofilizzazione*: preparazione di una soluzione di bromuro di stronzio in acqua, aggiunta della grafite espansa e di un legante polimerico, congelamento della sospensione ottenuta e rimozione dell'acqua per sublimazione in camera a vuoto a -40°C .

I compositi preparati per evaporazione dell'acqua (E/1:5 e E/1:10) presentano bassa porosità all'analisi microscopica e la loro cinetica di idratazione, direttamente correlata al trasporto di massa all'interno del materiale e quindi alla porosità, presenta un andamento simile a quella del sale tal quale, addirittura peggiore nel caso del campione con più sale (E/1:10). Si è correlato questo peggioramento alla presenza di una struttura compatta di sale e grafite a bassa porosità, formatasi a causa dell'eccessiva quantità di sale. Per quanto riguarda il campione E/1:5 la cinetica di idratazione migliora con il ciclaggio del materiale, che dopo 50 cicli raggiunge quasi la completa idratazione in circa tre ore. Al contrario, la cinetica di idratazione del sale tal quale, dopo un leggero aumento al ciclo 10, rimane costante ad un valore modesto, raggiungendo una % di idratazione rispetto al teorico compresa tra il 55% e l'80% in circa tre ore. Con il ciclaggio inoltre non si hanno perdite persistenti di densità di stoccaggio, né per il composito preparato per evaporazione dell'acqua né per il sale tal quale. Per quanto riguarda l'analisi microscopica, nel composito il sale sembra presentare una morfologia simile al campione non ciclato, a differenza del campione di sale tal quale che dopo 50 cicli sembra più agglomerato. Bisogna sottolineare che queste micrografie non sono un dato sufficiente a provare che la matrice abbia effettivamente inibito l'ulteriore agglomerazione del sale con il ciclaggio.

I compositi preparati per evaporazione dell'acqua con leganti (E_PAA/1:5:1, E_PDAC/1:5:1 e E_NFC/1:5:1) presentano una migliore distribuzione del sale sulle lamelle di grafite espansa rispetto a quelli senza leganti. Si è correlato questo risultato ad un possibile effetto legante tra i cristalli di sale e la grafite espansa ad opera dei polimeri. Il composito con PDAC presenta anche una densità di stoccaggio di molto maggiore ($763,8 \frac{\text{J}}{\text{g}}$), rispetto a quella del composito E/1:5 ($597,5 \frac{\text{J}}{\text{g}}$), e una cinetica di idratazione più rapida, grazie al contributo di adsorbimento d'acqua del polimero.

La schiuma preparata per liofilizzazione contenente NFC, della prima generazione, presenta una struttura con elevata porosità all'analisi microscopica, con la presenza di canali che la attraversano. Questi canali suscitano un notevole interesse, perché potrebbero permettere un efficace trasporto di vapore acqueo all'interno del materiale, con una conseguente rapida idratazione del sale in esso contenuto. La stessa schiuma, riprodotta nella seconda generazione

in maggiori quantità, presenta nelle micrografie una struttura meno ordinata, dove non viene evidenziata la presenza di canali. Nonostante le differenze di morfologia dovute presumibilmente alla massa maggiore di sospensione da liofilizzare (7 volte circa quella del campione di prima generazione) la cinetica di idratazione è davvero eccellente: la schiuma L_NFC/1:5:1_2gen raggiunge quasi la completa idratazione in circa tre ore. Si può quindi ipotizzare che se si riuscisse ad ottenere la stessa struttura a canali con masse maggiori di schiuma la cinetica di idratazione diventerebbe ancora più rapida. Con il ciclaggio la schiuma di prima generazione L_NFC/1:5:1 presenta un crollo di densità di stoccaggio a 50 cicli, e perde l'ordine della struttura a canali nella morfologia microscopica. Questo comportamento è stato correlato ad una degradazione della schiuma.

I tentativi di ottimizzazione della schiuma con NFC non hanno avuto gli esiti sperati in termini di struttura all'analisi microscopica: i campioni L_NFC/1:56:1 e L_NFC/1:28:1 non presentano la stessa struttura del campione di prima generazione di riferimento (L_NFC/1:5:1) con canali più carichi di sale; i campioni L_NFC/1:5:0,1 e L_NFC/1:5:0,2 non presentano una struttura con canali più piccoli del campione L_NFC/1:5:1 con la stessa distribuzione di sale. Questi campioni presentano però valori coerenti di densità di stoccaggio e rapidi andamenti di cinetica di idratazione (ad eccezione del campione L_NFC/1:5:0,1, questo comportamento è stato correlato all'insufficiente quantità d'acqua, che svolge il ruolo di "templante" per la schiuma, rispetto agli altri campioni, e quindi all'impossibilità di formare una struttura porosa). Quindi nonostante la mancanza dei canali della schiuma L_NFC/1:5:1 la cinetica di idratazione è molto rapida in quasi tutti i campioni. Si può presumere dunque anche qui che se si riuscisse a riottenere questi canali la cinetica migliorerebbe in modo ancora più incisivo.

