



Univertidad Jaume I

Departamento de ingeniería mecánica y construcción

Castellón, septiembre 2014

Proyecto del Máster en Eficiencia Energética y
Sostenibilidad:

**Mejora de las propiedades térmicas de
sal solar mediante adición de
nanopartículas**

Patricia Andreu Cabedo

Dirigido por:
José Enrique Juliá Bolívar
&
Rosa Mondragón Cazorla

Resumen

El principal objetivo de este proyecto final de máster es estudiar la mejora de las propiedades térmicas de sales empleadas para el almacenamiento de energía en centrales termosolares. Dicha mejora se obtiene mediante la adición de partículas de tamaño nanométrico (nanopartículas).

Actualmente, se utilizan sales para almacenar la energía generada en este tipo de central. La composición de estas sales es variada, siendo la más utilizada la mezcla de nitrato sódico y nitrato potásico. Este proyecto pretende proponer una mezcla de dichas sales dopada con nanopartículas que proporcionan un aumento de las propiedades térmicas. El incremento en la densidad de almacenamiento térmico permite reducir costes y mejorar la eficiencia de las plantas, lo cual supone un avance en el desarrollo de las tecnologías renovables actuales.

El proyecto se centra en la valoración del calor específico, dado que éste muestra la capacidad de almacenamiento de energía térmica. Dicho calor específico se evalúa utilizando un calorímetro diferencial de barrido (DSC).

Una forma de optimizar la mezcla es observar y cuantificar cómo influyen los factores de las nanopartículas que se consideran relevantes: el tipo, el tamaño, el estado de aglomeración de las nanopartículas y la concentración de dichas nanopartículas en la mezcla. Para comprobar algunos de estos factores, se hace uso de un microscopio electrónico de barrido (SEM). De este modo se consigue valorar cómo influye el estado de aglomeración sobre los resultados en las propiedades térmicas.

Se espera obtener un nuevo material de almacenamiento térmico sin afectar a los beneficios que proporciona la Sal Solar. Un análisis termogravimétrico (TGA) permite comprobar si la adición de nanopartículas influye sobre la estabilidad térmica.

La investigación que se ha llevado a cabo durante la realización de este proyecto se organiza en seis distintos capítulos. En el primero se introduce la energía termosolar, las centrales termosolares de generación de energía eléctrica y los sistemas de almacenamiento térmico en dichas centrales, así como algunos materiales empleados en la actualidad.

El estado actual de las investigaciones actuales sobre almacenamiento térmico con materiales dopados con nanopartículas, se exponen en el segundo capítulo. En el tercero se especifican las propiedades de los materiales empleados en la experimentación realizada y se explica el método de dopaje de la Sal Solar.

Tanto las técnicas de caracterización como los equipos utilizados se detallan en el cuarto capítulo. Por último, en los capítulos cinco y seis se exponen los resultados obtenidos, se muestran las gráficas extraídas y se explican las conclusiones alcanzadas y las medidas a tomar para continuar con la investigación.

Índice general

Índice de figuras	7
Índice de tablas	9
1. Introducción	11
1.1. Energía solar térmica	11
1.2. Funcionamiento de una central termosolar	13
1.2.1. Central de torre	14
1.2.2. Central de cilindro parabólico	16
1.2.3. Central de disco parabólico	17
1.2.4. Central de reflectores lineales de Fresnel	18
1.3. Almacenamiento térmico	19
1.3.1. Calor sensible	20
1.3.2. Calor latente	20
1.3.3. Termoquímico	21
1.4. Materiales de almacenamiento en forma de calor sensible	22

1.4.1. Materiales sólidos	22
1.4.2. Materiales fluidos	23
2. Estado del arte	25
3. Materiales y preparación	35
3.1. Sales	35
3.1.1. Nitrato sódico	35
3.1.2. Nitrato potásico	36
3.1.3. Sal Solar	37
3.2. Nanopartículas	38
3.2.1. Sílice cristalina	38
3.3. Preparación en plato caliente	39
4. Técnicas experimentales y equipos	43
4.1. Calorimetría diferencial de barrido	43
4.2. Análisis termogravimétrico	45
4.3. Microscopía	46
4.4. Distribución de tamaño de partículas	48
5. Resultados	51
5.1. Calorimetría diferencial de barrido	51
5.1.1. Factor de corrección	52
5.1.2. Ley de mezclas	53
5.1.3. Influencia de la concentración	55
5.2. Estabilidad térmica	59
5.3. Microscopía electrónica de barrido	62
5.4. Dispersión de nanopartículas	64
6. Conclusiones	71
7. Investigaciones futuras	75
Glosario	80

Índice de figuras

1.1. Central de torre.	15
1.2. Central de cilindro parabólico.	17
3.1. Componentes de la Sal Solar.	36
3.2. Diagrama de equilibrio de fases.	37
3.3. Nanopartículas de sílice cristalina.	38
3.4. Dispersión de nanopartículas de sílice en suspensión.	39
3.5. Esquema de preparación de las muestras.	40
3.6. Equipo de ultrasonidos.	40
4.1. Equipo de calorimetría diferencial de barrido.	44
4.2. Horno del equipo DSC.	44
4.3. Cápsulas de aluminio.	45
4.4. Equipo de análisis termogravimétrico.	46
4.5. Esquema de funcionamiento del microscopio electrónico de barrido.	47
5.1. Curvas de calibrado con patrón de zafiro.	53

5.2. Demostración de que no se ajusta a la ley de mezclas.	55
5.3. Evolución del calor específico con la temperatura para distintas concentraciones de nanopartículas.	57
5.4. Valores medios de calor específico.	58
5.5. Aumento del calor específico con la concentración de nanopartículas.	59
5.6. Descomposición de la Sal solar sin y con adición de nanopartículas.	60
5.7. Calor específico tras varios ciclos térmicos.	62
5.8. Imágenes de microscopio de Sal solar con distintas concentraciones de nanopartículas.	63
5.9. Imágenes con 3% de nanopartículas.	64
5.10. Distribuciones de partículas por ambos métodos. .	65
5.11. Diámetro medio de distintas concentraciones de nanopartículas.	67
5.12. Superficie de nanopartículas disponible.	69

Índice de tablas

1.1. Resumen de las centrales termosolares.	18
5.1. Diferencia del valor teórico y experimental de una mezcla.	54
5.2. Curvas medias de calor específico de las mezclas estudiadas.	56
5.3. Valores de calor específico, su dispersión y su aumento.	58
5.4. Pérdida de masa de Sal Solar y Sal Solar dopada con sílice.	60
5.5. Valores de calor específico en varios ciclos térmicos.	61
5.6. Diámetro medio de mezclas con distintas concentraciones de sílice.	68
5.7. Superficie específica de las partículas.	69

CAPÍTULO 1

Introducción

1.1. Energía solar térmica

Es bien conocido el efecto de los gases invernadero sobre la capa de ozono y la responsabilidad de la combustión (como principal técnica de generación de energía eléctrica) sobre la emisión de algunos de estos gases. Por ello, se lleva muchos años estudiando, desarrollando e investigando nuevas técnicas de generación de energía eléctrica.

Una de las energías renovables que podrían sustituir a los tradicionales métodos de generación de electricidad o aportar la energía complementaria que se requiere en las horas de mayor demanda energética, es la energía solar térmica o energía termosolar.

Las razones que hacen de la energía solar térmica una buena elección de futuro son principalmente que es limpia e inagotable.

Además, la Tierra recibe mucha más energía en forma de radiación de la que consume en electricidad, por lo que es conveniente aprovechar este exceso disponible.

El aumento de energía gracias al desarrollo de nuevos métodos de generación, obligan a mejorar los sistemas de almacenamiento. La ventaja que presenta este tipo de energía frente a otras renovables es la capacidad de almacenamiento térmico, es decir, antes de su transformación a energía eléctrica.

Existen varias clasificaciones de los sistemas termosolares, pero una de las más básicas es la que divide por rango de temperatura de operación, de este modo se obtienen tres grupos:

- Sistemas de baja temperatura.

Este grupo abarca a todos aquellos sistemas en los cuales el agua no llega al estado de ebullición, en concreto aquellos que trabajan a temperaturas comprendidas entre 50 y 80 °C.

Su uso es habitualmente el calentamiento de agua sanitaria, calefacción o calentamiento de piscinas, aunque ocasionalmente tienen uso industrial.

Normalmente, se utilizan colectores planos que consisten en una caja cuya superficie es una placa de vidrio. Esta superficie deja pasar la radiación que es absorbida por una lámina con superficie negra y utilizada para calentar el fluido que circula por un sistema de tubos.

Así se consigue captar la energía solar y transformarla en energía térmica.

- Sistemas de media temperatura.

Los sistemas para el aprovechamiento de energía solar que exigen temperaturas por encima de los 80 °C y hasta los

250 °C se encuentran dentro del grupo de media temperatura.

Generalmente, se destinan a procesos industriales, como son la generación de fluidos térmicos, la desalinización de agua de mar y la refrigeración.

- Sistemas de alta temperatura.

Este tipo de sistemas es el utilizado en las centrales de energía termosolar, es decir, para generación de energía eléctrica.

Para conseguir un buen rendimiento en el ciclo termodinámico, se concentra la radiación solar con la finalidad de alcanzar elevadas temperaturas, entre 300 y 1000 °C.

1.2. Funcionamiento de una central termosolar

La Asociación Española de la Industria Eléctrica define una central termosolar como una instalación que permite el aprovechamiento de la energía del sol para la producción de electricidad.

Y especifica Tiene un ciclo térmico semejante al de las centrales termoeléctricas convencionales: la energía calorífica que se produce en un determinado foco es transformada en energía mecánica mediante una turbina y, posteriormente, en energía eléctrica mediante un alternador. La única diferencia es que mientras en las centrales termoeléctricas convencionales el foco calorífico se consigue por medio de la combustión de una fuente fósil de energía (carbón, gas, fuel óleo), en las solares, el foco calorífico se obtiene mediante la acción de la radiación solar que incide sobre un fluido.

Esta similitud entre las centrales termoeléctricas convencionales y las termosolares facilitan el entendimiento del funcionamiento a gran escala de estas segundas. Debido a que comparten parte del ciclo de conversión eléctrica.

No obstante, las energías convencionales han sido estudiadas y optimizadas con detalle, mientras que las energías renovables, en concreto la termosolar, se encuentran en etapa de crecimiento, estudio y mejora. Las plantas que hacen uso de este tipo de energía termosolar se conocen como CSP, Concentrated Solar Plant.

1.2.1. Central de torre

Una central de este tipo, está formada por un campo de helióstatos o espejos direccionales, que reflejan la luz del sol y concentran los haces reflejados (hasta 600 veces) sobre un receptor o caldera. Este receptor se sitúa en la parte superior de una torre de gran altura.

El fluido que se encuentra en el interior de la caldera absorbe el calor procedente de la radiación solar reflejada (este fluido puede ser sales fundidas, agua, etc) y se conoce como fluido de transferencia de calor o HTF por sus siglas en inglés, Heat Transfer Fluid. Dicho fluido es conducido hacia un generador de vapor, donde transfiere su calor a un segundo fluido, generalmente agua, el cual se convierte en vapor.

A partir de este momento el funcionamiento de la central termosolar es análogo al de una central térmica convencional. Por tanto, este vapor pasa a una turbina donde la energía del vapor se convierte en energía mecánica rotatoria que permite al generador producir electricidad. El fluido es posteriormente licuado en un condensador para repetir el ciclo.

Como la producción de una central solar depende en gran medida de las horas de insolación, a fin de aumentar y estabilizar

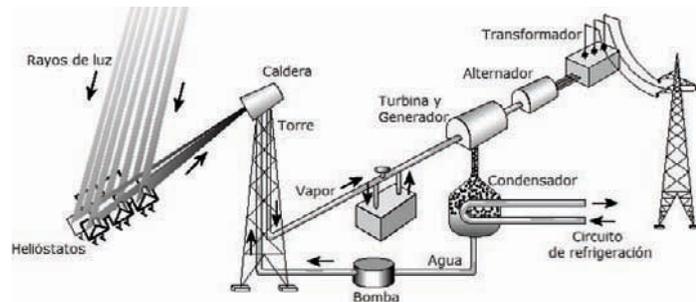


Figura 1.1: Central de torre.

su producción, suele disponerse de sistemas de almacenamiento térmico o sistemas TES, Thermal Energy Storage.

