francesca.parotti@isiadesign.fi.it
www.francescaparotti.it

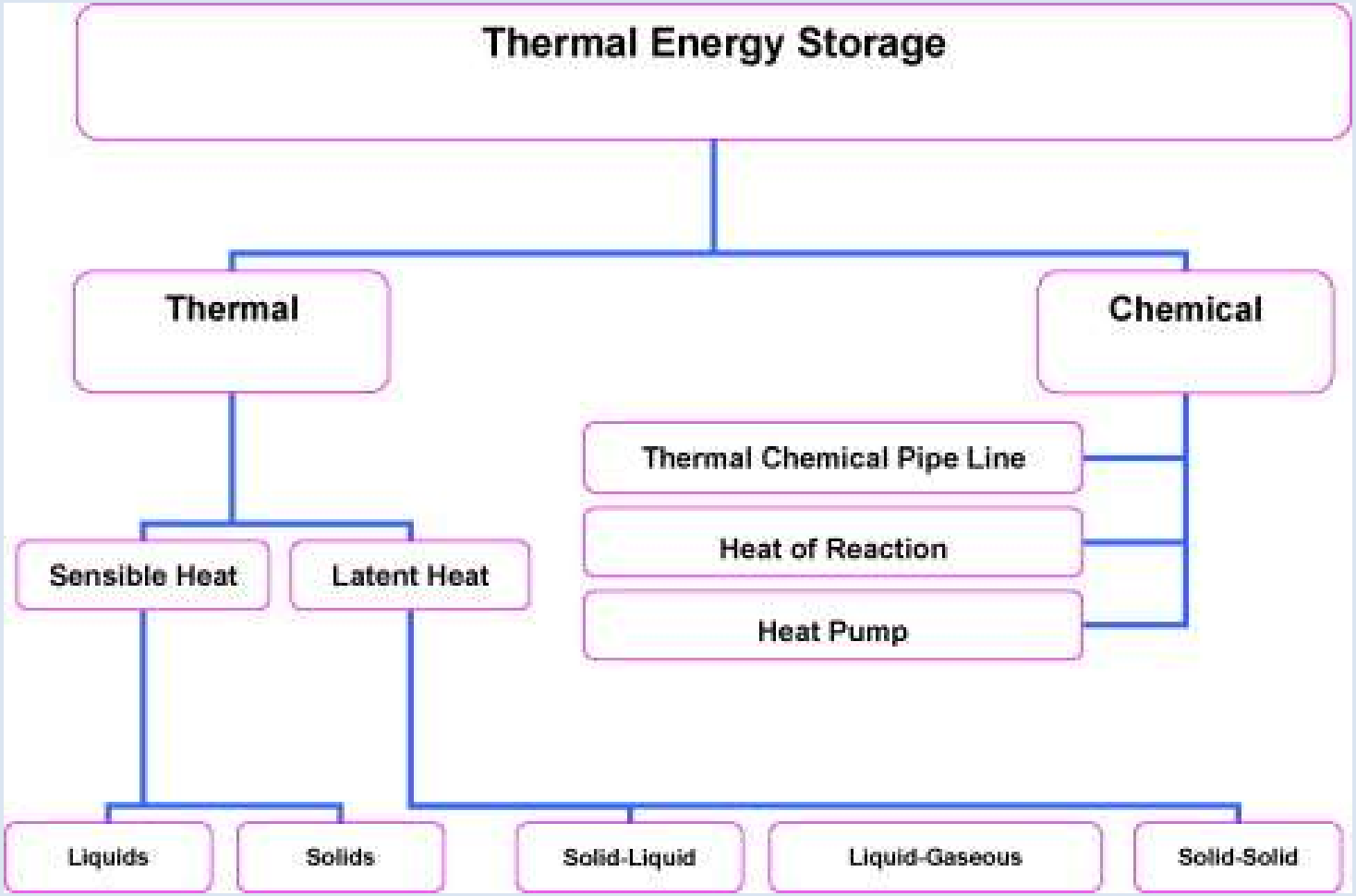
PCM

L'acronimo sta per Phase Change Materials

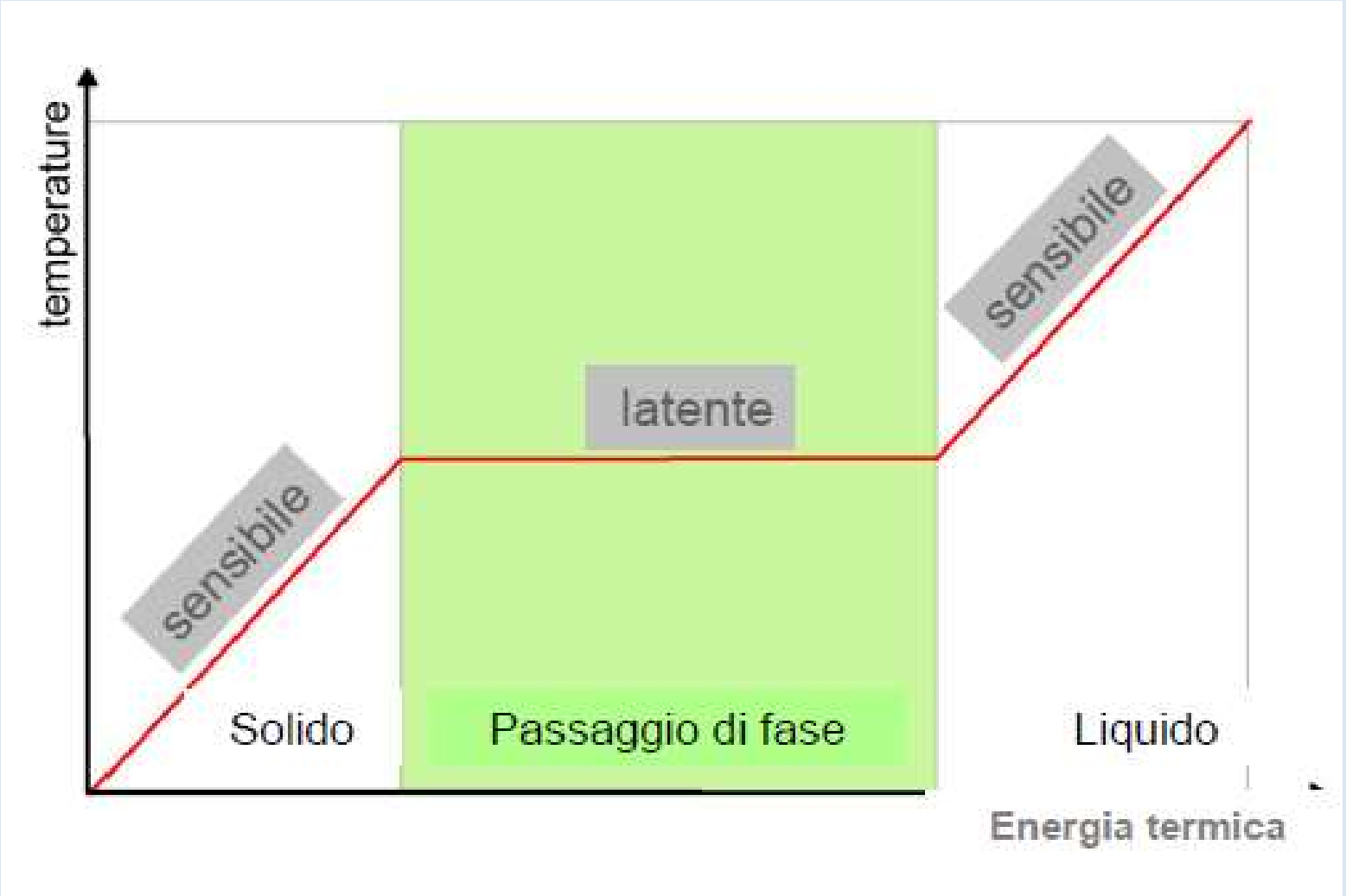
Sono materiali accumulatori di calore latente, che sfruttano il fenomeno della transizione di fase per assorbire i flussi energetici entranti, immagazzinando un'elevata quantità di energia e mantenendo costante la propria temperatura. I PCM sono solidi a temperatura ambiente ma quando questa sale e supera una certa soglia, che varia a seconda del materiale, essi si liquefanno accumulando calore (latente di liquefazione) che viene sottratto all'ambiente. Allo stesso modo, quando la temperatura scende, il materiale si solidifica e cede calore (latente di solidificazione).



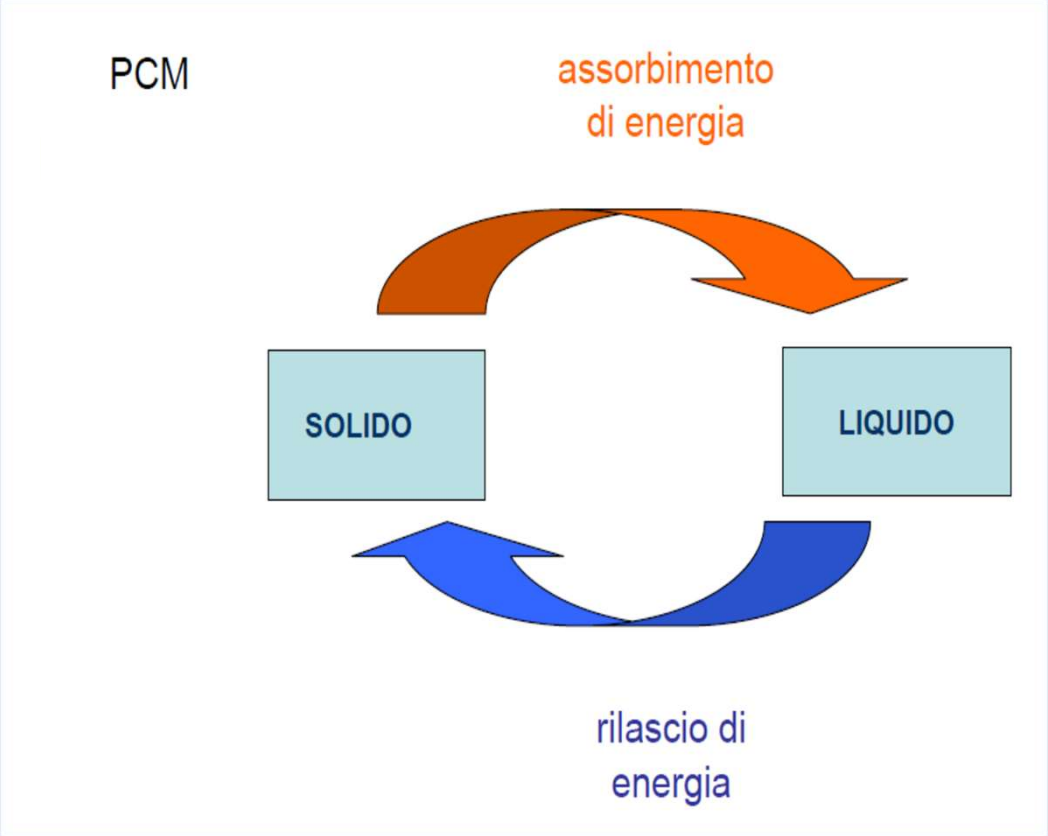
francesca.parotti@isiadesign.fi.it
www.francescaparotti.it