8.2 *Prospettive future di ricerca*

I risultati ottenuti in questa tesi hanno aperto la strada per lo sviluppo di materiali per stoccaggio termochimico innovativi. Sulla base dei risultati ottenuti è possibile ipotizzare diversi sviluppi di questa ricerca:

1. Innanzi tutto, è necessario procedere con uno studio sulla conducibilità termica dei materiali preparati, dato che questa è una delle motivazioni principali per superare l'utilizzo del sale tal quale come mezzo di stoccaggio termochimico.
2. Si dovrà svolgere uno studio sulla crescita dei cristalli di sale durante il ciclaggio tramite diffrazione a raggi x (XRD).
3. È necessario ottenere una migliore durabilità (stabilità ai cicli) per le schiume con NFC, con un numero di cicli elevati. È anche opportuno capire perché la schiuma L_NFC/1:5:1_2gen presenti una struttura meno ordinata, e senza canali, della schiuma di prima generazione di uguale composizione, diminuendo l'altezza della sospensione durante la liofilizzazione. Il processo potrebbe non produrre i risultati sperati per questo motivo. Se si riuscisse a riottenere la stessa struttura a canali si avrebbero presumibilmente dei vantaggi in termini di cinetica di idratazione del sale.
4. Inoltre, si dovrà ottimizzare il processo di liofilizzazione (in particolare lo stadio di congelamento della sospensione) e si dovranno testare altre composizioni della schiuma per ottenere la struttura ottimale: porosa, con la presenza di canali e con molto sale per massimizzare la densità di stoccaggio termico. Si potrebbe procedere con un approccio statistico, utilizzando come funzione obiettivo da massimizzare l'area specifica (ricavata tramite analisi BET) in un sistema DOE (*Design of Experiment*). Questo approccio può infatti fornire un'analisi statistica dei vari parametri considerati durante la preparazione del composito (ad esempio le quantità relative di sale, grafite, acqua e

legante) fornendo indicazioni preziose per una formulazione ottimale. Per impostare questo studio potrebbero essere utilizzati come estremi le composizioni e i risultati ottenuti dalla caratterizzazione dei campioni L_NFC/1:56:1, L_NFC/1:28:1, L_NFC/1:5:0,1 e L_NFC/1:5:0,2.

5. Infine, sarebbe interessante provare ad utilizzare altre matrici per il composito, ad esempio dei nanotubi di carbonio o del grafene, cercando di sfruttarne l'area specifica molto elevata per la deposizione del sale.

9 Bibliografía

- [1] L. Navarro, A. De Gracia, S. Colclough, M. Browne, S. J. McCormack, P. Griffiths, L. F. Cabeza, “Thermal energy storage in building integrated thermal systems: A review. Part 1. Active storage systems”, *Renewable energy*, vol. 88, pp. 526–547, 2016.
- [2] P. Denholm, J. C. King, C. F. Kutcher, P. P. H. Wilson, “Decarbonizing the electric sector: Combining renewable and nuclear energy using thermal storage,” *Energy Policy*, vol. 44, pp. 301–311, 2012.
- [3] L. Navarro, A. De Gracia, D. Niall, A. Castell, M. Browne, S. J. McCormack, P. Griffiths, L. F. Cabeza, “Thermal energy storage in building integrated thermal systems: A review. Part 2. Integration as passive system”, *Renewable energy*, vol. 85, pp. 1334–1356, 2016.
- [4] L. F. Cabeza, A. Solé, C. Barreneche, “Review on sorption materials and technologies for heat pumps and thermal energy storage”, *Renewable energy*, vol. 110, pp. 3–39, 2017.
- [5] A. De Gracia, L. F. Cabeza, “Phase change materials and thermal energy storage for buildings”, *Energy and Buildings*, vol. 103, pp. 414–419, 2015.
- [6] L. F. Cabeza, *Advances in Thermal Energy Storage Systems: Methods and Applications*, Amsterdam, Elsevier Science, 2014.
- [7] L. F. Cabeza, A. Castell, C. Barreneche, A. De Gracia, A. I. Fernández, “Materials used as PCM in thermal energy storage in buildings: A review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 15, pp. 1675–1695, 2011.
- [8] Y. Ding, S. B. Riffat, “Thermochemical energy storage technologies for building applications: a state-of-the-art review”, *International Journal of Low-Carbon Technologies*, vol. 8, pp. 106–116, 2013.
- [9] D. Aydin, S. P. Casey, S. Riffat, “The latest advancements on thermochemical heat storage systems”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 41, pp. 356–367, 2015.
- [10] K. Korhammer, M. Druske, A. Fopah-Lele, H. U. Rammelberg, N. Wegscheider, O. Opel, T. Osterland, W. K. L. Ruck, “Sorption and thermal characterization of composite materials based on chlorides for thermal energy storage”, *Applied Energy*, vol. 162, pp. 1462–1472, 2016.
- [11] L. Scapino, H. A. Zondag, J. Van Bael, J. Diriken, C. C. M. Rindt, “Sorption heat storage for long-term low-temperature applications: A review on the advancements at material and prototype scale”, *Applied Energy*, vol. 190, pp. 920–948, 2017.
- [12] K. E. N’Tsoukpoe, T. Schmidt, H. U. Rammelberg, B. A. Watts, W. K. L. Ruck, “A systematic multi-step screening of numerous salt hydrates for low temperature thermochemical energy storage”, *Applied Energy*, vol. 124, pp. 1–16, 2014.
- [13] A. Fopah-Lele, J. G. Tamba, “A review on the use of $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ as a potential material for low temperature energy storage systems and building applications”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 164, pp. 175–187, 2017.