La energía producida, después de ser elevada su tensión en los transformadores, es transportada mediante las líneas de transporte eléctricas a la red general del sistema.

En la Figura 1.1 se observan los elementos característicos de una central termosolar de torre:

- La función de los helióstatos es captar y dirigir hacia el receptor de la torre la radiación solar. Están compuestos por una superficie reflectante y una estructura que sirve de soporte, y poseen habitualmente mecanismos que permiten orientarlos hacia el sol.
- El receptor o caldera transfiere el calor recibido a un fluido de trabajo, como son las sales fundidas. Este fluido es el encargado de conducir el calor a la otra parte de la central termosolar.

Normalmente, se transporta hasta un depósito de agua, donde se genera vapor a alta temperatura para la producción de electricidad mediante el uso de una turbina. No obstante, si no se precisa generar más electricidad, todo o

parte del calor se transmite a otro fluido para el almacenamiento térmico.

- La torre sirve de soporte al receptor, que debe situarse a cierta altura sobre el nivel de los helióstatos con el fin de evitar, o al menos reducir, las sombras.

1.2.2. Central de cilindro parabólico

La tecnología cilindro-parabólica es la más común de las empleadas en centrales termosolares, consiste en un semicilindro de espejos que concentran los rayos solares en uno o varios tubos, receptores térmicos, que se encuentran localizados en la línea focal de los cilindros.

Un HTF, frecuentemente aceite sintético, es calentado en el interior de dichos tubos a aproximadamente $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Este fluido es bombeado a través de una serie de intercambiadores de calor para producir vapor sobrecalentado. El calor presente en este vapor, se convierte en energía eléctrica en una turbina de vapor convencional. Habitualmente, para almacenar la energía se utilizan sales fundidas.

Esta tecnología ya se encuentra en el mercado y es la tecnología más madura y común de los CSP disponibles en la actualidad.

Los principales componentes de este tipo de central son:

- La misión del reflector cilindro-parabólico es reflejar y concentrar sobre el tubo absorbente la radiación solar directa que incide sobre la superficie. Para ello, se requiere que la superficie de estos elementos sea especular.
- El tubo absorbedor consta de dos tubos concéntricos separados por una capa de vacío. El interior, por el que circula el fluido que se calienta es metálico y el exterior de vidrio transparente para la radiación.

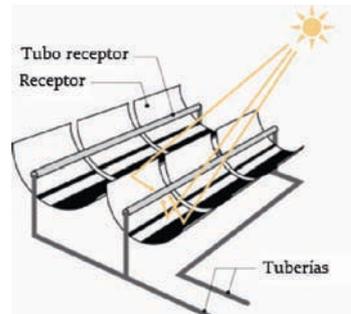


Figura 1.2: Central de cilindro parabólico.

- Según la tecnología y las temperaturas de trabajo, el fluido que circula por el tubo interior es diferente. Normalmente, para temperaturas entre 200 y 450 °C se utilizan aceites sintéticos.

Las últimas tecnologías permiten la generación directa de vapor sometiendo a alta presión a los tubos y la utilización de sales como fluido de transferencia de calor.

1.2.3. Central de disco parabólico

Los discos parabólicos son concentradores de radiación solar con forma de semiesfera hueca. El receptor de dicha radiación se encuentra en el punto focal ubicado en el centro de la semiesfera.

El aparato completo sigue al sol, con el disco y el receptor moviéndose en conjunto ofreciendo la mayor eficiencia en sistemas de baja capacidad de generación (decenas de kW).

En este caso no se precisa de un fluido de transferencia y de agua de enfriamiento. Debido a que la energía se transforma haciendo uso de un motor termodinámico tipo Stirling. Este motor cuenta con un sistema de enfriamiento que usa un fluido que tra-

Tipos	Foco lineal	Foco puntual
Receptor fijo	Reflectores de Fresnel	Torres centrales
Receptor móvil	Cilindro parabólico	Discos parabólicos

Tabla 1.1: Resumen de las centrales termosolares.

baja en ciclo cerrado y produce energía mecánica que mediante un alternador es transformada en energía eléctrica.

1.2.4. Central de reflectores lineales de Fresnel

Esta tecnología se aplica principalmente en plantas piloto. Tiene forma similar a la del sistema cilindro parabólico, sin embargo sustituye el cilindro por filas de espejos planos, o con una pequeña curvatura, que reflejan la radiación sobre un receptor lineal fijo.

Menores costes de inversión son requeridos por este tipo de sistemas, debido a su simple diseño de espejos y receptores fijos. Esta es la principal ventaja que presenta junto con la facilidad de aplicar sistemas de generación directa de vapor. Sin embargo, las plantas de este tipo son menos eficientes que las de cilindros parabólicos, además resulta más complejo incorporar sistemas de almacenamiento térmico.

En la Tabla 1.1 se muestra un resumen de los distintos tipos de centrales termosolares. Clasificados por el tipo de receptor, fijo o móvil, y por el tipo de colector. Los colectores de foco lineal, siguen al sol en un sólo eje, mientras que los de foco puntual, siguen al sol en dos ejes.

1.3. Almacenamiento térmico

El uso de energías renovables es esencial hoy en día para reducir el consumo de combustibles fósiles y la producción de dióxido de carbono. Con todas estas tecnologías de generación de energía eléctrica en centrales termosolares, se consigue aprovechar la radiación solar y obtener electricidad de forma limpia y sostenible.

No obstante, uno de los inconvenientes de este tipo de energía es su discontinuidad, es decir, que varía según la época del año, el tiempo, etc. Por tanto, la producción de la misma no es continua. Por otro lado, este tipo de energía presenta una importante ventaja frente a otro tipo de energías renovables, tiene la posibilidad de almacenar energía térmica. Ésta se puede transformar en energía eléctrica en momentos de demanda energética.

Por lo que una de las vías para aumentar la difusión e implementación de la energía termosolar es el desarrollo de materiales y técnicas de almacenamiento que mejoren la densidad de almacenamiento térmico.

Los actuales sistemas TES se pueden dividir en dos conceptos básicos, activo y pasivo. En el almacenamiento activo, el fluido de almacenamiento circula a través de los intercambiadores de calor de la instalación. Por lo contrario, en los sistemas pasivos, el medio de almacenamiento se encuentra alojado en un tanque y se utiliza otro fluido para la carga y descarga de su energía.

Otra de las clasificaciones de los sistemas de almacenamiento que se presentan en [1] se basa en la energía que se almacena. Ésta se divide en energía mecánica, química, biológica, magnética o térmica. No obstante, este proyecto se centra únicamente en el almacenamiento en forma de energía térmica y sus tres tecnologías actuales, calor sensible, calor latente y termoquímica.

1.3.1. Calor sensible

Los sistemas de almacenamiento en forma de calor sensible son la tecnología más madura de las tres. Estos sistemas han sido y siguen siendo uno de los sistemas que más se utiliza en las plantas industriales.

Durante la carga, estos sistemas de almacenamiento en forma de calor sensible, un fluido o medio sólido es calentado haciendo uso de la radiación solar. Este calentamiento incrementa el contenido energético del material. Una vez el proceso de carga ha terminado, el medio es almacenado a la temperatura de carga. Cuando libera su energía (etapa de descarga) desciende su temperatura.

La cantidad de energía sensible que puede almacenar un material está asociada con su aumento o descenso de la temperatura. Ésta se puede expresar como:

$$Q = mC_p\Delta T$$

Donde m es la masa del material de almacenamiento (kg), C_p es el calor específico alrededor de la temperatura de operación ($kJ\ kg^{-1}\ K^{-1}$) y ΔT es la diferencia de temperatura que sufre el material (K).

1.3.2. Calor latente

En el almacenamiento basado en calor latente, los materiales que se emplean realizan un cambio de fase. A estos materiales se les conoce como PCM por sus siglas en inglés, phase change materials.

Esta tecnología utiliza la radiación solar para proporcionar la energía necesaria para realizar el cambio de fase, ésta es la etapa de carga. Es en la nueva fase, en la cual el fluido almacena

energía. Esta energía se libera, cuando el medio cambia de fase y vuelve a su estado inicial, este estado puede ser líquido o sólido.

El calor almacenado se encuentra relacionado con el cambio de fase. Por tanto, la energía almacenada en los materiales de cambio de fase se puede expresar como:

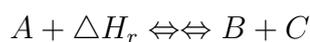
$$Q = mL$$

Donde m es la masa del material (kg) y L es el calor latente de dicho material ($kJ\ kg^{-1}$).

1.3.3. Termoquímico

A parte de las otras técnicas, existen sistemas de almacenamiento basados en reacciones térmicas. Esta tecnología es la más novedosa de las tres y se encuentra en etapa de investigación. No obstante, es una opción válida para los sistemas TES. Sin embargo, para ser eficiente y rentable es importante identificar la reacción química adecuada.

Las reacciones que se llevan a cabo en sistemas de almacenamiento térmico basados en termoquímicos deben ser reversibles y ajustarse al siguiente esquema:



El calor es almacenado durante la reacción endotérmica y la descarga se produce durante la reacción exotérmica. Dicho calor está ligado a la entalpía de la reacción.

Durante la carga, la energía térmica se usa para disociar al reactante A, en los productos B y C, esta reacción debe ser endotérmica. La etapa de almacenaje se produce al separar los componentes B y C, este proceso se puede realizar a temperatura ambiente o a la temperatura de reacción. Por último, la

descarga se lleva a cabo cuando los productos B y C se mezclan y reaccionan, formando el reactante original A.

La energía térmica almacenada en materiales termoquímicos se puede expresar como:

$$Q = n_A \Delta H_r$$

Donde n_A es el número de moles del reactante A (mol) y ΔH_r es la entalpía de reacción $kWhmol_A^{-1}$.

1.4. Materiales de almacenamiento en forma de calor sensible

Los materiales de almacenamiento de calor sensible son aquellos materiales que no sufren cambio de fase durante todo el proceso de almacenamiento. Estos materiales deben cumplir una serie de requisitos como ser económicamente asequibles y tener buenas propiedades térmicas como densidad de almacenamiento.

Es posible almacenar energía en calor sensible en materiales sólidos o fluidos.

1.4.1. Materiales sólidos

Dentro de los materiales sólidos, se encuentran todos aquellos que mantienen su estado de agregación sólido durante todo el proceso de almacenamiento.

En [1], se exponen como buenos materiales para el almacenamiento en sólido concreto o materiales cerámicos ya que poseen buenas características como son su bajo precio y su buenas conductividad térmica.

La estabilidad térmica de estos materiales es otra de sus cualidades para su aplicación en almacenamiento térmico.

1.4.2. Materiales fundidos

Varios fluidos han sido estudiados como materiales de almacenamiento térmico. Incluyendo materiales como agua, aire, aceite y sales fundidas.

Las sales suponen en la actualidad una de las mejores opciones entre otros motivos, porque se pueden encontrar en estado de agregación líquido a temperatura atmosférica. Proporcionan una buena eficiencia, siendo un material económico y compatible con las turbinas de alta presión y temperatura actuales. Además no son inflamables ni tóxicas.

Las sales más estudiadas para esta aplicación han sido carbonatos y nitratos. Los carbonatos que normalmente se han utilizado en las investigaciones consultadas han sido carbonato potásico y carbonato de litio. Los nitratos empleados habitualmente forman una mezcla, conocida como Sal solar, de nitrato sódico y potásico. No obstante, también se ha analizado el comportamiento de una mezcla de estos dos nitratos con nitrito sódico, a la cual se le conoce con el nombre Hitec.

CAPÍTULO 2

Estado del arte

La importancia del sistema de almacenamiento térmico para el desarrollo de las plantas de energía termosolar es indiscutible. Dicho almacenamiento marca la principal diferencia y ventaja de este tipo de central eléctrica con respecto a otras formas de energía renovable.

Las tecnologías de almacenamiento pueden suplir los desajustes entre la generación y la demanda de energía. Actualmente, el coste de los sistemas de almacenamiento térmico de las CSP supone aproximadamente el 25 % del coste total. El desarrollo de estos sistemas, tanto mejorando los métodos de operación como los materiales, reduciría el coste de esta energía, haciéndola más competitiva.