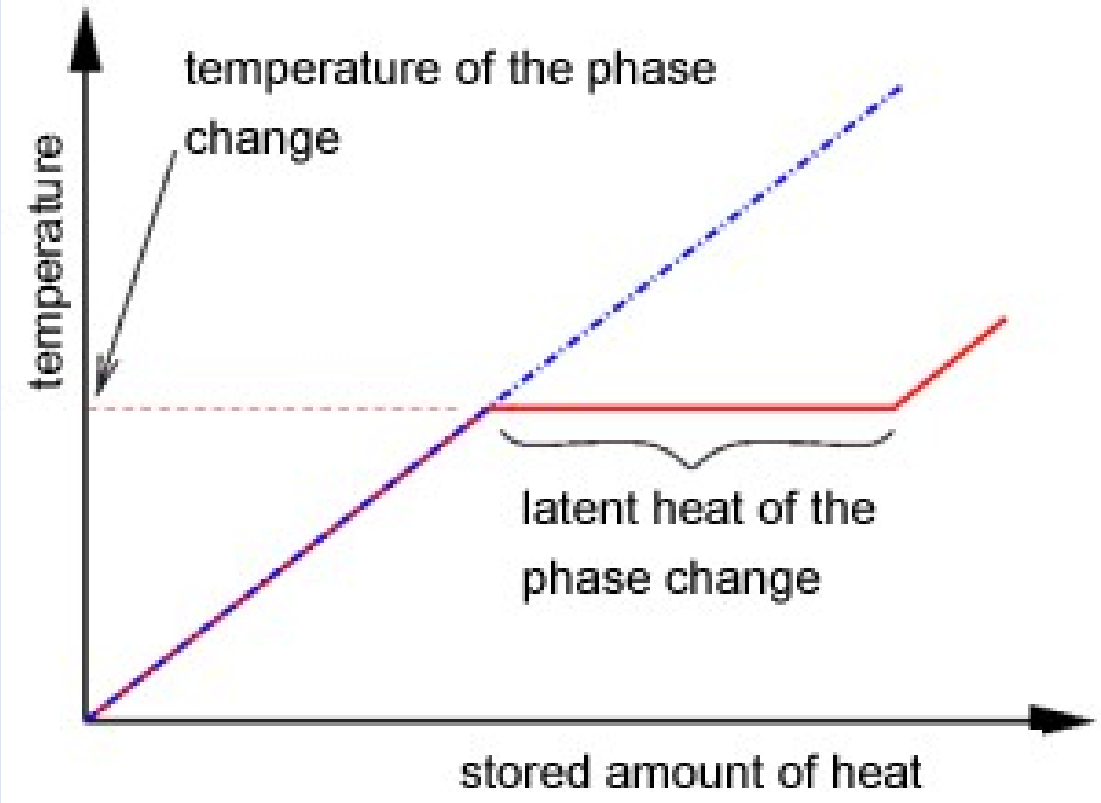


francesca.parotti@isiadesign.fi.it
www.francescaparotti.it

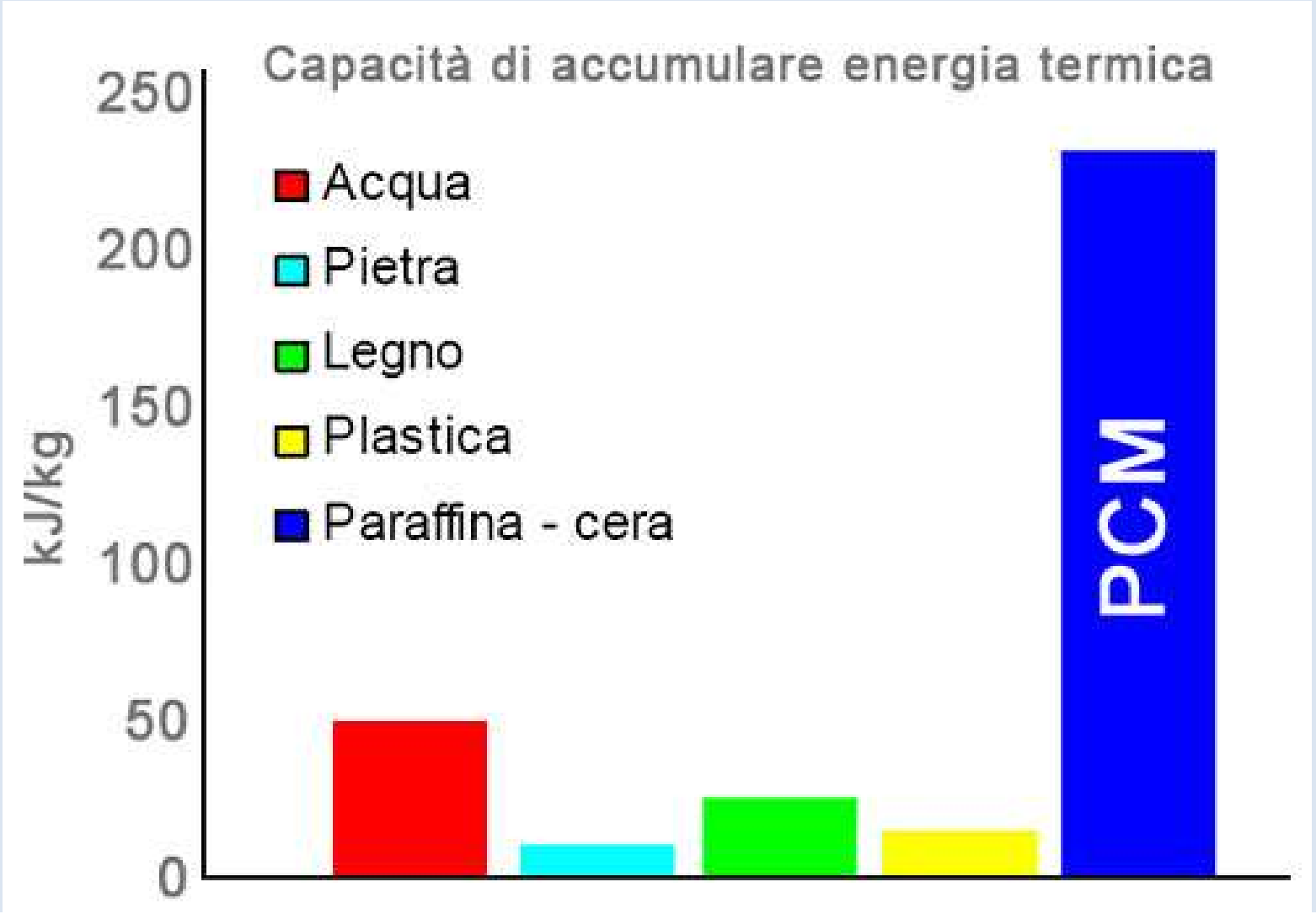


francesca.parotti@isiadesign.fi.it
www.francescaparotti.it

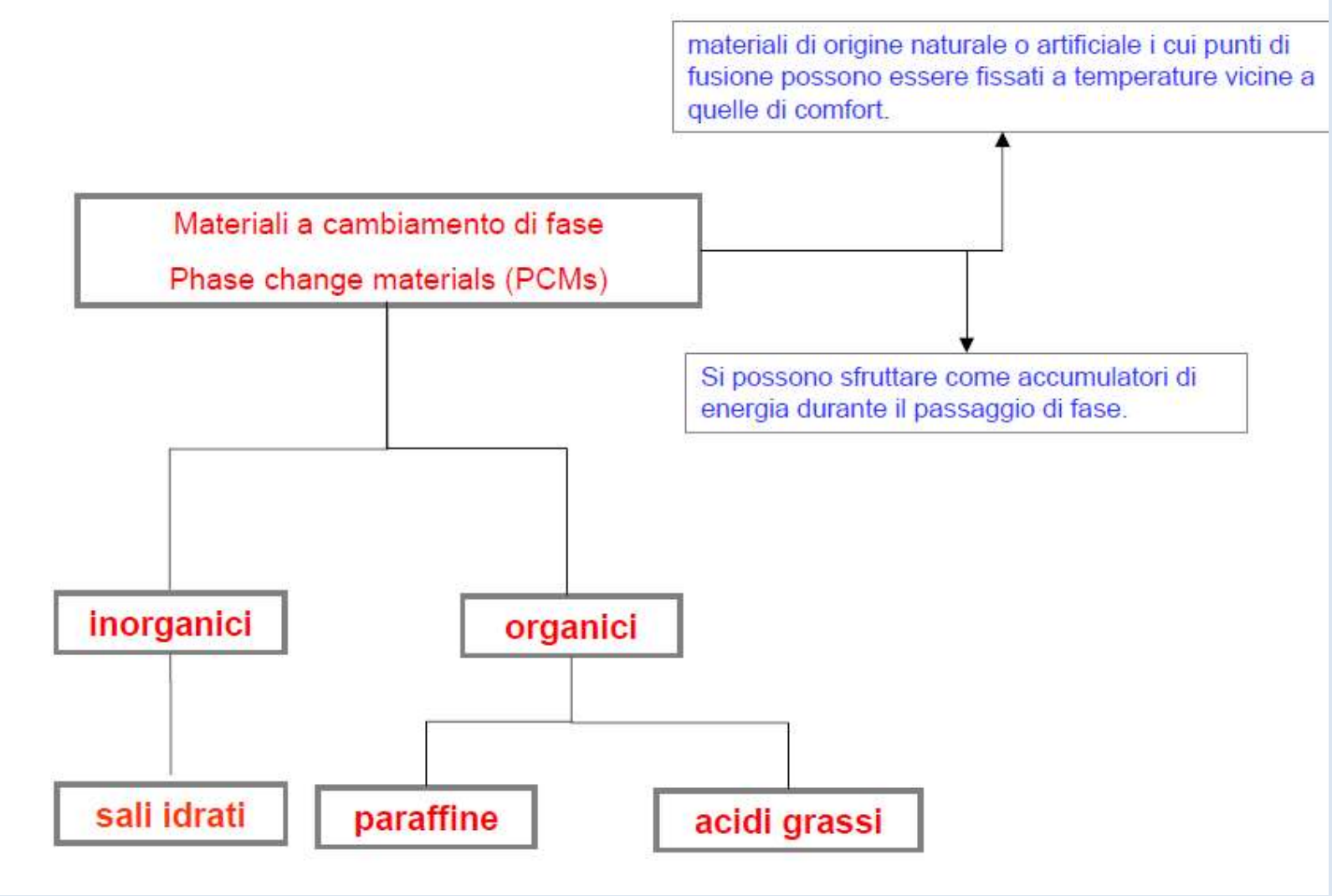




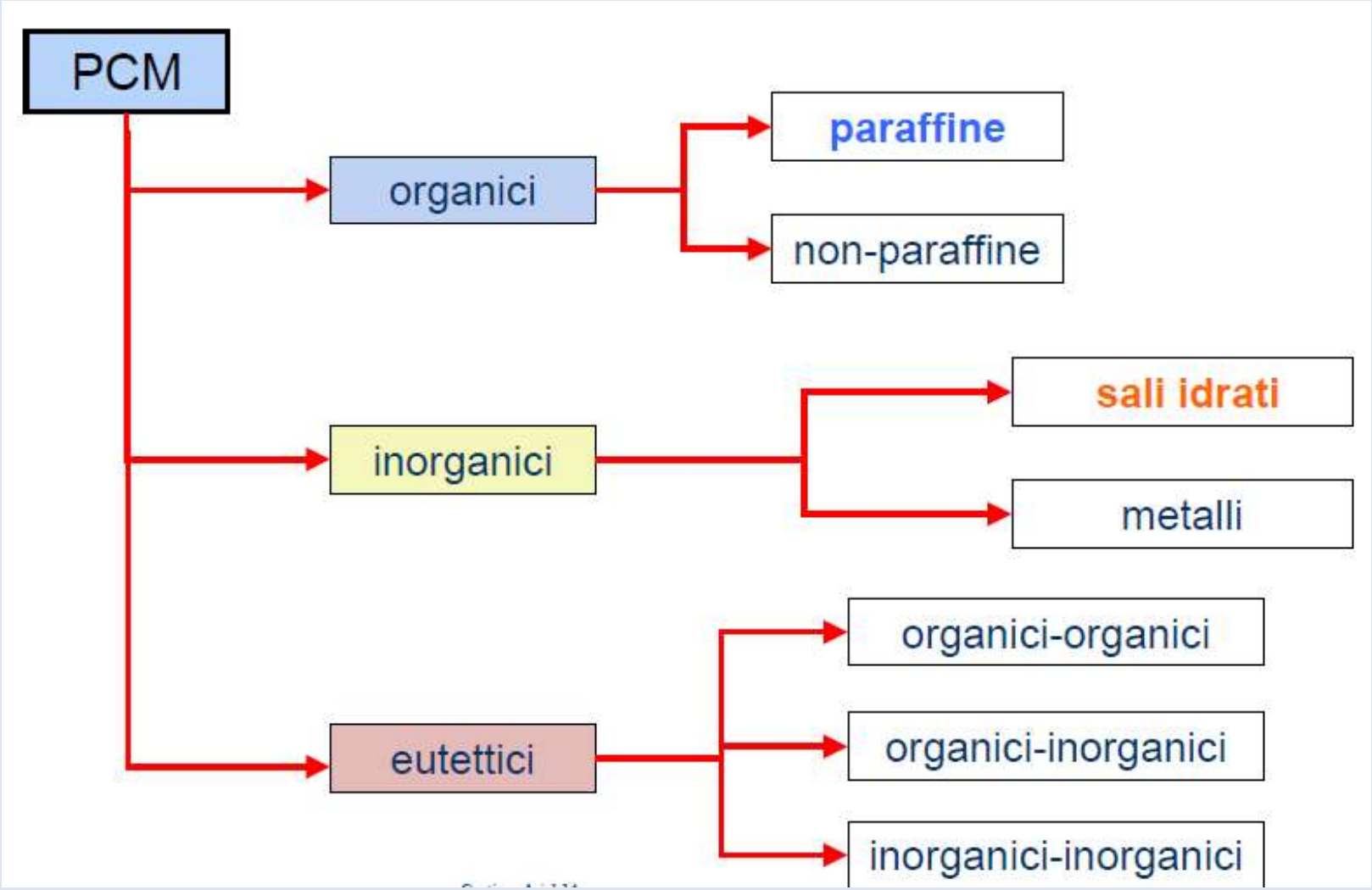
francesca.parotti@isiadesign.fi.it
www.francescaparotti.it



francesca.parotti@isiadesign.fi.it
www.francescaparotti.it



francesca.parotti@isiadesign.fi.it
www.francescaparotti.it



francesca.parotti@isiadesign.fi.it
www.francescaparotti.it

PARAFFINE

Le *cere paraffine* sono una miscela di catene con n-alcani CH_3-(CH_2)-CH3. La cristallizzazione della
catena del CH3 rilascia una grande quantità di calore latente e all'aumentare della lunghezza della
catena cresce sia il punto di fusione sia il calore latente di fusione. A temperatura ambiente si
presentano con una consistenza simile a quella della cera e si utilizzano in un ampio campo di
temperatura che va da 5.5 °C a 80 °C composti organici che a temperatura ambiente si presentano con una consistenza simile a quella della cera, caratterizzati da una struttura molecolare lineare a catena con una serie di branchie
contengono in esse una componente maggiore degli alcani caratterizzati da una formula

$$\mathbf{C_nH_{2n}+2}$$

francesca.parotti@isiadesign.fi.it
www.francescaparotti.it

il punto di fusione cresce al crescere del numero di atomi di carbonio
le sostanze aventi alcani contenenti 14-40 atomi di carbonio presentano punti di fusione che vanno dai 6°C ai 80°C