- [14] D. L. Perry and S. L. Phillips, *Handbook of Inorganic Compounds*, Boca Raton, CRC Press, 1995.
- [15] M. Gaeini, A. L. Rouws, J. W. O. Salari, H. A. Zondag, C. C. M. Rindt, “Characterization of microencapsulated and impregnated porous host materials based on calcium chloride for thermochemical energy storage”, *Applied Energy*, vol. 212, pp. 1165–1177, 2018.
- [16] B. Tian, Z. Q. Jin, L. W. Wang, R. Z. Wang, “Permeability and thermal conductivity of compact chemical and physical adsorbents with expanded natural graphite as host matrix”, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 55, pp. 4453–4459, 2012.
- [17] Y. J. Zhao, R. Z. Wang, Y. N. Zhang, N. Yu, “Development of SrBr₂ composite sorbents for a sorption thermal energy storage system to store low-temperature heat”, *Energy*, vol. 115, pp. 129–139, 2016.
- [18] A. Fopah-Lele, C. Rohde, K. Neumann, T. Tietjen, T. Ronnebeck, K. E. N'Tsoukpoe, T. Osterland, O. Opel, W. K. L. Ruck, “Lab-scale experiment of a closed thermochemical heat storage system including honeycomb heat exchanger”, *Energy*, vol. 114, pp. 225–238, 2016.
- [19] H. U. Rammelberg, T. Osterland, B. Priehs, O. Opel, W. K. L. Ruck, “Thermochemical heat storage materials – Performance of mixed salt hydrates”, *Solar Energy*, vol. 136, pp. 571–589, 2016.
- [20] A. Solé, X. Fontanet, C. Barreneche, A. I. Fernández, I. Martorell, L. F. Cabeza, “Requirements to consider when choosing a thermochemical material for solar energy storage”, *Solar Energy*, vol. 97, pp. 398–404, 2013.
- [21] M. Linder, C. Roßkopf, M. Schmidt, A. Wörner, “Thermochemical energy storage in kW-scale based on CaO/Ca(OH)₂”, *Energy Procedia*, vol. 49, pp. 888–897, 2014.
- [22] F. Carosio, J. Kochumalayil, F. Cuttica, G. Camino, L. Berglund, “Oriented Clay Nanopaper from Biobased Components - Mechanisms for Superior Fire Protection Properties”, *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 7, pp. 5847–5856, 2015.
- [23] M. Henriksson, G. Henriksson, L. A. Berglund, T. Lindstrom, “An environmentally friendly method for enzyme-assisted preparation of microfibrillated cellulose (MFC) nanofibers”, *European Polymer Journal*, vol. 43, pp. 3434–3441, 2007.
- [24] A. Liu, L. Medina, L. A. Berglund, “High-Strength Nanocomposite Aerogels of Ternary Composition: Poly(vinyl alcohol), Clay, and Cellulose Nanofibrils”, *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 9, pp. 6453–6461, 2017.
- [25] S. Deville, E. Saiz, R. K. Nalla, A. P. Tomsia, “Freezing as a Path to Build Complex Composites”, *Science*, vol. 311, pp. 515–518, 2006.
- [26] W. F. Smith, J. Hashemi, *Foundations of Materials Science and Engineering*, New York, McGraw-Hill, 2010.
- [27] S. Manzari, A. Catini, G. Pomarico, C. Di Natale, G. Marrocco, “Development of an UHF RFID chemical sensor array for battery-less ambient sensing”, *IEEE Sensors Journal*, vol. 14, pp. 3616–3623, 2014.

10 Ringraziamenti

Ringrazio tutti coloro che mi hanno sostenuto in questo lavoro, a partire da tutto il gruppo di Alessandria, che mi ha accolto a braccia aperte: Peppe, Mar, Samuele, Lorenza, Matteo, Giusi, Fabio e tutti gli altri. Ringrazio Federico, senza i suoi consigli sui leganti da utilizzare per le schiume mancherebbero i capitoli più interessanti di questa tesi. E ovviamente ringrazio Sergio, che oltre a seguirmi con attenzione impegnando molto del suo tempo per insegnarmi e guidarmi in questi mesi, ha sempre saputo incoraggiarmi e valorizzarmi.

Ringrazio i miei genitori, che in questi anni mi hanno sostenuto nel percorso universitario, e a cui in questo momento importante della mia vita va la gratitudine per quello che sono. Ringrazio mio fratello e i miei amici, che mi hanno supportato (e sopportato) in questi mesi di alti e bassi. E ovviamente ringrazio Elisa, che senza dubbio è la persona che mi ha sopportato più di tutti.