Técnicamente, el diseño de un sistema de almacenamiento depende de la capacidad de almacenamiento térmico requerida, de la eficiencia de la transferencia de calor y de las pérdidas térmicas. En la práctica, los materiales deben escogerse para prevenir

la corrosión, las reacciones químicas entre los fluidos de trabajo y la vida media de almacenamiento, ya que el material se degrada después de un determinado número de cargas y descargas.

Las sales inorgánicas se emplean como materiales en TES de calor sensible, latente y termoquímicos, en amplios rangos de temperatura (hasta 1000 °C). Estas sales también se pueden utilizar como HTF. Algunas de las ventajas que presentan son su coste competitivo, su estabilidad a altas temperaturas y su carácter ecológico. Sus principales inconvenientes son las bajas propiedades térmicas y los problemas de corrosión.

La mezcla de sales inorgánicas más común en sistemas de este tipo es la Sal Solar, mezcla de 60% $NaNO_3$ y 40% KNO_3 . Actualmente, muchas investigaciones estudian y mejoran las propiedades de estas sales, como fluido de transferencia y como fluido de almacenamiento térmico.

El concepto de añadir pequeñas partículas de sólido en un fluido para aumentar sus propiedades térmicas no es reciente. Sin embargo, la mayoría de los estudios usan suspensiones con partículas de tamaño milimétrico o micrométrico. Estas mezclas tienen problemas serios de aglomeración, los cuales limitan sus aplicaciones. En 1995, Choi propuso el uso de nanofluidos para aumentar la conductividad térmica de un HTF [2]. Los nanofluidos se definen como suspensiones con partículas sólidas menores a 100 nm. Estos presentan importantes ventajas frente a las suspensiones coloidales comunes; como su elevada estabilidad, reducida aglomeración y altas propiedades de transferencia de calor [3].

De acuerdo con la ley de mezclas, la adición de nanopartículas (con inferior calor específico que el fluido) debería disminuir el calor específico de dicho fluido. Este comportamiento se ajusta en nanofluidos con agua o aceite como fluido base. Artículos publicados al respecto presentan aumentos de las propiedades

térmicas de varios aceites con adición de nanopartículas de sílice y alúmina. Por otro lado, recientes estudios demuestran que el calor específico de líquidos iónicos aumenta con la adición de nanopartículas [4].

Los primeros experimentos publicados con sales de carbonato como fluido base se llevaron a cabo en 2011. Shin y Banerjee [5] estudiaron el comportamiento de mezclas eutécticas de carbonato de litio (Li_2CO_3) y carbonato potásico (K_2CO_3). La adición de un 1 % de nanopartículas de TiO_2 aumenta un 23 % el calor específico. En este mismo artículo se propone un mecanismo basado en la formación de una capa semi-sólida de moléculas de la mezcla eutéctica en la superficie de las nanopartículas. Los mismo autores [6] probaron un incremento del 14.5 % en el calor específico debido a la adición de un 1 % de nanopartículas a la mezcla de $BaCl_2$, NaCl, $CaCl_2$ y LiCl.

El tipo de nanopartícula también puede ser un factor determinante a la hora de aumentar las propiedades del fluido base. Wu y Liu [7] consiguieron aumentar hasta un 100 % el calor específico de una mezcla eutéctica de sales utilizando nanotubos de carbono. Estudiaron la influencia de la concentración y acotaron la concentración de nanotubos óptima entre 0.5 y 1.5 %. Shin y Banerjee [8] han comparado su reciente investigación, que consigue un aumento del 32 % adicionando alúmina a una mezcla de carbonato potásico y carbonato de litio, con uno de sus estudios previos [9] con nanopartículas de sílice expuesto anteriormente.

En 2013, Tiznobaik y Shin [10] estudiaron la influencia del tamaño de las nanopartículas de sílice en una mezcla eutéctica de carbonatos ($Li_2CO_3 - K_2CO_3$). Los resultados mostraron que todos los nanomateriales estudiados aumentaban aproximadamente un 25 % la capacidad de almacenamiento térmico independientemente del tamaño de las nanopartículas. En estos trabajos el nanofluido se preparó con agua como disolvente. Se

disolvió, en un primer momento, la mezcla de sales en agua y se añadieron las nanopartículas. A fin de evitar la aglomeración y favorecer la dispersión de las nanopartículas, se sometió a la suspensión a una agitación mecánica. Finalmente, el contenido en agua se eliminó y se obtuvo las sales dopadas por secado sobre plato caliente.

En 2013, Shin y Banerjee [11] se percataron de la segregación en fases que se producía durante el proceso de secado. Dos zonas diferenciadas se encontraron en una mezcla de carbonatos y un 1.5 % SiO_2 . En una de las dos zonas no se obtuvo ningún aumento, mientras que un incremento del 120 % se logró en la otra zona. Aunque este método ha dado los mejores resultados conseguidos hasta el momento para la mejora de los nanofluidos de carbonatos, la eficiencia de la producción es muy baja y tan sólo se consiguen unos pocos gramos por cada proceso de preparación. Además, factores esenciales como la estabilidad del fluido a altas temperaturas, la sedimentación y la tolerancia del ciclo térmico no han sido estudiados todavía.

Aunque el mecanismo de formación de una nueva fase está aún en periodo de investigación, Tiznobaik y Shin [12] han probado que la inhibición de la nueva nanoestructura por adición de NaOH evita el aumento del calor específico. Un incremento del 26 % se ha observado en nanomateriales con nanoestructura en una mezcla de carbonatos y un 1 % SiO_2 . De acuerdo con la teoría propuesta, una adición extra de hidróxido esconde la interacción entre las nanopartículas y las sales fundidas de alrededor, y quizá como resultado no se forma la nanoestructura. Debe anotarse que el aumento térmico de sales fundidas está aún en fase experimental, ya que las primeras publicaciones datan de 2011.

El incremento del calor específico resultante de la mezcla de carbonatos o cloratos con nanopartículas puede obtenerse tam-

bién en los nitratos de la Sal Solar que se usa en CSP plantas (60 % $NaNO_3$ 40 % KNO_3). En 2013 Dudda y Shin [13] doparon una mezcla de sales de nitrato con un 1 % de sílice de diferentes tamaños de partícula y el incremento de calor específico se obtuvo para todos los tamaños de nanopartículas usadas. El máximo incremento de 28 % fue obtenido con el mayor tamaño de nanopartículas de sílice. Se encontró una relación entre el tamaño de partícula y la formación de nuevas fases, pero el mecanismo de formación aún no se conocía.

Pruebas realizadas con Sal Solar muestran que un aumento del 50 % del calor específico se puede conseguirse usando sílice y alúmina como nanopartículas [14]. Sin embargo, se debe estudiar su repetitividad y optimizar, estudiando la influencia de las variables envueltas en el proceso, el mecanismo que tiene lugar y el proceso de producción.

También con Sal Solar como fluido base ha conseguido Chieruzzi [15] aumentar la capacidad de almacenamiento. Para ello, ha utilizado distintas nanopartículas (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 y $Al_2O_3-SiO_2$) consiguiendo con todas ellas el mayor aumento alrededor del 1 % de adición de nanopartículas en masa. En concreto, se estudió la aplicación como material con cambio de fase, obteniéndose mejoras sin alteraciones importantes en la temperatura de fusión.

El mecanismo de mejora de las propiedades térmicas supone actualmente una controversia, aunque la mayoría de las propuestas aceptadas están relacionadas con la formación de una capa de semi-sólido de sales alrededor de las nanopartículas. Las nanopartículas introducidas en la sal actúan como puntos de nucleación para la formación de la nueva fase alrededor de ellas, teniendo ésta mejores propiedades termofísicas que las del fluido base.

Además, un profundo entendimiento de los mecanismos de

química-física que participan en el aumento e influyen en las variables durante la formación de las sales (como el tipo y tamaño de nanopartículas, la concentración, el método de secado, la temperatura, etc) deberían ser estudiadas a fin de optimizar el proceso. El proceso de dopaje de las sales debe ser optimizado, ya que se desea aumentar la producción para utilizarse a nivel industrial.

Una de las opciones que se ha barajado para mejorar la mezcla de sales independientemente de la adición de nanopartículas es la incorporación de un nuevo componente a la mezcla Sal Solar conocida ($NaNO_3$ y KNO_3). A esta nueva mezcla se le conoce con el nombre Hitec e incorpora como nuevo componente $NaNO_2$. Ho y Pan [16] consiguieron un incremento del calor específico del 20 % en una mezcla de Hitec con menos de un 0.1 % de nanopartículas.

Aparte de las propiedades térmicas de las sales fundidas, existe otro factor clave a considerar, relaciona con los componentes metálicos en contacto con las sales fundidas. Las sales de nitratos alcalinos (en combinación con partes metálicas de las plantas CSP) constituyen un sistema de corrosión. Existe todavía gran desconocimiento en cuanto a los procesos de corrosión de metales con sales fundidas. Para entender el mecanismo de corrosión es importante conocer la naturaleza de las reacciones que tienen lugar, por ejemplo, la formación de capa de óxido y/o la disolución de metal, lo cual causa obviamente daños y desperfectos en las instalaciones.

Varios autores han estudiado la formación de distintos óxidos en procesos de corrosión en sales de nitratos, especialmente la formación de Na_2O y KO_2 . Estos óxidos interesan especialmente para la aplicación de Sal Solar debido a que ésta se compone de nitrato sódico y potásico. Wu y Liu [17] han obtenido buenos resultados, disminuyendo la corrosión al añadir nanopartículas

de oro a una mezcla de cloruro de magnesio y cloruro potásico.

Las propiedades térmicas y corrosivas en sales fundidas dopadas con nanopartículas son las más importantes en la aplicación como almacenamiento térmico. No obstante, otras propiedades como la viscosidad puede afectar y limitar dicha aplicación. Jo y Banerjee [18] han estudiado, en 2014, el comportamiento reológico de una mezcla de carbonatos con un 2 % de nanotubos de carbono. Se obtuvo un aumento en la viscosidad justificado por la aglomeración de los nanotubos de carbono y se ha mostrado el comportamiento no newtoniano de la mezcla.

La estabilidad térmica de los fluidos es esencial para poderlos emplear como fluido de transferencia o almacenamiento térmico. Por ello, Bridges [19] ha comprobado que la adición de nanopartículas de Al_2O_3 en líquidos iónicos no afecta a su estabilidad y aumenta su calor específico. Especialmente su calor específico volumétrico, que se ve incrementado un 70 %.

No se debe estudiar tan sólo las propiedades de estos nuevos materiales, el proceso de preparación también es una etapa importante. Conocer los factores que afectan al incremento de la densidad de almacenamiento y entender los mecanismos que se producen durante el proceso de elaboración son fundamentales para optimizar el material obtenido. Jo y Banerjee [20] comparan en uno de sus últimos artículos, el aumento obtenido con un secado sobre una placa petri con el conseguido dentro de un vial. Este segundo, es un secado más lento y que genera un producto con peor dispersión. Ésta es la justificación que aportan Jo y Banerjee para el menor aumento, en el secado en vial, de su mezcla de carbonatos con una mínima proporción de grafito, 1 % en peso.

Algunos de los factores que influye sobre el aumento del calor específico los estudió Liu [21]. Usa la mezcla de Sal Solar con adición de nanotubos de carbono para observar como influ-

ye el tiempo de secado y el tiempo de ultrasonidos durante su preparación. Tanto un secado más lento como menos tiempo de ultrasonidos del necesario, empeora la dispersión de las nanopartículas y disminuye el valor del calor específico incluso por debajo del que corresponde al fluido base, Sal Solar.

Las investigaciones más relevantes sobre nanofluidos para almacenamiento térmico, especialmente en forma de calor sensible, llevadas a cabo en los últimos años se resumen en una Tabla.