Composto	Punto di fusione [°C]	Calore latente di fusione [kJ/kg]
Butyl stearate	19	140
Paraffin C16–C18	20-22	152
Capric–Lauric acid	21	143
Dimethyl sabacate	21	120
Polyglycol E 600	22	127.2
Paraffin C13–C24	22-24	189
(34% Mistiric acid+66% Capric acid)	24	147.7
1-Dodecanol	26	200
Paraffin C18 (45–55%)	28	244
Vinyl stearate	27-29	122
Capric acid	32	152.7

TIPO DI PCM	CATEGORIA	VANTAGGI	SVANTAGGI
Paraffine	PCM Organici	- Sicurezza; - affidabilità; - prevedibilità del comportamento; - basso costo; - non-corrosività; - inerti chimicamente e stabili al di sotto di 500 °C; - limitata variazione di volume in fase di fusione; - fusione congruente senza segregazioni; - buone proprietà di nucleazione; - riciclabilità.	- Bassa conduttività termica; - incompatibilità con i contenitori di plastica; - moderata infiammabilità.

francesca.parotti@isiadesign.fi.it
www.francescaparotti.it

NON-PARAFFINE

La categoria dei non-paraffini è la categoria di PCM più ampia e per questo i materiali che rientrano in questa categoria possiedono le proprietà più varie.
In generale i PCM non-paraffini possono essere divisi in due sottogruppi: gli acidi grassi e gli altri PCM organici non paraffini.
A differenza delle paraffine, che godono di proprietà molto simili, ognuno di questi materiali possiede proprie caratteristiche specifiche. Nonostante ciò è possibile individuare anche in questo caso alcuni comuni vantaggi e svantaggi derivanti dall'utilizzo di PCM appartenenti a questa categoria

francesca.parotti@isiadesign.fi.it
www.francescaparotti.it

TIPO DI PCM	CATEGORIA	VANTAGGI	SVANTAGGI
Non-paraffini	PCM organici	- Elevato calore latente di fusione; - sottoraffreddamento assente; - ampio campo di utilizzo (dagli 8 °C ai 130 °C)	- Infiammabilità; - bassa conduttività termica; - vari livelli di tossicità; - instabilità alle alte temperature; - maggior costo rispetto alle paraffine.

francesca.parotti@isiadesign.fi.it
www.francescaparotti.it

Nelle tabelle a seguire vengono riportati due elenchi di possibili materiali individuati in letteratura appartenenti al primo e al secondo gruppo di materiali organici non paraffini. Anche in questo caso nelle tabelle vengono riportati i valori delle temperature di fusione e dei calori latenti di fusione

Material	Formula	Melting point (°C)	Latent heat (kJ/kg)
Acetic acid	CH_3COOH	16.7	184
Polyethylene glycol 600	$H(OC_2H_2)_n{\cdot}OH$	20–25	146
Capric acid	$CH_3(CH_2)_8{\cdot}COOH$	36	152
Eladic acid	$C_8H_7C_9H_{16}{\cdot}COOH$	47	218
Lauric acid	$CH_3(CH_2)_{10}{\cdot}COOH$	49	178
Pentadecanoic acid	$CH_3(CH_2)_{13}{\cdot}COOH$	52.5	178
Tristearin	$(C_{17}H_{35}COO)C_3H_5$	56	191
Myristic acid	$CH_3(CH_2)_{12}{\cdot}COOH$	58	199
Palmatic acid	$CH_3(CH_2)_{14}{\cdot}COOH$	55	163
Stearic acid	$CH_3(CH_2)_{16}{\cdot}COOH$	69.4	199
Acetamide	CH_3CONH_2	81	241
Methyl fumarate	$(CHCO_2NH_3)_2$	102	242

francesca.parotti@isiadesign.fi.it
www.francescaparotti.it

sali idrati

Composti della famiglia degli inorganici, sono caratterizzati da una formula chimica del tipo

$$M_nH_2O$$

dove M sta ad indicare un composto inorganico

La liquefazione e la solidificazione del sale idrato sono in realtà una disidratazione e idratazione del sale. Come sottolinea la formula seguente i cristalli idrati si scompongono in sale anidrato e acqua, o in uno meno idrato e acqua.

punti di fusione vanno dallo 0°C ai 120°C

il costo risulta essere spesso molte volte inferiore a quello delle paraffine.

francesca.parotti@isiadesign.fi.it
www.francescaparotti.it

Miscele di Sali, piuttosto che Sali singoli, hanno il vantaggio di una minore temperatura di fusione. Queste miscele possono avere simili limiti di stabilità termica come i Sali singoli. Quindi, miscele di Sali, come gli eutettici, possono avere un intervallo di temperatura in cui operare più ampio rispetto ai Sali singoli.

TIPO DI PCM	CATEGORIA	VANTAGGI	SVANTAGGI
Sali idrati	PCM inorganici	- Elevato calore latente per unità di volume; - elevata conduttività termica; - ridotta variazione di volume durante la variazione di fase; - bassa corrosività; - compatibilità con le plastiche; - bassa corrosività; - minor costo rispetto alle paraffine.	- Fusione incongruente; - sottoraffreddamento; - bassa conduttività termica

francesca.parotti@isiadesign.fi.it
www.francescaparotti.it

La fusione incongruente si verifica quando l'acqua rilasciata in fase di cristallizzazione non è sufficiente a dissolvere tutta la fase solida presente. A causa della minor densità i sali meno idrati vanno così a posizionarsi nella parte inferiore dell'accumulo rendendo nel tempo il cambiamento di fase sempre più irreversibile.

Il sotto-raffreddamento e invece dovuto al fatto che la velocita di nucleazione dei cristalli di sale idrato e generalmente molto bassa. Questo significa che il calore latente, invece di essere rilasciato alla temperatura di fusione, viene rilasciato ad una temperatura minore.

francesca.parotti@isiadesign.fi.it
www.francescaparotti.it

Uno dei sali idrati maggiormente utilizzati nelle varie applicazioni èil sale

$Na_2SO_4 10\ H_2O$

Cioè il solfato di sodio decaidrato, chiamato comunemente sale di Glauberdal nome del suo scopritore Johann Rudolf Glauber(1604-1668)

presenta un **punto di fusione pari a 32,4 °C**

Composto	Punto di fusione [°C]	Calore latente di fusione [kJ/kg]
KF· 4H2O	18.5	231
Mn(NO3)2 ·6H2O	25.8	125.9
CaCl2 · 6H2O	29	190.8
LINO3 ·3H2O	30	296
Na2SO4 ·10H2O	32	251

francesca.parotti@isiadesign.fi.it
www.francescaparotti.it

METALLICI o eutettici

Sono miscele di diverse sostanze il cui punto di fusione è inferiore a quello delle singole sostanze stesse.

Facendo una miscela di questo tipo si ha il vantaggio ottenere punti di fusione diversi da quelli dei materiali originari; miscele senza problemi di supercooling o stato liquido incongruente

La penalizzazione più rilevante dei materiali metallici deriva

dal loro eccessivo peso ed e per questo motivo che il loro utilizzo come materiali PCM non e mai stato preso seriamente in considerazione. Tuttavia non si può non constatare come i materiali metallici abbiano un elevato calore di fusione per unita di volume ed una elevata conduttività termica

francesca.parotti@isiadesign.fi.it
www.francescaparotti.it

	vantaggi	svantaggi
organici	•Semplici da usare •Non corrosivi •No a fenomeni di sottoraffreddamento •No ad agenti di nucleazione •Riciclabili	▪In genere più costosi ▪Più basso valore del calore latente ▪Spesso campo di fusione allargato ▪Alto valore di variazione di volume in cambiamento di fase ▪Possono essere combustibili ▪Possibili reazioni con il calcestruzzo
sali idrati	•In genere economici •Buon valore di calore latente •Elevata conducibilità termica •Valore fisso di temperatura di passaggio di fase •Non infiammabile •Biodegradabile e riciclabile	▪bisogno di accurata preparazione ▪Bisogno di additivi per stabilità a lungo termine ▪Prone al sottoraffreddamento ▪Possibilità di corrodere alcuni metalli

francesca.parotti@isiadesign.fi.it
www.francescaparotti.it

Nome commerciale	Tipo di prodotto	Punto di fusione [°C]	Calore latente di fusione [kJ/kg]	Produttore
RT 20	Paraffina	22	172	Rubitherm GmBH
Climsel C23	Sale idrato	23	148	Climator
ClimselC24	Sale idrato	24	216	Climator
RT 26	Paraffina	25	131	Rubitherm GmBH
RT 25	Paraffina	26	232	Rubitherm GmBH
STL 27	Sale idrato	27	213	Mitsubishi chemical
S27	Sale idrato	27	207	Cristopia
RT 30	Paraffina	28	206	Rubitherm GmBH
RT 27	Paraffina	28	179	Rubitherm GmBH
TH 29	Sale idrato	29	188	TEAP
Climsel C32	Sale idrato	32	212	Climator
RT32	Paraffina	31	130	Rubitherm GmBH

francesca.parotti@isiadesign.fi.it
www.francescaparotti.it

requisiti termodinamici

- punto di fusione compreso in un particolare intervallo di temperature
- elevato calore latente di fusione per unità di massa
- elevata densità
- elevato calore specifico
- congruenza di fusione
- non sensibile cambiamento di densità nelle diversi fasi e a diversa temperatura

francesca.parotti@isiadesign.fi.it
www.francescaparotti.it

requisiti chimici

- una stabilità chimica
- una non decomposizione chimica del prodotto, almeno nella vita utile di questo
- non corrosività rispetto ai materiali da costruzione
- non tossicità
- non infiammabili
- non esplosività.

francesca.parotti@isiadesign.fi.it
www.francescaparotti.it

INCAPSULAMENTO DEI PCM

Una volta scelto il materiale da utilizzare nell'accumulo in base alla compatibilità delle caratteristiche del materiale con le esigenze della specifica applicazione, gli altri principali fattori da considerare sono:

· la geometria del contenitore del PCM;
· i parametri termici del contenitore.