Autores	Sales	Nanopartículas	Preparación	Resultado	Ref.
Shin & Banerjee	Li_2CO_3 (62%) K_2CO_3 (38%)	SiO_2 (10nm), 1%	Sal:Agua (1:100) Dispersión US (100 min) Secado PC (200°C)	Cp + 19% - + 24%	[9]
Shin & Banerjee	$BaCl_2$ (34%) $NaCl$ (13%) $CaCl_2$ (40%) $LiCl$ (13%)	SiO_2 (1%)	Sal:Agua (1:100) Dispersión US (100 min) Secado PC (105°C)	Cp + 14.5%	[6]
Lu & Huang	NaN_3 (60%) KNO_3 (40%)	Al_2O_3 (13 nm, 90 nm) 0.9% - 4.6%	Sal:Agua (1:100) Dispersión US (100 min) Secado PC (105°C)	Cp - 10%	[22]
Tiznobaik & Shin	Li_2CO_3 (62%) K_2CO_3 (38%)	SiO_2 (5 – 60nm), 1%	Sal:Agua (1:100) Dispersión US (100 min) Secado PC (200°C)	Cp + 23%	[10]
Tiznobaik & Shin	Li_2CO_3 (62%) K_2CO_3 (38%)	SiO_2 (10nm), 1%	Sal:Agua (1:100) Dispersión US (100 min) Secado PC (200°C)	Cp + 26% Cp + 3% (adición NaOH)	[12]
Shin & Banerjee	Li_2CO_3 (62%) K_2CO_3 (38%)	SiO_2 (2 – 20nm), 1%	Sal:Agua (1:100) Dispersión US (100 min) Secado PC (100°C)	Segregación Cp + 124% (zona A) Cp + 0% (zona B)	[11]

Autores	Sales	Nanopartículas	Preparación	Resultado	Ref.
Dudda & Shin	$NaNO_3$ (60%) KNO_3 (40%)	SiO_2 (5nm, 10nm, 30 nm, 60nm), 1%	Sal:Agua (1:100). Dispersión US (100 min). Secado en PC (200°C)	Cp +10%(5nm) +13%(10nm), +21%(30nm), +28%(60nm)	[13]
Chieruzziet al.	$NaNO_3$ (60%) KNO_3 (40%)	SiO_2 (7nm), Al_2O_3 (13nm), TiO_2 (20nm), $SiO_2-Al_2O_3$ (2-200nm), 0.5%- 1.5%	Sal:Agua(1:100). Dispersión US (100 min). Secado en PC (200°C)	Cp + 22.5% (2-200nm) H + 15%	[15]
Jo & Banarjee	Li_2CO_3 (62%) K_2NO_3 (38%)	Grafto (50 nm)	Sal:Agua (1:100). Dispersión US (120 min). Secado en PC (200°C)	Segregation Cp + 100% (Mat. 1) Cp + 33% (Mat. 2)	[20]
Shin & Banarjee	Li_2CO_3 (62%) K_2CO_3 (38%)	Al_2O_3 (10nm), 1%	Sal:Agua (1:100). Secado en PC (100°C)	Cp + 32%	[8]
Ho & Pan	$NaNO_3$ (7%) KNO_3 (53%) $NaNO_2$ (40%)	Al_2O_3 (<50 nm), 0.016% - 1%	Sal:Suspensión np. Agitación mecánica en fundido (180 min)	Cp + 19.9% (0.063%)	[16]

CAPÍTULO 3

Materiales y método de preparación

3.1. Sales

Como ya se ha especificado anteriormente, el fluido que se utiliza habitualmente para el almacenamiento térmico en forma de calor sensible es una mezcla de sales, en concreto, una mezcla no eutéctica de nitrato sódico y nitrato potásico. Esta mezcla es el componente principal del presente estudio térmico.

3.1.1. Nitrato sódico

El nitrato sódico utilizado en la preparación de las muestras ha sido suministrado por labbox labware s.l. Se trata de una sustancia en forma de polvo blanco, inodora y altamente oxidante, que tiene como fórmula molecular $NaNO_3$. La pureza del nitrato sódico empleado es mayor al 99 %.



Figura 3.1: Componentes de la Sal Solar.

De los datos que proporciona el fabricante se destaca el punto de fusión a $306^{\circ}C$ y el punto de ebullición inicial a $380^{\circ}C$.

Tiene una elevada solubilidad en agua, 81.5 % en peso; y su densidad es 2.26 g/cm^3

El nitrato de sodio es ligeramente tóxico por ingestión, la dosis letal 50 (LD_{50}) es 1267 mg/kg ensayado con ratas.

Una muestra de nitrato sódico se muestra en la Imagen 3.1(b).

3.1.2. Nitrato potásico

El nitrato potásico utilizado es comercializado por labbox labware s.l. El número CAS de este compuesto es 7757-79-1.

El punto de fusión a $334^{\circ}C$ y el punto de descomposición térmica es $400^{\circ}C$.

Tiene gran solubilidad en agua, en concreto 32 % en peso a $20^{\circ}C$; y su densidad es 0.80 g/cm^3

El nitrato de sodio es ligeramente tóxico por ingestión, la dosis letal 50 (LD_{50}) es 1267 mg/kg ensayado con ratas.

La coloración de este compuesto es blanca como se puede observar en la Imagen 3.1(b).

3.1.3. Sal Solar

La Sal Solar es una mezcla no eutéctica de nitrato sódico y nitrato potásico, 60 % y 40 % respectivamente. Como se observa en la Figura 3.2, el eutéctico de esta mezcla se sitúa alrededor del 54 % KNO_3 y 46 % $NaNO_3$ y su punto de fusión es aproximadamente $222^\circ C$.

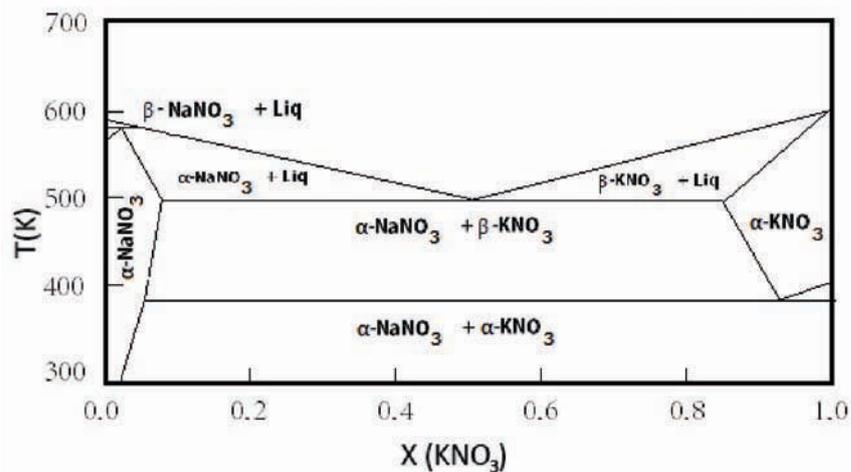


Figura 3.2: Diagrama de equilibrio de fases.

Esta sal presenta importantes ventajas como fluido de almacenamiento; como son su alta densidad, alta capacidad calorífica, elevada temperatura de descomposición y coste competitivo. Además sus propiedades físicoquímicas la hacen adecuada para su uso como fluido de almacenamiento de calor en tanques de grandes dimensiones.

Gracias a estas propiedades, existe la posibilidad de trabajar a altas temperaturas. Esto permite obtener un vapor de alta temperatura y producir una conversión en energía eficiente.

Las propiedades térmicas de la Sal Solar son:

- Conductividad térmica media de $0,52 \text{ W/m K}$ (fase líquida).
- Calor específico medio de $1,5 \text{ kJ/kg K}$.
- Temperatura de fusión de $220 \text{ }^\circ\text{C}$.
- Temperatura de descomposición próxima a $600 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.2. Nanopartículas

3.2.1. Sílice cristalina

Las nanopartículas de sílice (ver Figura 3.3 utilizadas se comercializan en forma de polvo por la empresa Fabrica Sigma Aldrich.

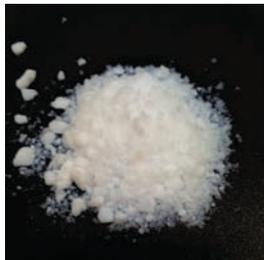


Figura 3.3: Nanopartículas de sílice cristalina.

Es un tipo de sílice cristalina con una densidad de 2600 g/cm^3 . Su masa moléculas es $60,08 \text{ g/mol}$ y sus puntos de fusión y de inicio de la ebullición son $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ y $2230 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente.

Una de las características que hacen especiales a los materiales de tamaño nanométrico frente a otro tipo de materiales es su

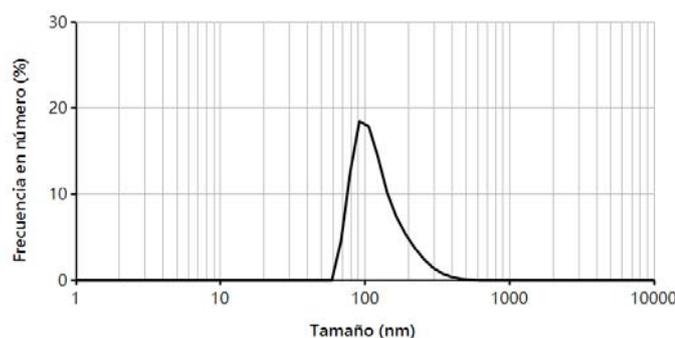


Figura 3.4: Dispersión de nanopartículas de sílice en suspensión.

elevada área superficial. En este caso, el fabricante aporta como valor de área superficial entre 175 y $225 \text{ m}^2/\text{g}$.

Debido a la importancia del tamaño de los cúmulos que forman estas nanopartículas, se presenta en la Imagen 3.4 la distribución de tamaño de partículas en una suspensión de agua y dichas nanopartículas.

3.3. Preparación en plato caliente

El proceso de elaboración de las muestras es muy delicado, ya que puede producir una indeseable aglomeración si no se procede adecuadamente. Por ello, se establece un protocolo de preparación que se respeta en todas las muestras ensayadas.

El primer paso es pesar 50 ml de agua destilada y verterlos en un recipiente. Se introduce, como se muestra en el esquema de la Imagen 3.5, 3 gramos de nitrato sódico y 2 gramos de nitrato potásico. Después se disuelve mediante agitación mecánica sobre una placa calefactora con agitación.

Una vez las sales están completamente disueltas, proceso que

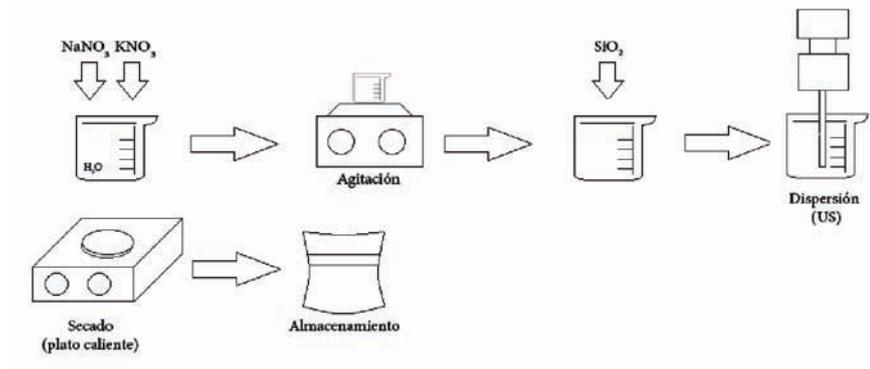


Figura 3.5: Esquema de preparación de las muestras.



Figura 3.6: Equipo de ultrasonidos.

no dura más de 2 minutos ya que la solubilidad de dichas sales es elevada, se añade el porcentaje de nanopartículas elegido (0.5, 1, 1.5 o 2%); todos ellos son porcentajes máxicos. Y se somete a ultrasonidos (con el equipo que se muestra en la Imagen 3.6) durante 1 minuto, a fin de conseguir una buena dispersión de las nanopartículas.

Tras la dispersión se vierte una pequeña cantidad de la mezcla (aproximadamente 20 ml) en una placa petri y se coloca ésta sobre una placa calefactora a 100 grados centígrados. Para agilizar el proceso de secado, se coloca una aspiración de 3 bares que

actúa con la técnica tubo de pitot. No obstante, este proceso de secado oscila entre una hora y una hora y media.

Cuando el agua que contenía se ha secado completamente y la mezcla de sales ya no está húmeda, se extrae la placa petri de la placa calefactora. Para obtener el sólido, se rasca la capa fina que se ha depositado en el fondo de la placa petri con una pequeña espátula y a continuación se almacena en pequeñas bolsas para evitar que absorba humedad.