Ciascuno di questi due fattori va ad influenzare infatti le caratteristiche dello scambio termico, nonché il tempo di fusione del PCM e le performance dell'accumulo.
I contenitori più utilizzati sono di forma cilindrica o rettangolare e possono essere in materiale plastico o metallico (nel secondo caso soprattutto alluminio e acciaio

francesca.parotti@isiadesign.it
www.francescaparotti.it

macroincapsulamento

Il primo comprende l'inclusione del PCM in qualche forma come tubi, sfere, pannelli e altri recipienti che possono o fungere direttamente da scambiatori o essere a loro volta incorporati in altri elementi. E' la forma di incapsulamento più utilizzata e avviene in contenitori di dimensioni maggiori di 1 cm.

microincapsulamento

Delle particelle sferiche vengono racchiuse in un film polimerico fino e con elevato peso molecolare. Le particelle rivestite (con diametro minore di 1 mm) possono essere poi incorporate in qualche matrice compatibile con il film. Questa tecnica sembra avere notevoli margini di sviluppo come forma innovativa di incapsulamento (anche se al momento può essere applicata solo ai PCM idrofobi ovvero ai materiali che non assorbono o trattengono acqua sulla superficie).



francesca.parotti@isiadesign.it
www.francescaparotti.it







Matrici di calcesruzzo e paraffina
Ottimo comportamento energetico
- *Difficoltàdi omogeneizzare il materiale durante la lavorazione*
- *Perdita di resistenza meccanica all'aumentare della concentrazione di PCM*
- *Minima resistenza al Fuoco*

francesca.parotti@isiadesign.fi.it
www.francescaparotti.it

Stabilità dei PCM

Stabilità delle proprietà dei PCM dopo un numero rilevante di cicli di passaggio di fase da solido a liquido e viceversa

20 anni → **7300 cicli**

Il maggior problema, usando sali idrati come PCM, è che la maggior parte di essi fonde incongruentemente

la capacità termica dei Sali puri diminuisce rapidamente da un valore iniziale di 238kJ/kg a quello di 63kJ/kg dopo 40 cicli.

francesca.parotti@isiadesign.it
www.francescaparotti.it

Verifica della Stabilità of PCM

- Analisi calorimetriche per misurare le proprietà termiche del Phase Change Material
- Cicli accelerati carica-scarica per ottenere, in breve tempo, il comporamento del PCM dopo molti cicli di fusione solidificazione

francesca.parotti@isiadesign.it
www.francescaparotti.it

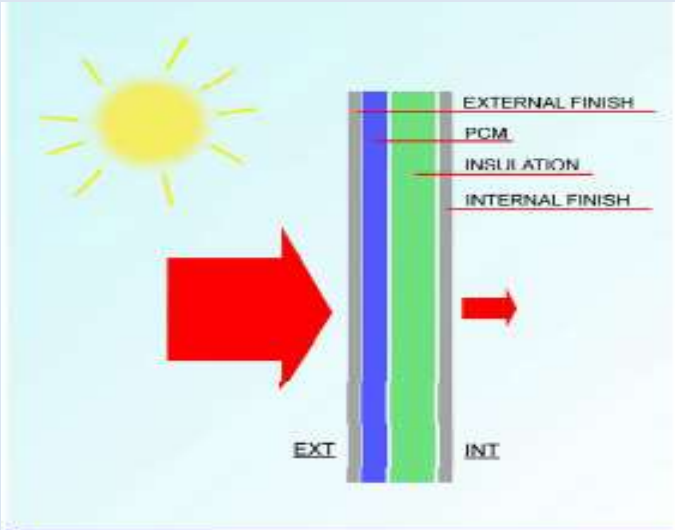
- DSC (Differential Scanning Calorimetry)

Misura la variazione nel tempo dell'energia scambiata con il provino di PCM.Il risultato della misura èil diagramma energia tempo

- TA (Thermal Analisys)

Misura la variazione di temperatura nel tempo del provino di PCM.Il risultato della misura èil diagramma temperatura - tempo

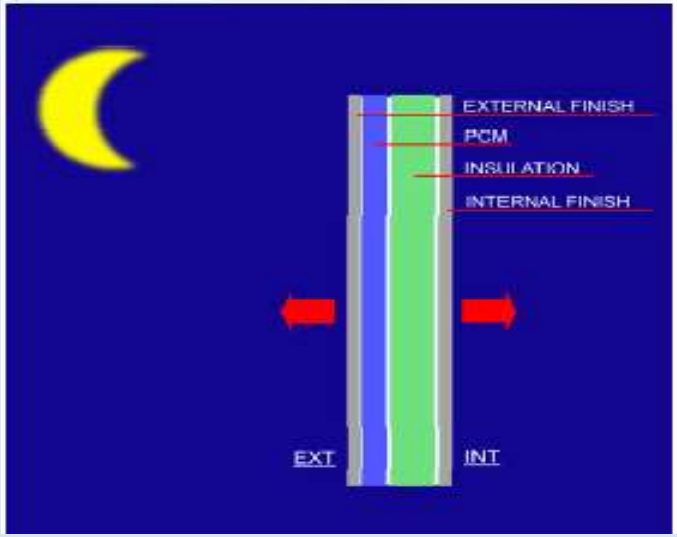
francesca.parotti@isiadesign.it
www.francescaparotti.it



Giorno

Giorno con radiazione diretta

Accumulo dell'energia trasmessa dalla superficie esterna verso l'interno



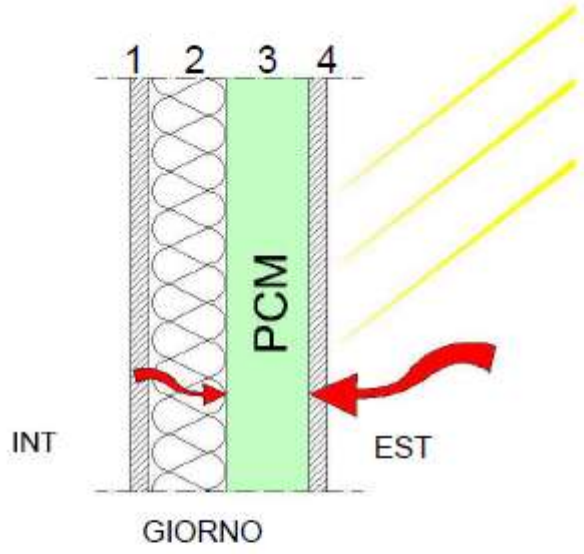
Uso dei PCM nelle pareti

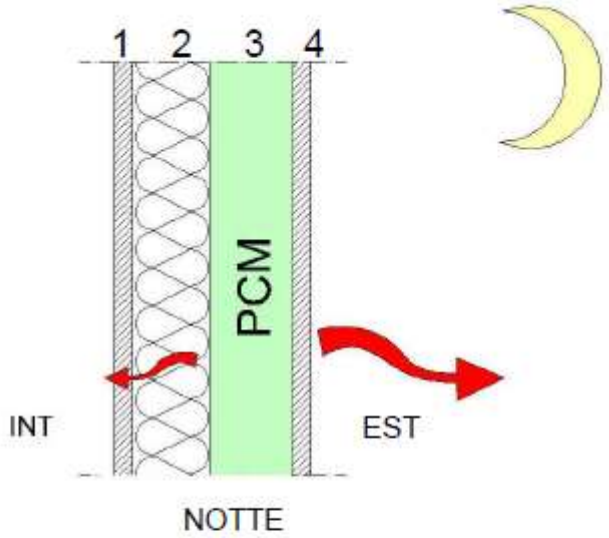
Notte

Cessione del calore accumulato, sia verso l'esterno che verso l'interno

francesca.parotti@isiadesign.it
www.francescaparotti.it

> PRIMO MODELLO FUNZIONALE





1 – Intonaco interno

2 – Isolante termico

3 – starto di PCM

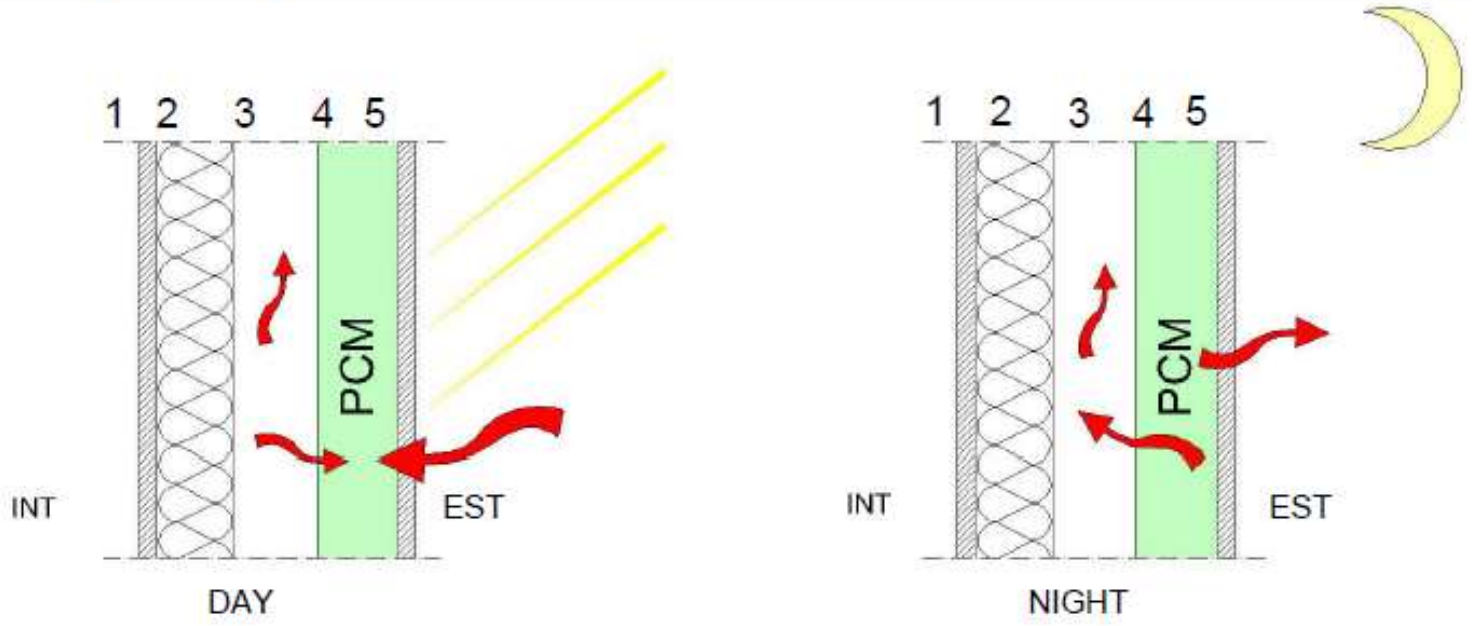
4 – Intonaco esterno

GIORNO: Lo strato di PCM assorbe il flusso termico dovuto all'assorbimento della radiazione solare e alla differenza di temperatura dell'aria

NOTTE: la maggior parte dell'energia termica accumulata viene ceduta all'ambiente esterno

francesca.parotti@isiadesign.it
www.francescaparotti.it

> SECONDO MODELLO FUNZIONALE



1 – Intonaco interno

2 – Isolante termico

3 – intercapedine ventilata

4 – strato di PCM

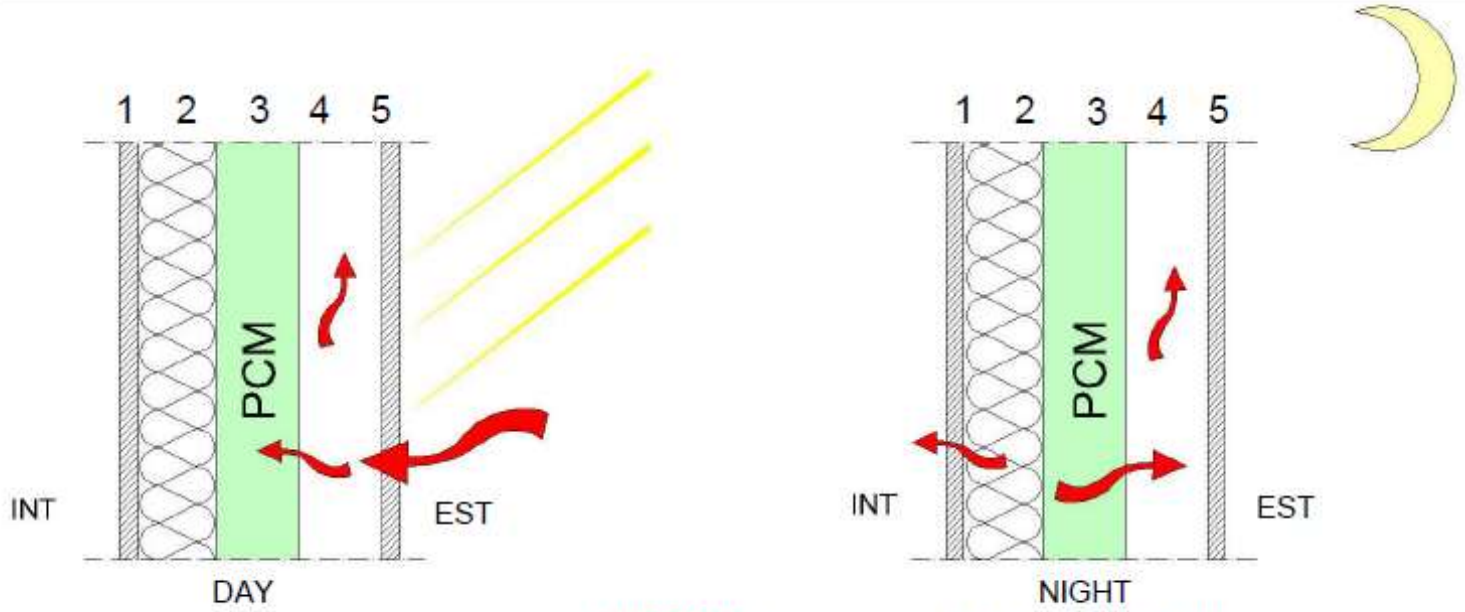
5 – Intonaco esterno

GIORNO: Lo strato di PCM assorbe il flusso termico dovuto all'assorbimento della radiazione solare