CAPÍTULO 4

Técnicas experimentales y equipos

4.1. Calorimetría diferencial de barrido

La técnica empleada para medir el calor específico de las muestras es calorimetría diferencial de barrido (DSC, Differential Scanning Calorimetry), en concreto el equipo de Mettler Toledo (ver Figura 4.1).

Este equipo consta de un único horno, como se observa en la Figura 4.2, donde se realiza la medida. La muestra se coloca en una pequeña cápsula de aluminio. En el equipo se introduce ésta y otra cápsula idéntica vacía, como referencia. Las dos cápsulas son sometidas a un determinado ciclo de temperatura y se registra la diferencia de flujo de calor necesario para aumentar, disminuir o mantener a la misma temperatura ambas cápsulas. Dicha diferencia se almacena como función del tiempo



Figura 4.1: Equipo de calorimetría diferencial de barrido.



Figura 4.2: Horno del equipo DSC.

o temperatura.

Las diferencias en el flujo de calor aumentan cuando una muestra absorbe o emite calor a causa de cambios térmicos. En las experimentaciones realizadas se ha utilizado para determinar el calor específico y el punto de fusión.

Para la preparación de las muestras se emplean las cápsulas de aluminio (ver Figura 4.3), que comercializa Mettler Toledo, tienen 40 microlitros de capacidad. El procedimiento a seguir es el siguiente: se pesa la cantidad de sal que se puede colocar dentro de una cápsula se funde sobre una placa calefactora a



Figura 4.3: Cápsulas de aluminio.

250 °C durante 20 minutos. A continuación, se vuelve a pesar y se encapsula con la tapa agujereada.

Aunque el horno tiene más de 50 termopares que dotan al equipo de una alta sensibilidad, se ha calibrado diariamente con un patrón de zafiro de 41.6 mg para reducir el error. A fin de obtener la corrección con el patrón, se somete a éste al mismo ciclo de temperatura empleado para analizar la mezcla de nitratos:

Se mantiene la muestra durante 10 minutos a 160 °C, se aumenta la temperatura a 20 °C/min hasta 420 °C. Durante 5 minutos la muestra permanece a 420 °C y, por último, se disminuye la temperatura hasta 160 °C a una velocidad de 20 °C/min.

4.2. Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico se ha realizado con el equipo de Mettler Toledo, idéntico al que se muestra en la Figura 4.4. La técnica que se emplea en un análisis de estas características consiste en medir la masa de la muestra mientras se somete a una rampa de temperatura determinada.

El equipo empleado permite operar desde temperatura am-



Figura 4.4: Equipo de análisis termogravimétrico.

biente hasta 1100°C y realizar rampas de calentamiento desde 0.02 hasta $250^{\circ}\text{C}/\text{min}$, con una resolución de 0.1 o 1 g dependiendo de la balanza.

El ciclo empleado en los ensayos de este proyecto consta de una primera rampa de $250^{\circ}\text{C}/\text{min}$ desde temperatura ambiente hasta 450°C . Seguida de una rampa de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta 1000°C .

4.3. Microscopía

Las muestras preparadas han sido observadas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, Scanning Electron Microscope). Esta técnica se fundamenta en la interacción de un haz de electrones con la superficie de la muestra. Este haz, fino, intenso y estable realiza un barrido coordinado sobre la zona de

interés del material estudiado, generando distintas imágenes que proporcionan una información u otra dependiendo de los detectores que hayan disponibles.

Principalmente se utilizan dos, el detector de electrones secundarios (SE) y el de retrodispersados (BSE). El funcionamiento de éstos se observa en la Figura 4.5.

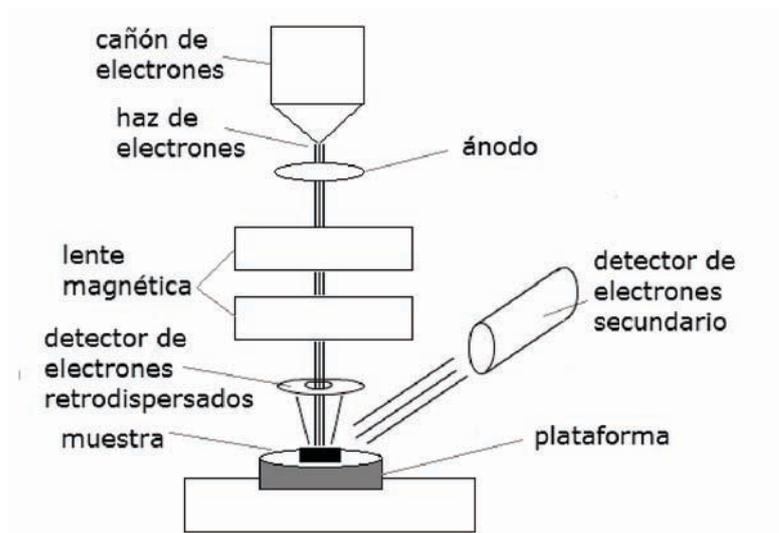


Figura 4.5: Esquema de funcionamiento del microscopio electrónico de barrido.

- El detector de electrones secundarios, es el que ofrece la típica imagen en blanco y negro de la topografía de la superficie. Éste produce una señal más adecuada para la observación de la muestra por ser la de mayor resolución y se genera con electrones que menos penetran en la muestra.
- El detector de electrones retrodispersados, también ofrece una imagen superficial. Sin embargo, es sensible a las variaciones en el número atómico de los elementos presentes en

la superficie de la muestra. Es decir, en una superficie lisa se observan diferencias en el tono de gris en función de la masa atómica de los elementos presentes. Es especialmente útil, para identificar distintos elementos con diferencias de número atómico.

El equipo empleado es JEOL 7001F, aparte de los detectores citados consta de un espectroscopio de rayos X (EDX) con el cual se puede analizar la composición química de los materiales.

La preparación de las muestras se realiza sobre unos portas cubiertos por una capa de grafito. Para ensayar las muestras, es necesario que sean conductoras, por ello, son recubiertas por una capa de platino. Debido a que las sales a observar se funden a bajas temperaturas, se ha empleado un voltaje de 5 kV y para mejorar la resolución que se obtiene con un voltaje tan pequeño se ha seleccionado una distancia de foco de 4 mm, menor a la habitual.

4.4. Distribución de tamaño de partículas

Las distribuciones de tamaño de partícula de los distintos materiales han sido determinadas empleando el equipo Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments Ltd.). Este equipo tiene un rango de medida de 0,3 nm hasta 10 μ m. Se requiere un volumen mínimo de 12 μ L y tiene una sensibilidad de 0,1 mg/mL.

El equipo empleado incluye tres distintas técnicas:

- Difracción dinámica de luz (DLS, Dynamic Light Scattering). Esta técnica analiza tamaños submicrónicos basándose en el movimiento Browniano. La relación entre el tamaño de partícula y la velocidad debida al movimiento Browniano se define en la ecuación Einstein-Stokes.

- El potencial zeta se puede medir empleando el laser dopler (LDM, Laser Doppler Micro-electrophoresis). Se aplica un campo eléctrico a la muestra, entonces las partículas de ésta se mueven con una velocidad relacionada con su potencial zeta.
- Con la difracción estática de luz (SLS, Static Light Scattering), se determina el peso molecular de proteínas y polímeros.

Para la medida de las sales se utiliza la difracción dinámica de luz. La preparación de la muestra se realiza dispersando una pequeña cantidad de la sal en agua ultrapura y se agita para conseguir una buena dispersión. A continuación, se introduce empleando una jeringuilla en una celda capilar. Los ensayos se llevan a cabo a $25^{\circ}C$ de temperatura, y se deja un tiempo de equilibrio de 1 minuto antes de realizar la medida.

CAPÍTULO 5

Resultados

5.1. Calorimetría diferencial de barrido

La mezcla binaria de nitratos alcalinos especificada presenta buenas propiedades físico-químicas para su aplicación como fluido de transferencia de calor. Aunque a fin de aumentar la eficiencia de las centrales termosolares, se debe incrementar su densidad de almacenamiento térmico.

La magnitud que se utiliza para evaluar la densidad de almacenamiento es el calor específico. Esta magnitud es intensiva y se define como la cantidad de calor que se debe suministrar a un compuesto por unidad de masa para aumentar su temperatura un grado. Es función de la temperatura del sistema y suele tener tendencia creciente, es decir, el calor específico aumenta con la temperatura.

Se obtiene el calor específico de las muestras ensayadas siguiendo un protocolo establecido por American Standard Test Method, en concreto ASTM E 1269. De acuerdo con dicho protocolo, la diferencia en el flujo de calor entre la cápsula vacía y la del material de referencia se guarda en función de la temperatura de la muestra. Las distintas muestras se ensayan siguiendo el mismo ciclo térmico. El cálculo de dicho calor se realiza haciendo uso de la Ecuación 5.1.

$$Cp_m = Cp_z \frac{\Delta q_m m_z}{\Delta q_z m_m} \quad (5.1)$$

Donde Δq es la diferencia de flujo de calor entre la cápsula vacía y la de la muestra (J), m es la masa del compuesto (g) y Cp es el calor específico ($J g^{-1} K^{-1}$). Los subíndices m y z corresponden a la muestra y el zafiro (patrón), respectivamente.

5.1.1. Factor de corrección

Con la finalidad de aumentar la fiabilidad de los resultados y disminuir la variabilidad, se ha calibrado el equipo diariamente con un patrón de zafiro.

El zafiro es uno de los compuestos más estable de la naturaleza, su punto de fusión se encuentra alrededor de 2000 °K. Además no sufre cambios alotrópicos ni variaciones en su composición que puedan alterar la medida de su calor específico. Por todos estos motivos es un compuesto adecuado para calibrar un equipo como el calorímetro diferencial de barrido.

De las curvas extraídas durante la calibración, se observa una pequeña variación en el flujo de calor que proporciona el equipo (ver Figura 5.1). No obstante, se considera, sin que esto suponga un gran error, que esta variación se mantiene en las mediciones realizadas durante un mismo día.

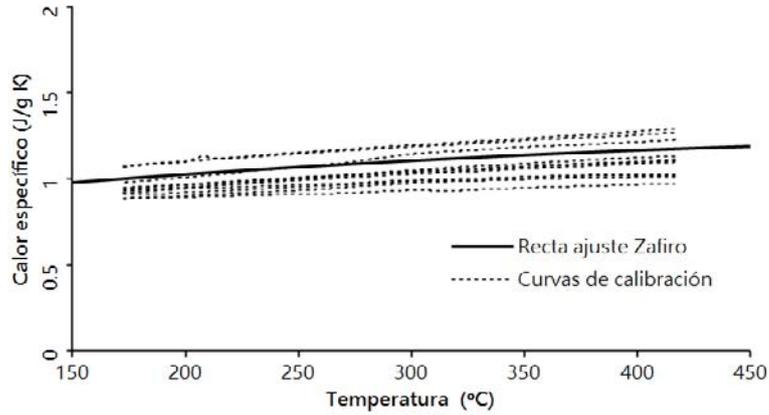


Figura 5.1: Curvas de calibrado con patrón de zafiro.

5.1.2. Ley de mezclas

Tradicionalmente, algunas de las propiedades térmicas de las mezclas se han estudiado siguiendo la ley de mezclas.

La ley de mezclas supone que el valor de la propiedad a estudiar de la mezcla es función de los valores de dicha propiedad de sus componentes y de la proporción de cada uno de éstos.

Uno de los casos en los cuales se ha aplicado esta ley es el cálculo del poder calorífico. Por ello, el primer paso para obtener el valor de esta propiedad de la mezcla de un fluido base con nanopartículas es aplicar esta ley.

$$Cp_{mezcla} = \frac{np Cp_{np} + (1 -) f Cp_f}{np + (1 -) f} \quad (5.2)$$

Donde es la fracción volumétrica de nanopartículas; y Cp son la densidad y el poder calorífico de las nanopartículas (np), el fluido base (f) o la mezcla.

Aplicando la Ecuación 5.2 en el sistema estudiado se obtiene un poder calorífico inferior al del fluido base. Éste es el

Cp ($J g^{-1} K^{-1}$)	
Teórico	Experimental
1.34	1.54

Tabla 5.1: Diferencia del valor teórico y experimental de una mezcla.

resultado esperado, ya que el óxido de silicio (compuesto de las nanopartículas) posee un calor específico (aproximadamente $0,7 J g^{-1} K^{-1}$) inferior al del fluido base, Sal Solar, cuyo calor específico se encuentra próximo a $1,5 J g^{-1} K^{-1}$.

Una vez se ha calculado el valor esperado utilizando la ley de mezclas para un determinado porcentaje de nanopartículas, se debe comprobar si esta ley se ajusta al resultado obtenido experimentalmente. Para ello, se realizan distintos ensayos de una misma mezcla y se obtiene el siguiente resultado.

Valoración de la ley de mezclas

El valor teórico que se obtiene para una fracción másica de nanopartículas de 1 % es $1,43 J g^{-1} K^{-1}$. La determinación del valor experimental se realiza haciendo uso del equipo de calorimetría diferencial de barrido, explicado en el Capítulo 4.

Teóricamente, el calor específico de la mezcla estudiada disminuye frente al valor del fluido base, obteniéndose un valor de $1,34 J g^{-1} K^{-1}$. Sin embargo, se observa experimentalmente que el valor de la mezcla aumenta hasta un valor próximo a $1,54 J g^{-1} K^{-1}$. Ambos valores se muestran en la Tabla 5.1. La diferencia entre estos dos valores es excesiva, de alrededor del 15 %, como se puede observar en la Figura 5.2.

Debido a esta importante diferencia, se llega a la conclusión de que la ley de mezclas no se ajusta al comportamiento de la mezcla ensayada. Este hecho ha sido expuesto en varias publica-

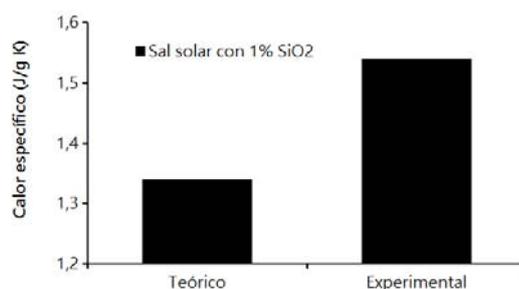


Figura 5.2: Demostración de que no se ajusta a la ley de mezclas.

ciones.

Por el contrario, esta ley se ajusta perfectamente en los casos en los cuales el fluido base es agua o aceite, no ocurre lo mismo en el caso de líquidos iónicos como son las sales inorgánicas.

5.1.3. Influencia de la concentración

Gracias a las investigaciones llevadas a cabo por diversos autores en el desarrollo de nuevos materiales para el almacenamiento térmico y a las comprobaciones previas de la inaplicación de la ley de mezclas en el caso particular de sales inorgánicas, se observa la mejora de ciertas propiedades térmicas de dichas sales mediante adición de nanopartículas. Por ello, y con el fin, de optimizar esta nueva mezcla se decide investigar la influencia de la concentración de nanopartículas.

En la Figura 5.3 se observa la evolución con la temperatura de las mezclas ensayadas, siguiendo el ciclo de temperatura que se expone en el Apartado 4.1.

T(°C)	Calor específico ($J g^{-1} K^{-1}$)				
	Sal solar	0.5 % SiO_2	1 % SiO_2	1.5 % SiO_2	2 % SiO_2
256	1.4903	1.5223	1.8087	1.5218	1.5290
263	1.4896	1.5197	1.8110	1.5210	1.5261
270	1.4892	1.5201	1.8138	1.5222	1.5250
277	1.4836	1.5195	1.8167	1.5208	1.5213
284	1.4844	1.5191	1.8201	1.5198	1.5179
291	1.4822	1.5199	1.8232	1.5185	1.5177
298	1.4798	1.5204	1.8270	1.5210	1.5177
305	1.4786	1.5231	1.8321	1.5271	1.5194
312	1.4777	1.5284	1.8388	1.5294	1.5233
319	1.4754	1.5311	1.8443	1.5259	1.5267
326	1.4752	1.5316	1.8495	1.5198	1.5317
333	1.4760	1.5315	1.8536	1.5208	1.5351
340	1.4767	1.5337	1.8585	1.5207	1.5398
347	1.4772	1.5355	1.8635	1.5190	1.5439
354	1.4780	1.5364	1.8686	1.5169	1.5490
361	1.4775	1.5376	1.8735	1.5192	1.5547
368	1.4778	1.5401	1.8796	1.5173	1.5588
375	1.4769	1.5409	1.8844	1.5166	1.5635
382	1.4762	1.5421	1.8903	1.5124	1.5680
389	1.4765	1.5420	1.8955	1.5081	1.5726
396	1.4767	1.5424	1.8995	1.5008	1.5759
403	1.4768	1.5419	1.9034	1.4981	1.5807
410	1.4758	1.5442	1.9084	1.4954	1.5855
417	1.4712	1.5468	1.9128	1.4927	1.5889

Tabla 5.2: Curvas medias de calor específico de las mezclas estudiadas.

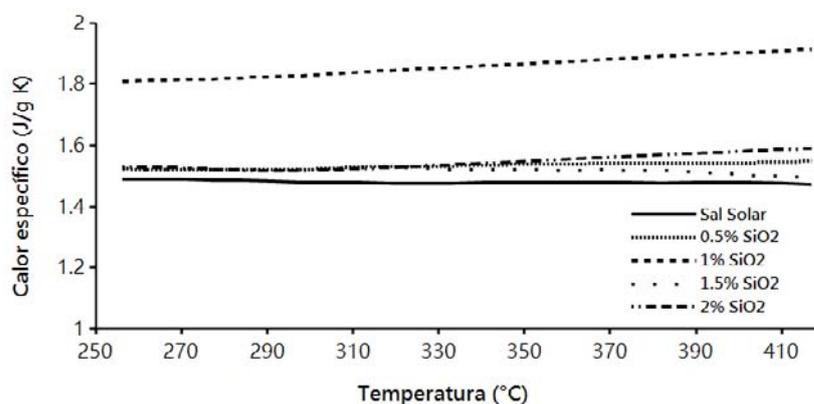


Figura 5.3: Evolución del calor específico con la temperatura para distintas concentraciones de nanopartículas.

Calor específico medio

Los datos que se muestran en la Tabla 5.2, corresponden a las curvas de calor específico medio de cada mezcla de Sal Solar con nanopartículas. Tanto en la Tabla 5.3 como en la Figura 5.4 se muestran los valores de calor específico medio obtenidos, su desviación típica y su aumento en tanto por ciento respecto a la Sal Solar. Debido a la gran variabilidad de este ensayo, han sido ensayadas 6 muestras de cada una de estas mezclas.

Aumento del calor específico

El mayor aumento de calor específico se observa con claridad en la Figura 5.5, donde se representan datos de la Tabla 5.3. Cuando la Sal Solar se dopa con un 1 % de SiO_2 , se produce un aumento del 25 % de su poder calorífico, pasando de un valor medio de $1.48 J g^{-1} K^{-1}$ a $1.85 J g^{-1} K^{-1}$.

Muestra	Sal Solar	0.5% SiO_2	1.0% SiO_2	1.5% SiO_2	2.0% SiO_2
1	1.40	1.53	1.85	1.61	1.64
2	1.57	1.55	1.95	1.55	1.65
3	1.39	1.52	1.85	1.46	1.34
4	1.46	1.62	1.78	1.38	1.54
5	1.58	1.43	1.82	1.53	1.49
Media	1.48	1.53	1.85	1.51	1.53
Desv.	0.09	0.07	0.06	0.09	0.12
Aumento	-	+3.4	+25.0	+2.0	+3.7

Tabla 5.3: Valores de calor específico, su dispersión y su aumento.

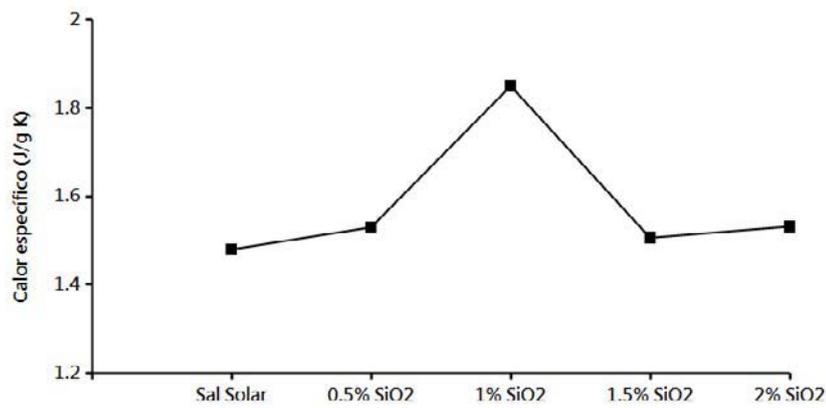


Figura 5.4: Valores medios de calor específico.

La desviación típica, también se aprecia en la Tabla 5.3. Aunque en la mayoría de los casos supera $0.08 J g^{-1} K^{-1}$, cabe destacar que el caso que muestra mayor aumento tiene una desviación típica de $0.06 J g^{-1} K^{-1}$. Lo cual hace de esta mezcla una alternativa estable y optimizada de la tradicional Sal Solar.

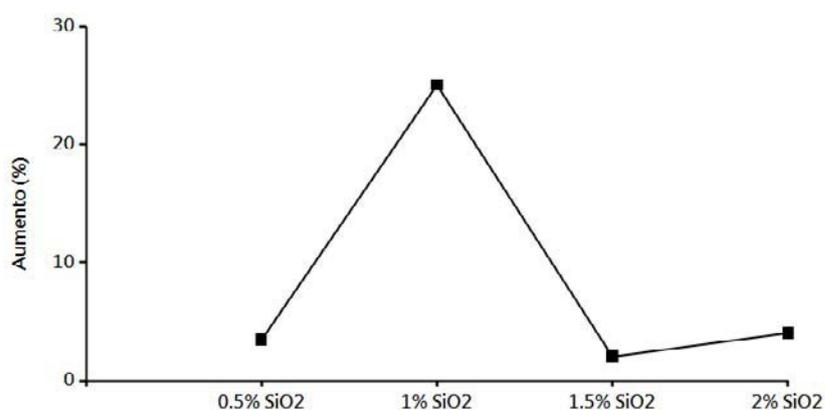


Figura 5.5: Aumento del calor específico con la concentración de nanopartículas.

5.2. Estabilidad térmica

Se ha demostrado con los datos expuestos en el apartado anterior que el aumento de calor específico es estable y que el proceso de preparación de las muestras es repetitivo. No obstante, una de las propiedades de la mezcla de nitratos utilizada, que hace de ella una buena elección como fluido de almacenamiento, es la estabilidad térmica y la elevada temperatura de descomposición.

La aplicación de la Sal Solar dopada con nanopartículas se

Temperatura ($^{\circ}C$)	Sal Solar		Sal Solar con 1% SiO_2	
560	0.08 %	0.12 %	0.08 %	0.28 %
700	6.1 %	7.5 %	5.2 %	7.0 %

Tabla 5.4: Pérdida de masa de Sal Solar y Sal Solar dopada con sílice.

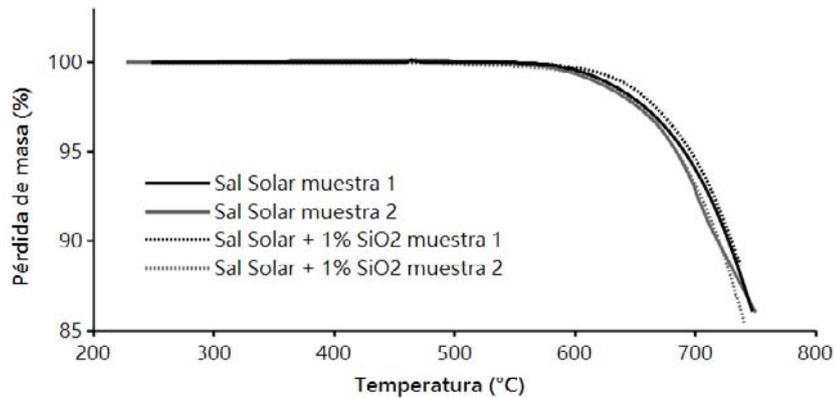


Figura 5.6: Descomposición de la Sal solar sin y con adición de nanopartículas.

vería dañada si la adición de nanopartículas redujera la estabilidad térmica del fluido base.