NOTTE: il calore va verso la parte esterna della parete e rimosso dall'aria all'interno dell'intercapedine

francesca.parotti@isiadesign.it
www.francescaparotti.it

> TERZO MODELLO FUNZIONALE



1 – Intonaco interno

2 – Isolante termico

3 – strato di PCM

4 – intercapedine ventilata

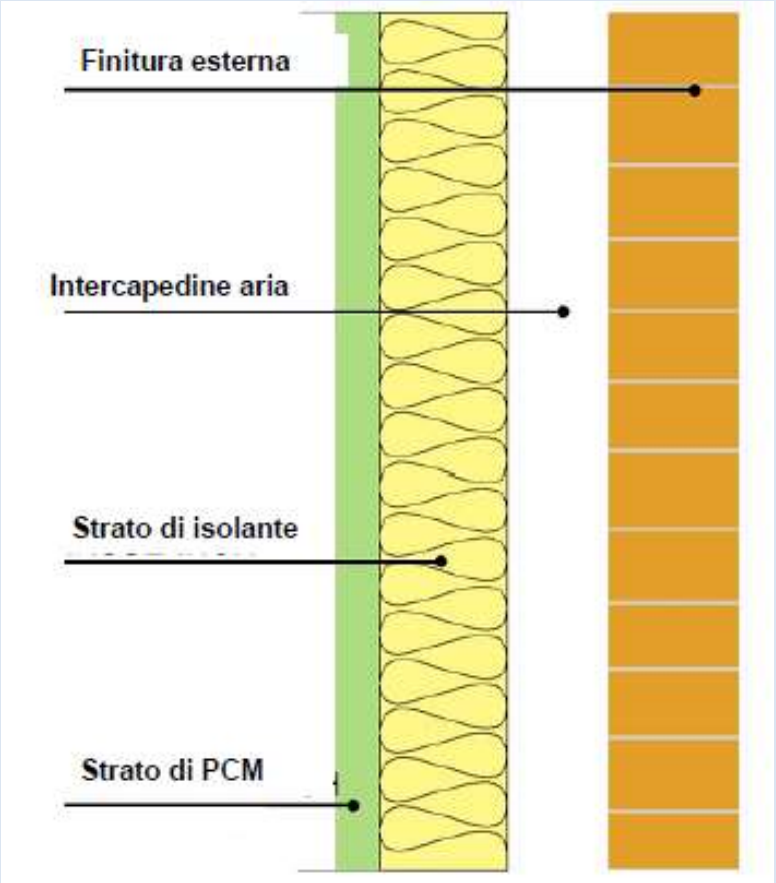
5 – Intonaco esterno

GIORNO: Lo strato di PCM assorbe il flusso termico dovuto all'assorbimento della radiazione solare e alla differenza di temperatura dell'aria.

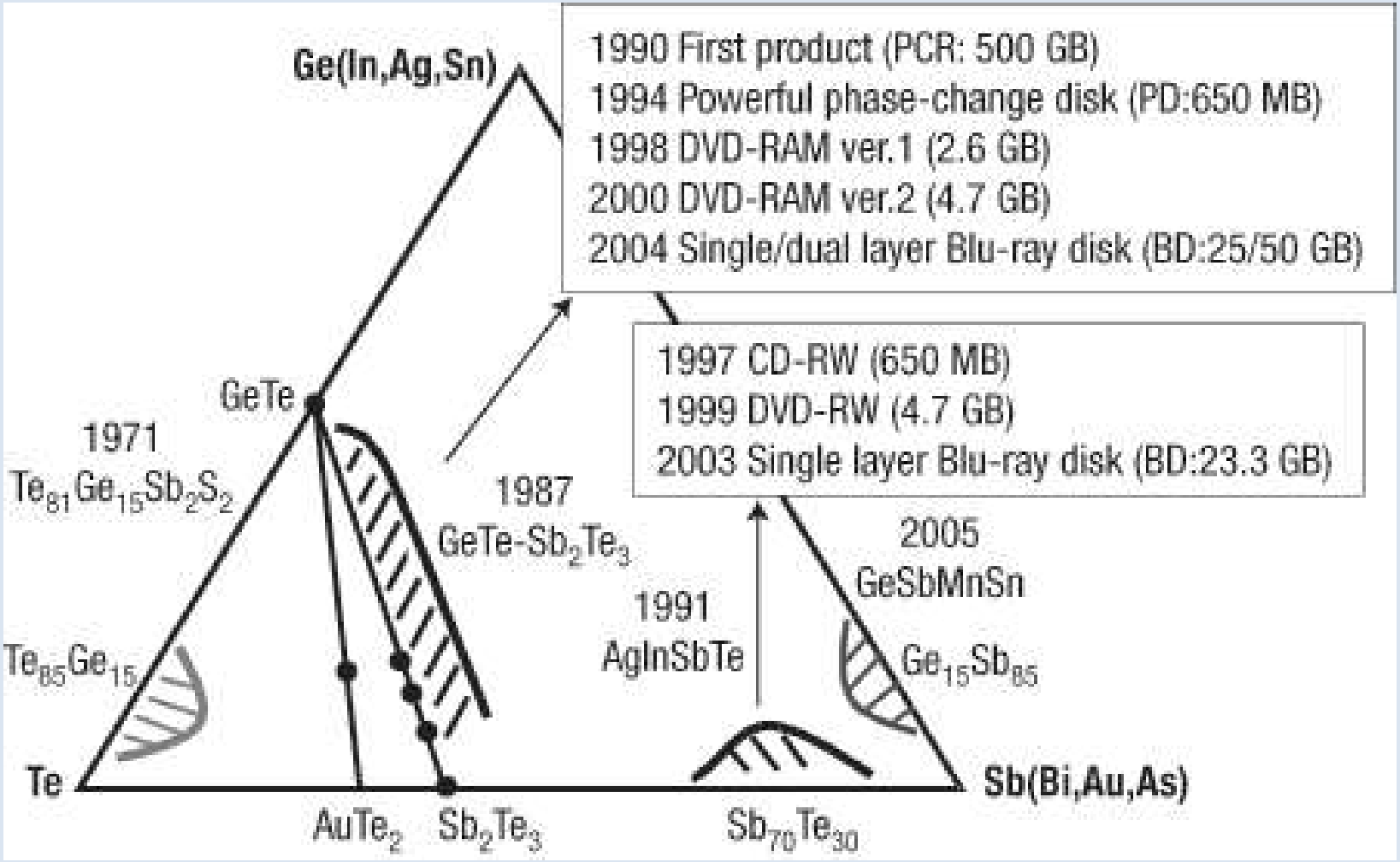
NOTTE: la maggior parte del calore fluisce attraverso la parte esterna, rimosso per ventilazione naturale nella intercapedine

francesca.parotti@isiadesign.it
www.francescaparotti.it

- Il PCM contenuto nell'intonaco interno Accumula il calore quando la temperatura dell'aria è più alta di quella di funzione
- Rilascia il calore, solidificando, quando la temperatura dell'aria è più bassa di quella di funzione



francesca.parotti@isiadesign.it
www.francescaparotti.it



francesca.parotti@isiadesign.it
www.francescaparotti.it

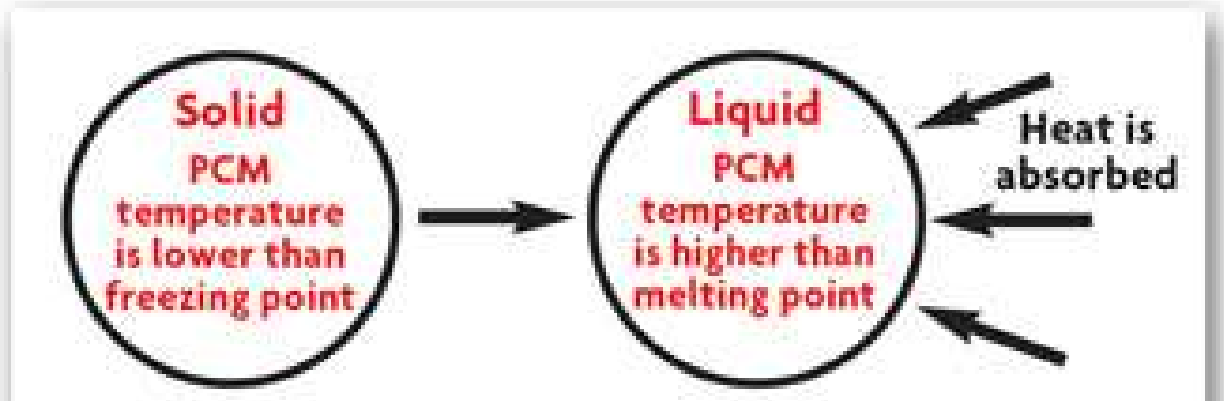


Figure 1: The cooling effect of PCMs

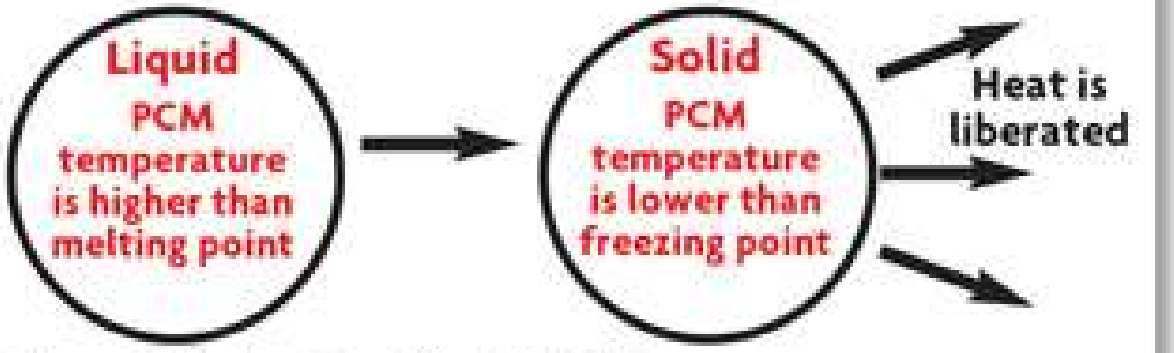
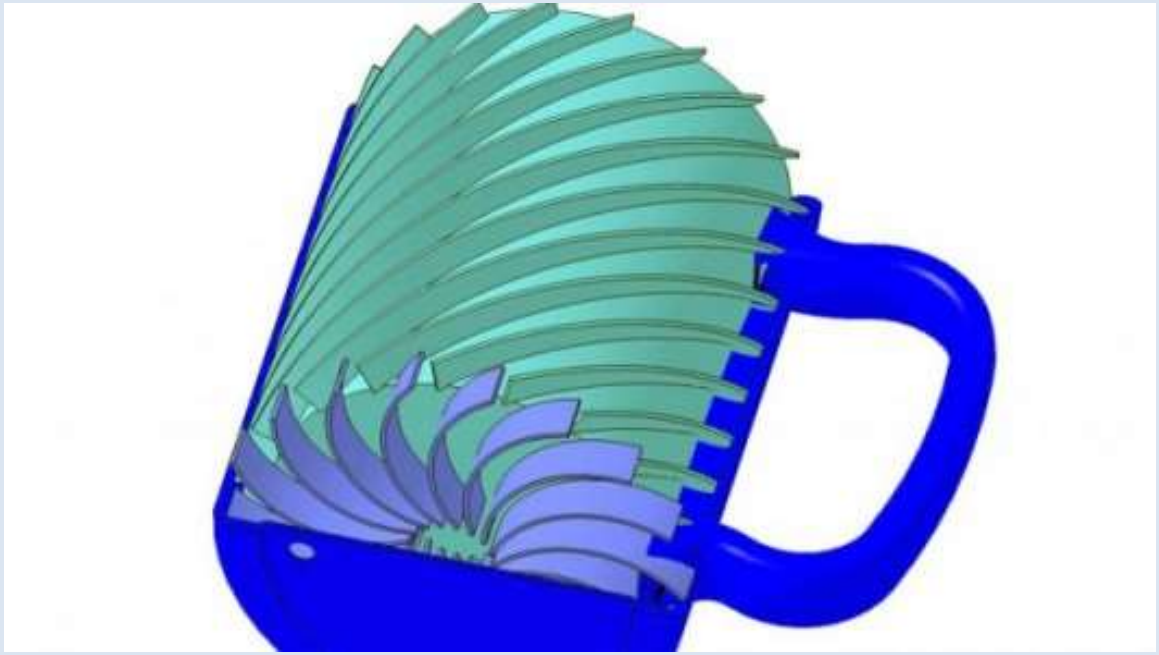