Análisis termogravimétrico

Ensayos de estabilidad a alta temperatura se realizan mediante medidas de TGA. En la Figura 5.6 se puede observar la pérdida de masa de una muestra de Sal Solar pura y otra de Sal Solar dopada con 1% de nanopartículas de sílice.

La descomposición de la Sal solar dopada con nanopartículas

Ciclo	Calor específico ($Jg^{-1}K^{-1}$)
1	1.78
2	1.77
3	1.72
4	1.74
5	1.74
6	1.78
7	1.74
8	1.77

Tabla 5.5: Valores de calor específico en varios ciclos térmicos.

es prácticamente idéntica a la de la Sal solar original. Ambas tienen una pérdida de masa máxima por debajo de 0.3% para 560 °C e inferior al 8% para 700 °C. Muestran, por tanto, una elevada estabilidad a altas temperaturas.

Aunque el análisis termogravimétrico nos aporta importante información sobre la estabilidad térmica, las temperaturas de trabajo del material se encuentran muy por debajo. Por ello, es importante comprobar si el aumento del calor específico se mantiene después de someter la muestra a varios ciclos térmicos dentro de las temperaturas de trabajo habituales.

Comportamiento bajo ciclos térmicos

La estabilidad de la Sal Solar con nanopartículas de sílice (1%) ha sido probada, al someter dicha muestra a 8 ciclos de calentamiento y enfriamiento desde 160 °C hasta 420 °C. La Figura 5.7 muestra el valor de calor específico obtenido en este ensayo. Es posible observar que los datos se encuentran alrededor de un valor medio de $1,71 J g^{-1} K^{-1}$, sin mostrar ninguna tendencia. Los resultados presentan un error de tan sólo $\pm 3.5\%$, el cual se encuentra por debajo de la precisión del equipo empleado.

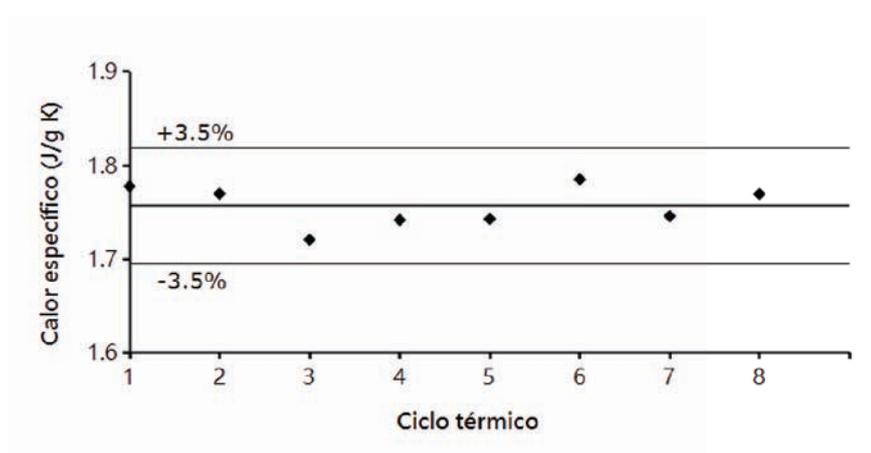


Figura 5.7: Calor específico tras varios ciclos térmicos.

Queda demostrada la estabilidad del nanofluido frente a ciclos térmicos, situados alrededor de la temperatura de trabajo de un HTF habitual.

Se concluye que la adición de nanopartículas no influye sobre la estabilidad característica de la mezcla de nitratos alcalinos empleada para la elaboración de este nuevo material de almacenamiento térmico.

5.3. Microscopía electrónica de barrido

Algunos de los artículos de investigación [16], que estudian esta inexplicable mejora de las propiedades térmicas de las sales, relacionan este aumento con la superficie específica de los cúmulos de nanopartículas que se forman. En concreto relacionan el mayor aumento de calor específico con la mayor área de nanopartículas disponible.

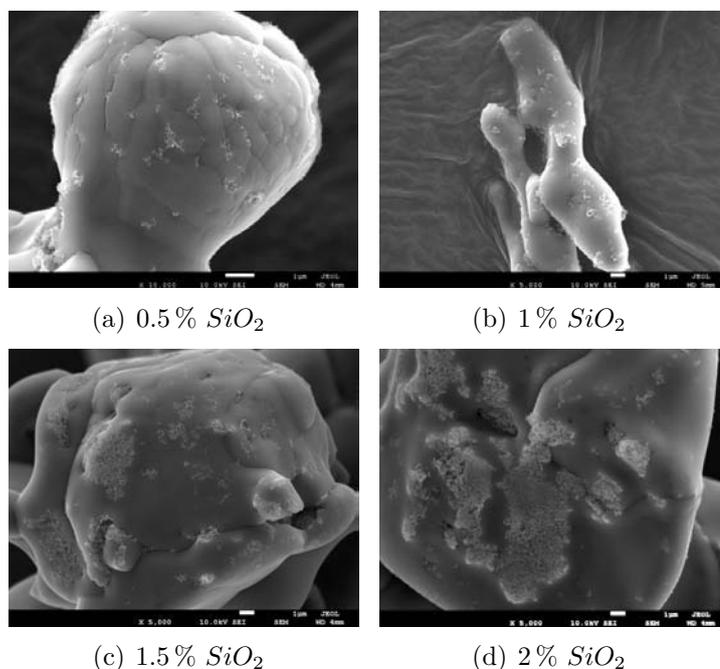


Figura 5.8: Imágenes de microscopio de Sal solar con distintas concentraciones de nanopartículas.

A fin de visualizar la superficie de los cúmulos de las muestras preparadas se han observado con el microscopio electrónico de barrido. Las condiciones de operación para la óptima observación de las muestras se especifican en el apartado 4.3.

Se puede observar en la Figura 5.8 algunas imágenes de microscopía electrónica de barrido. En la Figura 5.8(a) se muestra una imagen de la mezcla de nitratos utilizada con un 0.5 % SiO_2 , ésta no muestra grandes diferencias visuales con la muestra dopada con un 1 % de nanopartículas de sílice. No obstante, sí que se observa, comparando las Figuras 5.8(b), 5.8(c) y 5.8(d), que las que contienen más porcentaje de nanopartículas presentan

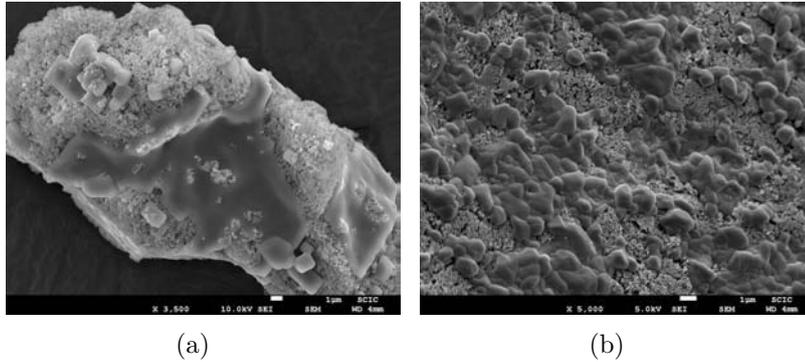


Figura 5.9: Imágenes con 3% de nanopartículas.

mayor aglomeración y son aquellas que consiguen menor incremento del calor específico.

En las imágenes de la Figura 5.9 se puede comprobar como las nanopartículas se aglomeran formando enormes cúmulos. En este caso concreto, se trata de una muestra de Sal solar con un 3% SiO_2 . Esta aglomeración da indicios de que las muestras con tanto porcentaje de nanopartículas no incrementarán el calor específico.

5.4. Dispersión de nanopartículas

Varias teorías propuestas sobre el aumento del calor específico apuntan a la dispersión de las nanopartículas o a su superficie disponible como principal responsable. Para comprobar si esta teoría se ajusta al comportamiento de la mezcla Sal solar-nanopartículas de sílice, se debe examinar como se encuentran las nanopartículas cuando la mezcla está en estado líquido.

Desgraciadamente, no es posible observar o medir el estado de aglomeración de las partículas en las condiciones reales, de-

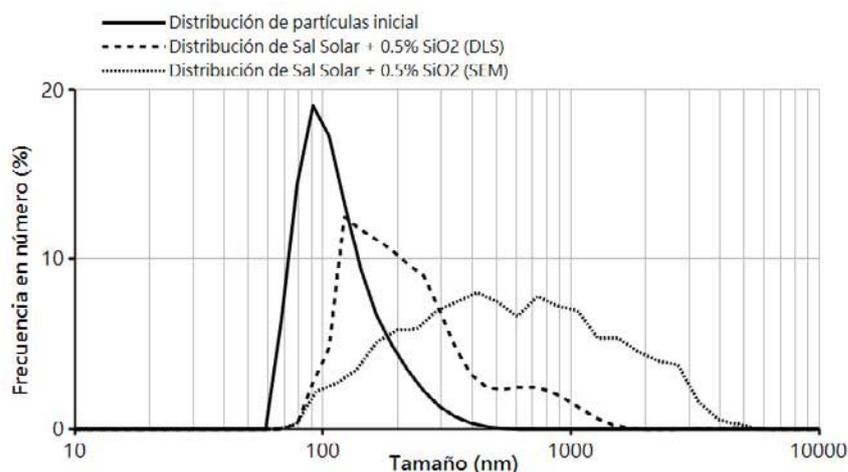


Figura 5.10: Distribuciones de partículas por ambos métodos.

bido a la elevada temperatura de operación. Por ello, tan sólo simplificaciones experimentales se pueden llevar a cabo.

No obstante, el estudio de la distribución de nanopartículas en la mezcla se ha llevado a cabo en estado de agregación sólido y en suspensión por dos métodos distintos:

- El primer método, propuesto por Ho & Pan [16], se basa en el procesado de imágenes obtenidas por microscopía. Se capturan numerosas imágenes de las distintas muestras de la mezcla en sólido, a partir de las cuales se identifican nanopartículas y cúmulos de éstas empleando técnicas de procesamiento de imágenes.

En el caso de los cúmulos de las nanopartículas, se ajusta su forma a una esfera, simplificando los cálculos de su superficie.

El principal inconveniente de este método es que la distribución de partículas puede ser distinta en estado sólido y

en fundido. Además, el método favorece la identificación de cúmulos grandes ya que es más sencilla su observación. La distribución en sólido se extrae del cálculo de la superficie de alrededor de 500 cúmulos por muestra. Es un proceso lento y con un gran error debido a que la identificación se realiza una por una.

- La segunda evaluación se basa en la técnica DLS. La difracción dinámica de luz no se puede emplear para medir el tamaño de los cúmulos de nanopartículas en la sal fundida debido a las limitaciones de temperatura. La caracterización de las muestras se realiza disolviendo una pequeña cantidad de la mezcla en agua ultrapura y midiendo el tamaño de los cúmulos en suspensión con el equipo Zetasizer Nano ZS.

El principal inconveniente de este método es, al igual que en el anterior, la diferencia de estado de aglomeración entre la sal en suspensión y la sal fundida como matriz. No obstante, las medidas son rápidas y la cantidad de muestras caracterizadas y partículas medidas es mucho mayor que en el caso anterior.

En la Figura 5.10 se pueden observar las dispersiones obtenidas con cada una de estas técnicas al ensayar una muestra de Sal Solar con 0.5 % de sílice. La distribución obtenida con SEM se desplaza a valores más altos de diámetro de cúmulo medio, como consecuencia del procesado de imágenes. Ambas distribuciones se comparan con la de la suspensión de nanopartículas original.

Distribuciones

$$DLN = \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-\frac{(Ln(x)-\mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (5.3)$$

Tanto la distribución obtenido con el equipo Zetasizer Nano ZS, como la que se extrae del procesado de las imágenes de SEM se ajustan a la función logarítmico-normal.

Los diámetros medios obtenidos en las distribuciones de tamaño de partícula de cada una de las muestras, tanto con el método en suspensión (usando el equipo Zetasizer Nano ZS) como con el método en sólido (por microscopía) se resumen en la Tabla 5.6 y se muestran en la Figura 5.11.