Figure 2: The heating effect of PCMs

francesca.parotti@isiadesign.it
www.francescaparotti.it



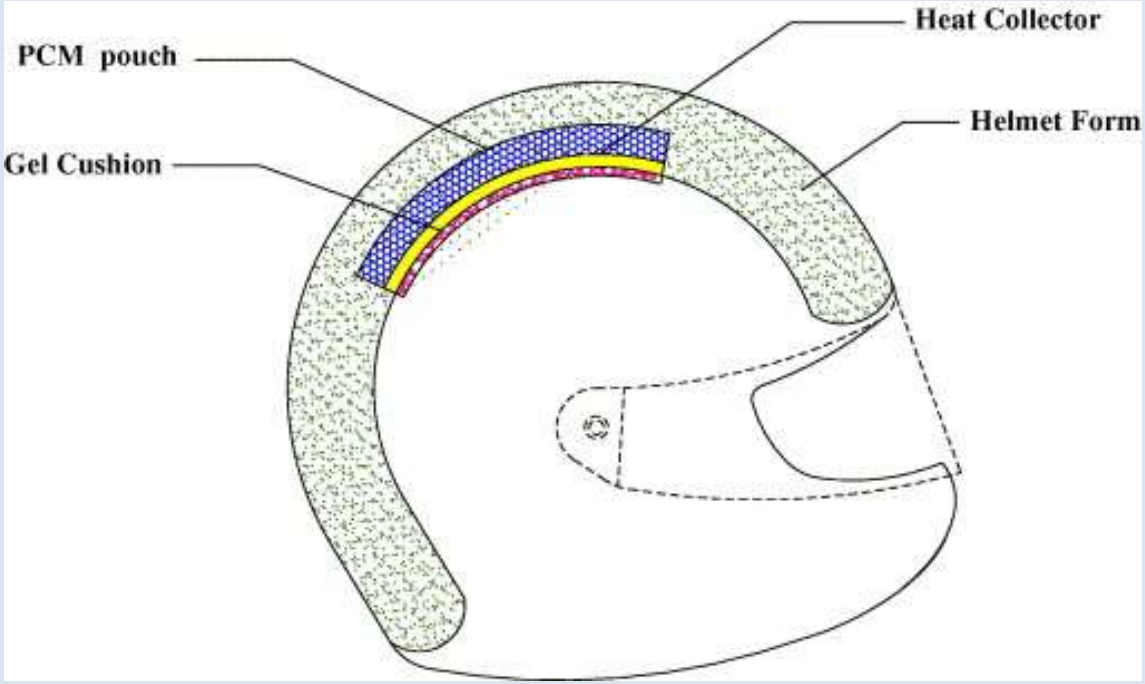
- Il PCM ha un cambiamento di fase esattamente alla temperatura del Caffè caldo (58°F) e lo mantiene così per 20-30 min.

francesca.parotti@isiadesign.fi.it
www.francescaparotti.it



- PCM's are absorbing body heat by acting as 'heat sink'. The PCM is activated when the temperature rises above a certain level, an activated PCM then absorbs heat as it transitions to a liquid state. After the mission, the PCM is 'recharged' by transforming back to a solid or semi-solid state in refrigerators, freezers, or in ice and water. Cooling vests are worn either over a T-shirt or next to the skin.
  The material freezes at a temperature of 65 degrees Fahrenheit (F) for optimum cooling.

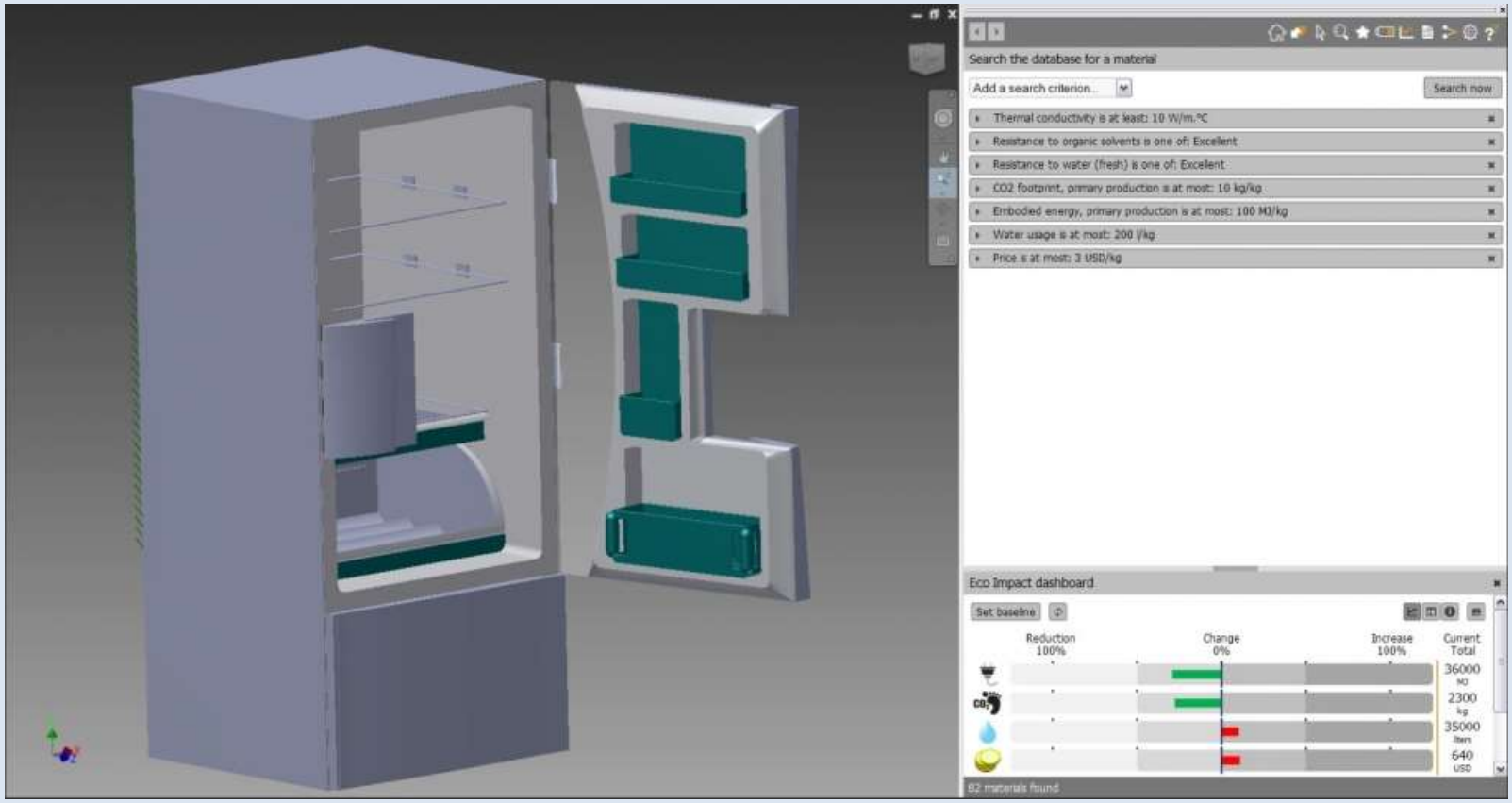
francesca.parotti@isiadesign.it
www.francescaparotti.it

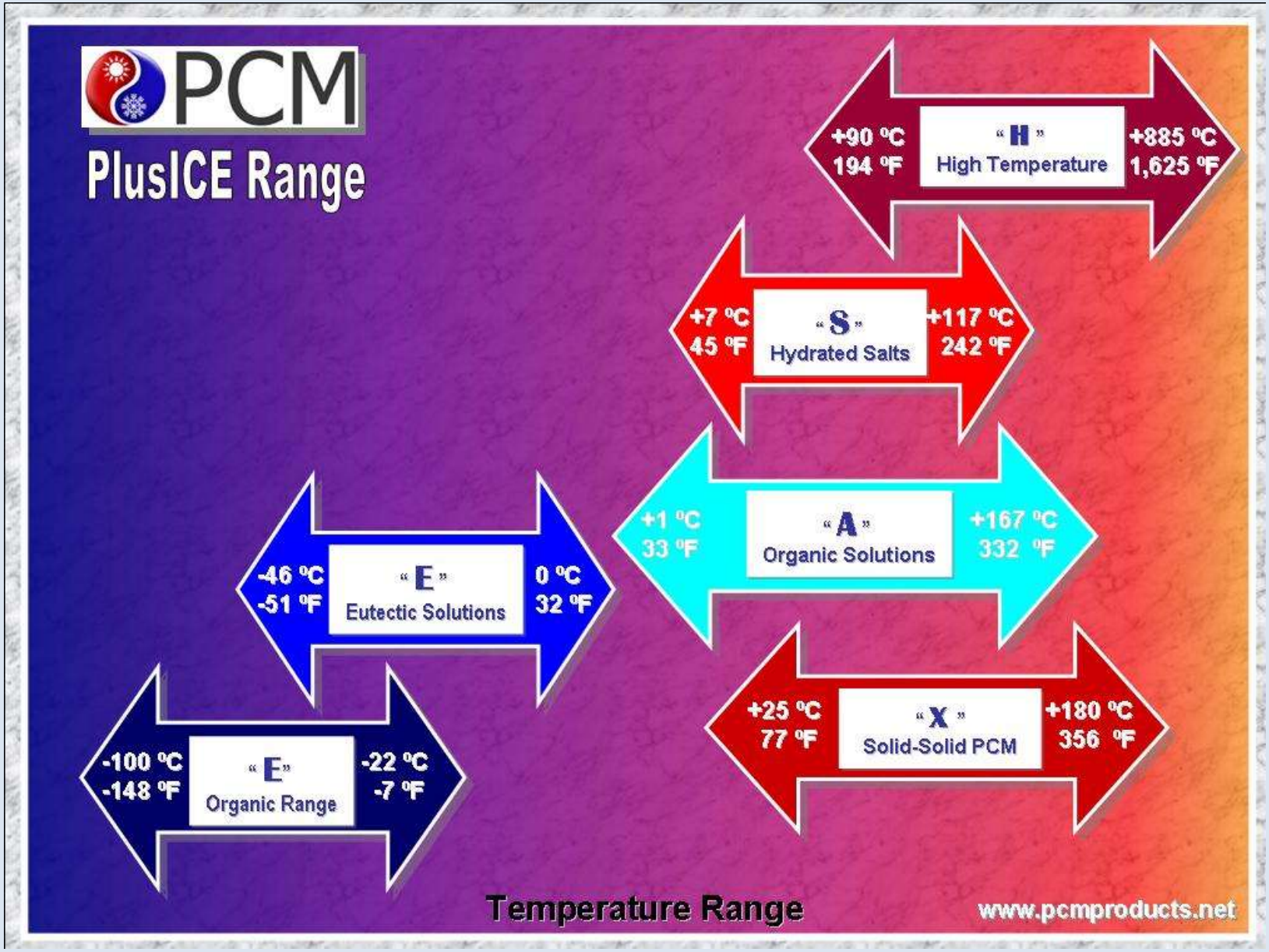


- a helmet cooling system using phase change material (PCM) to absorb and to store the heat produced by the wearer head so as to achieve comfort cooling for the wearer. The PCM is packed into a pouch and placed between the helmet and the wearer head. The heat from the wearer head is transferred to the PCM by conduction through a heat collector which is spread over the wearer head.

CORSO DI INNOVAZIONE TECNOLOGICA

prof. Francesca Parotti
francesca.parotti@isiadesign.it
www.francescaparotti.it




PCM
PlusICE Range
+90 °C
194 °F
"H"
High Temperature
+885 °C
1,625 °F
+7 °C
45 °F
"S"
Hydrated Salts
+117 °C
242 °F
+1 °C
33 °F
"A"
Organic Solutions
+167 °C
332 °F
-46 °C
-51 °F
"E"
Eutectic Solutions
0 °C
32 °F
-100 °C
-148 °F
"E"
Organic Range
-22 °C
-7 °F
+25 °C
77 °F
"X"
Solid-Solid PCM
+180 °C
356 °F
Temperature Range
www.pcmproducts.net

francesca.parotti@isiadesign.fi.it
www.francescaparotti.it

Phasing in

©NewScientist

A new breed of phase change materials (PCMs) melts and freezes at different temperatures to store energy for a range of applications

MATERIAL	USES/PROS & CONS	TEMPERATURE
Energain (DuPont)	+ In buildings, high surface area allows for large energy storage − Paraffin-based; flammable	**20°C**
Micronal (BASF)	+ Wax capsules in building material; no leaks if damaged − Flammable	**21-26°C***
HeatSource (One Earth Designs)	+ Herders' clothing; made from yak butter and Chinese plant oils − Heavy	**~37°C**
BioPCM (Phase Change Energy Solutions)	+ Soy-based gel in wall cavities Low flammability − Can leak if punctured	**23-29°C***

*multiple compounds have different melting temperatures

francesca.parotti@isiadesign.fi.it
www.francescaparotti.it



The Embrace Infant Warmer Is A Product With A Mission

The design looks like a miniature sleeping bag that incorporates a phase change material, which stays at a constant temperature for up to 6 hours. This low-cost solution maintains premature and low birth weight babies' body temperature to help them survive and thrive.



francesca.parotti@isiadesign.fi.it
www.francescaparotti.it

Stoccaggio energia solare

Altro sbocco interessante potrebbe essere costituito dal ramo del solare: i PCM potrebbero essere sfruttati nello stoccaggio di energia termica per grossi volumi. Oggi, infatti, i sistemi che concentrano l'energia solare termica si servono di sali liquidi per immagazzinare calore; sono però necessari enormi quantitativi di questi liquidi e impianti di stoccaggio di grandi dimensioni perfettamente isolati per produrre energia.
Utilizzare sostanze a cambiamento di fase semplificherebbe notevolmente le cose, tanto che sarebbe possibile ridurre il volume del materiale di stoccaggio di oltre due terzi

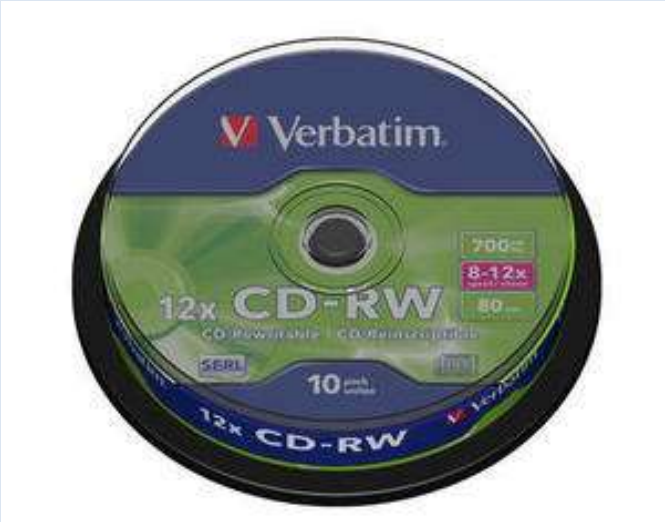
francesca.parotti@isiadesign.fi.it
www.francescaparotti.it

Biogel per rinfrescamento degli interni

Un interessante esperimento è stato fatto nel Campus Universitario di Seattle: nell'edificio è stato inserito un PCM sotto forma di gel nell'intercapedine tra le mura e i soffitti. Il gel, che si solidifica durante la notte e si fonde con il calore del giorno, ha dimostrato di poter ridurre la quantità di energia necessaria per raffreddare gli spazi interni, con un risparmio energetico notevole. L'effetto è lo stesso che si ottiene con mura spesse di calcestruzzo o mattoni, che riducono le oscillazioni di temperatura interna. Ma **1,25 cm di spessore di gel si comportano come la massa termica di 25 cm di cemento**

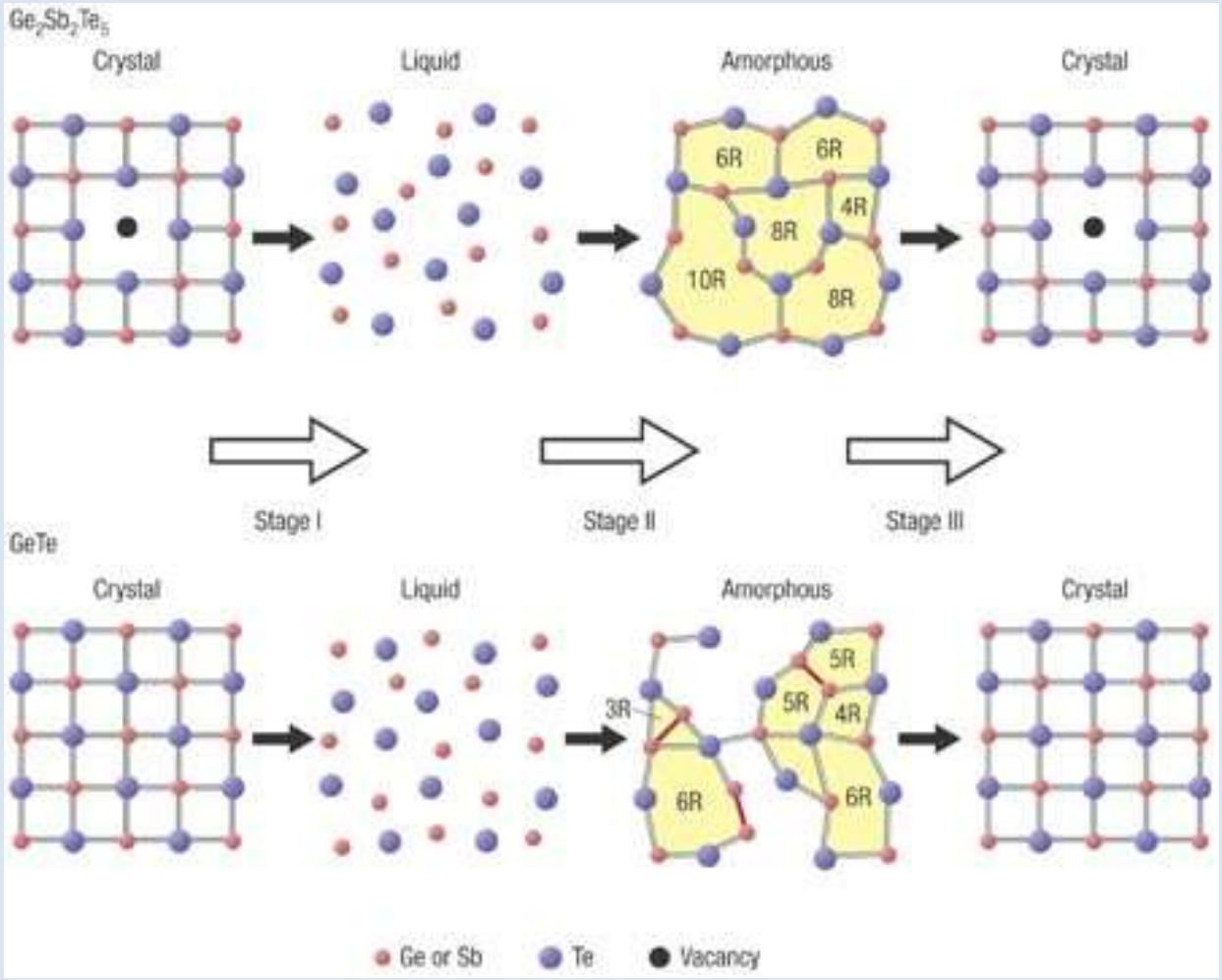
francesca.parotti@isiadesign.fi.it
www.francescaparotti.it

Questi dispositivi di memoria sono realizzati sfruttando le particolari proprietà delle leghe calcogenure, formate da elementi del VI gruppo, detti calcogeni, assieme ad elementi del IV e V gruppo della tavola periodica.

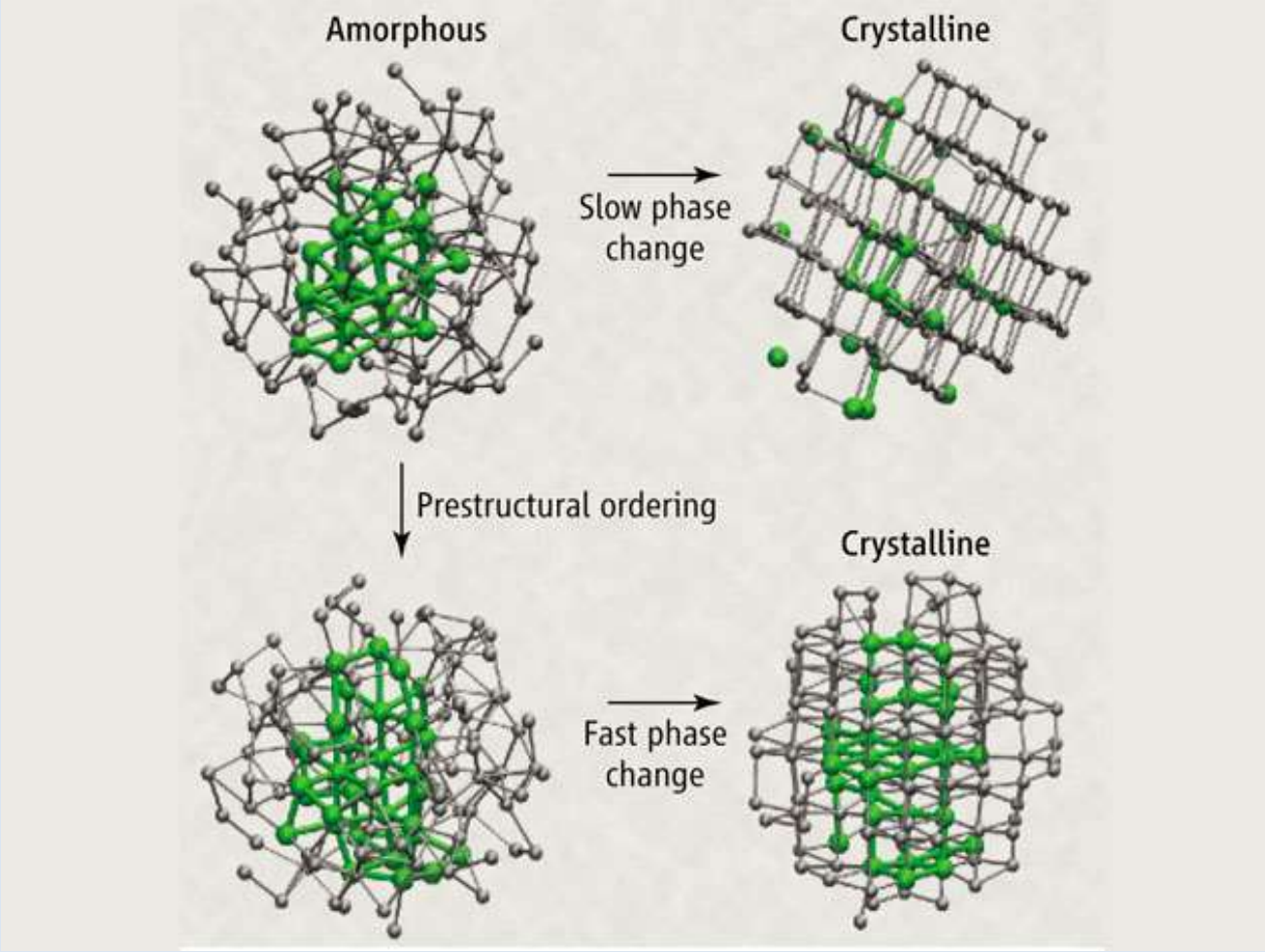


Tali materiali sono già stati utilizzati per realizzare dischi ottici a cambiamento di fase, quali CD e DVD riscrivibili. La loro peculiarità è quella di presentare una transizione tra due fasi, cristallina ed amorfa, aventi diverse caratteristiche elettriche, ottiche e termiche. In particolare, la fase cristallina è dotata di un basso valore di resistività, a differenza della fase amorfa la cui resistività elettrica è invece elevata. La possibilità di transire tra queste due fasi applicando opportuni impulsi elettrici agli elettrodi del dispositivo, unitamente ai diversi valori resistivi corrispondenti, consente così di immagazzinare il bit di informazione associando ad ogni fase del materiale un diverso stato logico della cella di memoria.
VEDI IMMAGINI SEGUENTI per la STRUTTURA

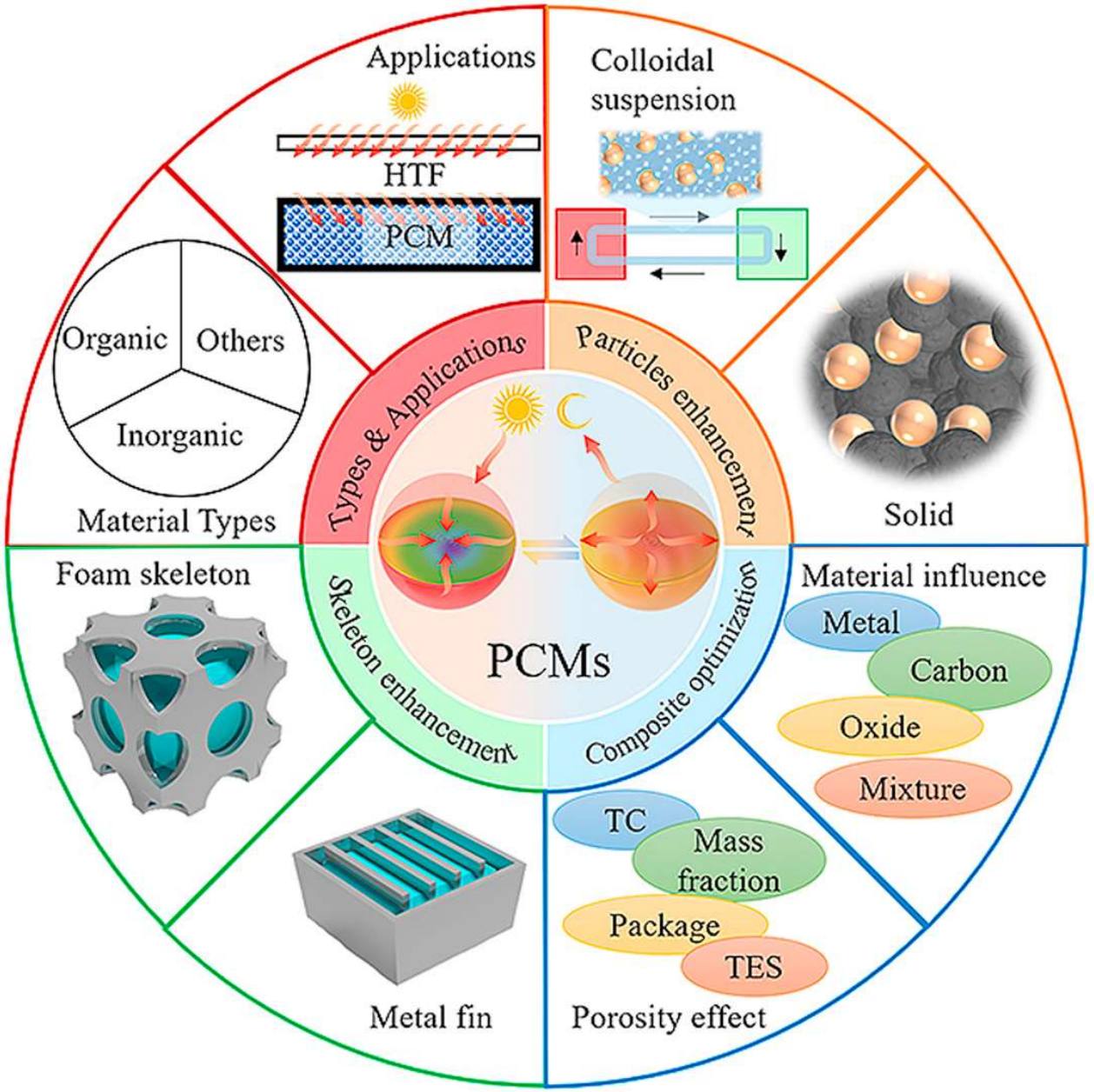
francesca.parotti@isiadesign.fi.it
www.francescaparotti.it

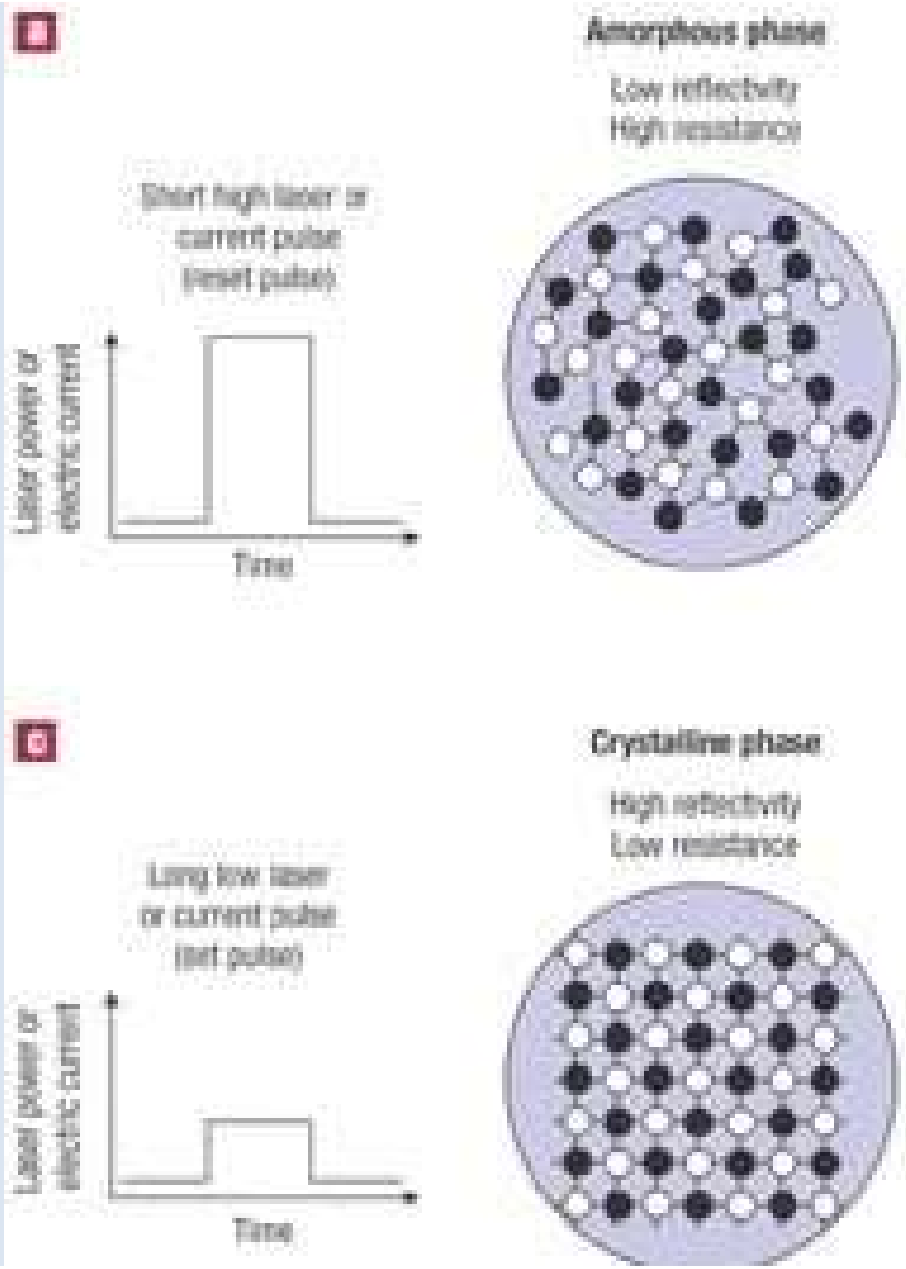


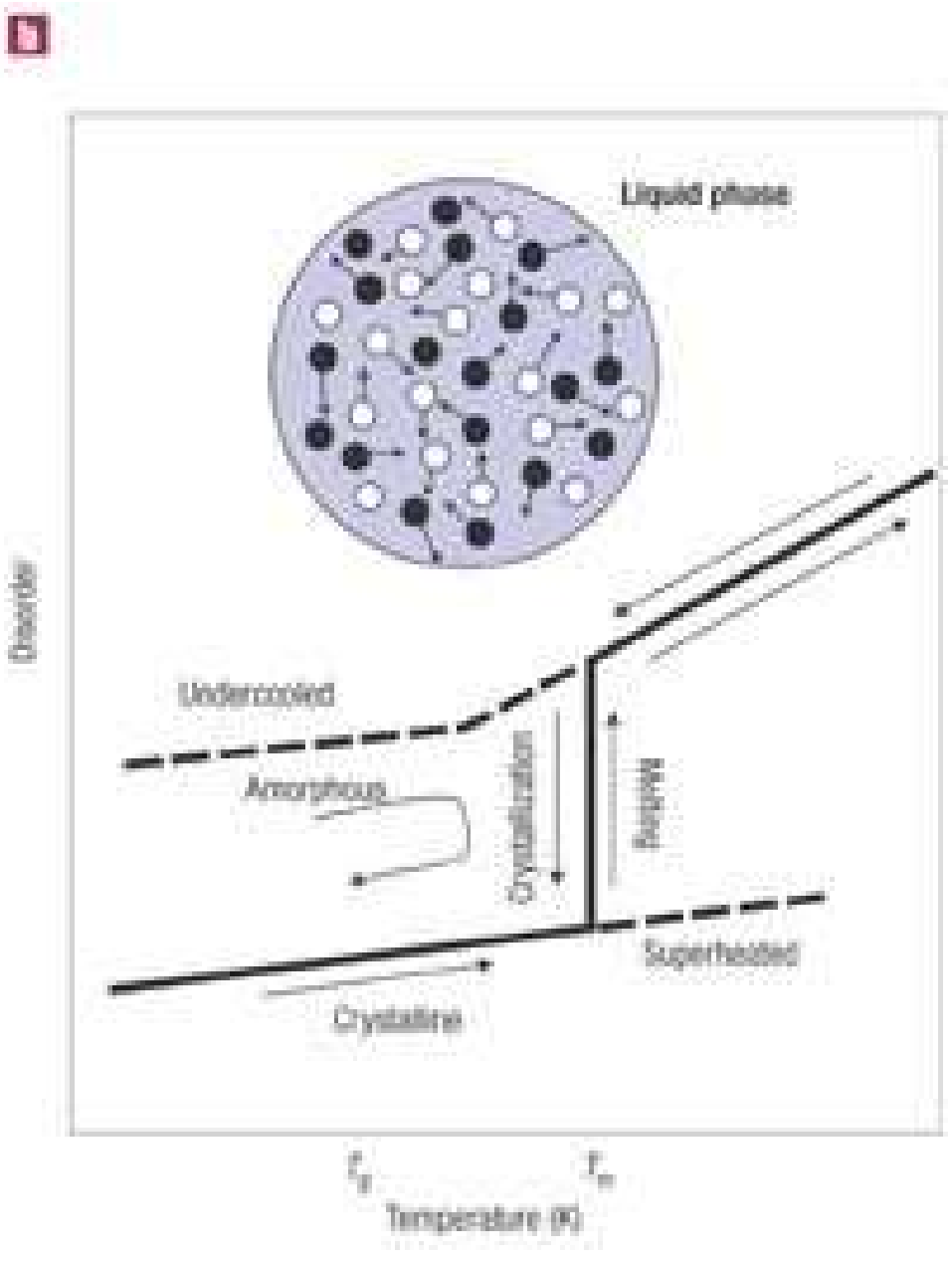
francesca.parotti@isiadesign.fi.it
www.francescaparotti.it



Parametro	**FLASH**	**DRAM**	**PCM**
Dimensione $[F^2]$	7 -11	6-12	5 -8
Volatile/Non Volatile	Non volatile	volatile	Non volatile
Ciclabilità scritt./lett.	$10^6/\infty$	∞/∞	$10^{12}/\infty$
Lettura	Non distruttiva	Distruttiva	Non distruttiva
Sovrascrivibilità diretta	No	Si	Si
Scritt./canc. bit/byte	Blocco	Si	Si
Intervallo dinam. di lett.	Delta di corrente	100 - 200 mV	10X -100X (R)
Energia di programm.	Alta	Media	Bassa
Tempo scritt.	$1\mu s$	50 ns	10 ns
Canc./Lettura	$1 - 100$ $ms/60$ ns	50 $ns/50$ ns	50 $ns/20$ ns
Limite scalabilità	Ossido di tunnel	Capacitore	Litografia
Compatibilià CMOS	Buona ad alte tens.	Buona ad alte tens.	Buona
Costo relativo per bit	Medio	Basso	Basso


Applications
HTF
PCM
Colloidal suspension
Organic
Others
Inorganic
Material Types
Solid
Types & Applications
Particles enhancement
PCMs
Skeleton enhancement
Composite optimization
Foam skeleton
Material influence
Metal
Carbon
Oxide
Mixture
TC
Mass fraction
Package
TES
Metal fin
Porosity effect


a
Amorphous phase
Low reflectivity
High resistance
Short high laser or
current pulse
(reset pulse)
Laser power or
electric current
Time
c
Crystalline phase
High reflectivity
Low resistance
Long low laser
or current pulse
(set pulse)
Laser power or
electric current
Time


b
Liquid phase
Undercooled
Amorphous
Crystallization
Recovery
Superheated
Crystalline
Disorder
T_g
T_m
Temperature (K)