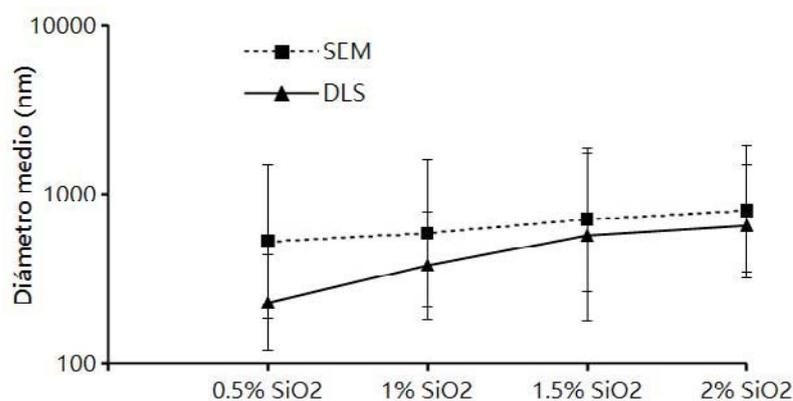


Figura 5.11: Diámetro medio de distintas concentraciones de nanopartículas.

Se puede apreciar una diferencia entre las muestras medidas en suspensión y las que se han medido a partir de imágenes obtenido en sólido. Las dispersiones ensayadas en suspensión presentar menores diámetros medios. No obstante, ambas mantienen la tendencia. Existen cúmulos de nanopartícula más grandes cuanto mayor es la concentración de éstas. Esto ya se ha observado en las imágenes de la Figura 5.8.

	Diámetro medio (nm)	
	SEM	DLS
0.5 % SiO ₂	525.91	230.65
1 % SiO ₂	588.19	379.66
1.5 % SiO ₂	709.32	569.92
2 % SiO ₂	689.21	533.98

Tabla 5.6: Diámetro medio de mezclas con distintas concentraciones de sílice.

Superficie específica disponible

La área superficial de nanopartícula disponible se calcula a partir de la distribución de tamaño de partículas y utilizando la Ecuación 5.4. Las unidades de la superficie calculada por dicha ecuación son m^2/g de sal.

$$S_p = \sum^N N_i A_i \quad (5.4)$$

Donde w_i es la fracción másica de nanopartículas en la muestra, N_i es la probabilidad del cúmulo i y A_i es la superficie por gramo de nanopartícula con el diámetro correspondiente al cúmulo i .

En la Tabla 5.7 se muestra la dependencia del incremento de capacidad de almacenamiento con el área de nanopartículas disponible. Esta dependencia se observa con claridad en la Figura 5.12, donde se muestran los valores obtenidos utilizando cualquiera de los dos métodos expuestos. Pequeños valores de superficie específica corresponden con bajos contenidos de nanopartículas o altos contenidos con elevada aglomeración.

Cuando existen pocas interacciones entre los iones de sal y la superficie de las nanopartículas es difícil conseguir aumento en el calor específico. Se puede establecer un mínimo de S_p sobre el

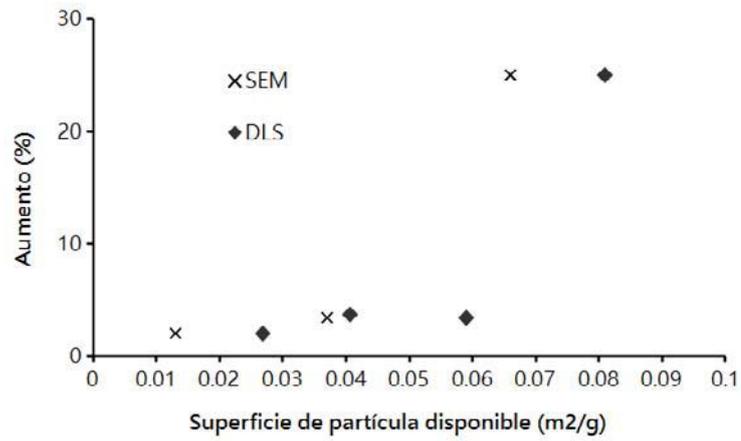


Figura 5.12: Superficie de nanopartículas disponible.

cual el aumento de C_p es considerable. Estos resultados prueban que el mecanismo envuelto en el proceso se basa en un fenómeno superficial.

Aumento (%)	Superficie específica (m^2/g)	
	DLS	SEM
2	0.027	0.013
3.4	0.059	0.037
3.7	0.041	-
25	0.081	0.066

Tabla 5.7: Superficie específica de las partículas.

CAPÍTULO 6

Conclusiones

A partir del proyecto realizado se obtienen varias conclusiones entre ellas se encuentra la más importante, dopar con nanopartículas de sílice la mezcla de nitratos (Sal Solar) mejora la densidad de almacenamiento térmico de dicha sal. Ésta ya se utiliza como material de almacenamiento térmico, por lo que adaptar la nueva mezcla con nanopartículas no supone grandes cambios en las instalaciones de las centrales que ya están en funcionamiento.

Aunque el método empleado durante la realización del presente proyecto para la elaboración de esta mezcla, no produce grandes cantidades. No obstante, dopar las sales de nitratos con nanopartículas en su proceso de fabricación habitual es factible.

El proceso que se ha empleado consta de un secado rápido que favorece una buena dispersión de las nanopartículas. Estos tiempos de secado se podrían mantener haciendo procesos de fabricaciones, como atomizar.

Otro de los factores fundamentales para la optimización de la

mezcla es el estudio del mecanismo por el cual aumenta el calor específico. Ya que se ha demostrado que la ley de mezclas no es aplicable en este tipo de mezclas, es importante estudiar ecuaciones que se ajusten a los valores experimentales. Los mecanismos que actúan sobre la mejora son desconocidos, sin embargo es conocido que tienen relación con el área disponible de las nanopartículas, como se ha mostrado en las imágenes de microscopía y en la Figura 5.12.

De los ensayos realizados con el calorímetro diferencial de barrido no sólo se ha demostrado la inexactitud de la ley de mezclas en determinados casos, sino también se ha realizado un barrido de concentraciones. La concentración de nanopartículas que produce el mayor incremento en el calor específico de la Sal Solar es 1 %. Con este porcentaje de sílice se consigue aumentar un 25 %, desde 1.48 a 1.85 $J g^{-1} K^{-1}$.

Es importante destacar que la adición de nanopartículas no crea estragos en la buena estabilidad térmica de la ya conocida mezcla Sal Solar. Este hecho se ha demostrado con la realización de un análisis termogravimétrico.

Una parte importante de las conclusiones obtenidas se exponen en el artículo recientemente enviado [23]. Todas éstas se pueden resumir en los siguientes puntos:

- Establecer la mezcla Sal Solar - nanopartículas como nuevo material de almacenamiento térmico no implica grandes cambios en el proceso de elaboración.
- Estudiar el mecanismo y los factores que influyen en la mejora es esencial para el desarrollo y optimización de la mezcla. Esto deja vías de investigación abiertas.
- Una adición de tan sólo el 1 % de nanopartículas de sílice, aumenta el calor específico de la Sal Solar en un 25 %.

- Dicho aumento del calor específico se encuentra relacionado con la superficie disponible de las nanopartículas.
- La estabilidad de la mezcla no se ve afectada por la adición de nanopartículas.

Investigaciones futuras

El estudio de los nanofluidos en almacenamiento térmico es reciente, por ello, existen todavía muchas propiedades que se deben estudiar antes de utilizarlo a escala industrial.

La investigación sobre la optimización de la Sal Solar como material de almacenamiento sigue en curso, uno de los factores que se deben evaluar es la corrosión. La adición de nanopartículas podría aumentar el poder oxidante de la sal, lo cual limitaría su uso en las instalaciones preparadas.

Durante la experimentación se han realizado pequeños estudios del calor latente de dicha sal, sin obtener grandes cambios. No obstante, estos análisis no han sido detenidos por ello es una vía abierta de investigación.

Sería interesante conocer la vida útil del material, es decir, el número de ciclos térmicos que es capaz de soportar manteniendo las propiedades.

Bibliografía

- [1] Antoni Gil, Marc Medrano, Ingrid Martorell, Ana Lázaro, Pablo Dolado, Belén Zalba, and Luisa F. Cabeza. State of the art on high temperature thermal energy storage for power generation. part 1 concepts, materials and modellization. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(1):31–55, 2010.
- [2] SUS Choi. Enhancing thermal conductivity of fluids with nanoparticles. In *Enhancing Thermal Conductivity of Fluids with Nanoparticles*. Cairo: Hindawi Publishing Corporation, New York, 1995.
- [3] Rosa Mondragón, Raúl Martínez-Cuenca, Leonor Hernández, Patricia Andreu-Cabedo, Luis Cabedo, and J. Enrique Juliá. Nanotechnology and nanomaterials for thermal energy storage. In *Handbook of clean energy systems*. Wiley, 2014.

- [4] C.a. Nieto de Castro, S.M.S. Murshed, M.J.V. Lourenço, F.J.V. Santos, M.L.M. Lopes, and J.M.P. França. Enhanced thermal conductivity and specific heat capacity of carbon nanotubes ionanofluids. *International Journal of Thermal Sciences*, 62:34–39, December 2012.
- [5] Donghyun Shin and Debjyoti Banerjee. Experimental investigation of molten salt nanofluid for solar thermal energy application. *8th Thermal Engineering Joint Conference AJ-TEC*, 2011.
- [6] Donghyun Shin and Debjyoti Banerjee. Enhancement of specific heat capacity of high-temperature silica-nanofluids synthesized in alkali chloride salt eutectics for solar thermal-energy storage applications. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 54(5-6):1064–1070, February 2011.
- [7] Di Wu and Liu Shi. Effects of multi-walled carbon nanotubes on enhancing the thermodynamics characteristic of alkali nitrate and chlorate salt for concentrator solar plants. *Advanced Materials Research*, 805-806:63–69, 2013.
- [8] Donghyun Shin and Debjyoti Banerjee. Specific heat of nanofluids synthesized by dispersing alumina nanoparticles in alkali salt eutectic. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 74:210–214, July 2014.
- [9] Donghyun Shin and Debjyoti Banerjee. Enhanced Specific Heat of Silica Nanofluid. *Journal of Heat Transfer*, 133(2):024501, 2011.
- [10] Hani Tiznobaik and Donghyun Shin. Enhanced specific heat capacity of high-temperature molten salt-based nanofluids. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 57(2):542–548, February 2013.

-
- [11] Donghyun Shin and Debjyoti Banerjee. Enhanced Specific Heat Capacity of Nanomaterials Synthesized by Dispersing Silica Nanoparticles in Eutectic Mixtures. *Journal of Heat Transfer*, 135(3):032801, February 2013.
- [12] Hani Tiznobaik and Donghyun Shin. Experimental validation of enhanced heat capacity of ionic liquid-based nanomaterial. *Applied Physics Letters*, 102(17):173906, 2013.
- [13] Bharath Dudda and Donghyun Shin. Effect of nanoparticle dispersion on specific heat capacity of a binary nitrate salt eutectic for concentrated solar power applications. *International Journal of Thermal Sciences*, 69:37–42, July 2013.
- [14] Rosa Mondragón, Patricia Andreu-Cabedo, Leonor Hernandez, Luis Cabedo, Raúl Martínez-Cuenca, Salvador Torro, and J. Enrique Juliá. Increment of specific heat of Solar Salt with SiO₂ and Al₂O₃ nanoparticles. *Eurotherm Seminar 99. Advances in Thermal Energy Storage*, 2014.
- [15] Manila Chieruzzi, Gian F Cerritelli, Adio Miliozzi, and José M Kenny. Effect of nanoparticles on heat capacity of nanofluids based on molten salts as PCM for thermal energy storage. *Nanoscale research letters*, 8(1):448, January 2013.
- [16] Ming Xi Ho and Chin Pan. Optimal concentration of alumina nanoparticles in molten Hitec salt to maximize its specific heat capacity. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 70:174–184, March 2014.
- [17] Di Wu and Liu Shi. Enhancement of thermodynamics property of gold-nanofluids synthesized in thermal storage alkali chlorate salt for concentration solar plants. *Advanced Materials Research*, 827:176–180, 2014.

- [18] Byeongnam Jo and Debjyoti Banerjee. Viscosity measurements of multi-walled carbon nanotubes-based high temperature nanofluids. *Materials Letters*, 122:212–215, May 2014.
- [19] Nicholas J. Bridges, Ann E. Visser, and Elise B. Fox. Potential of Nanoparticle-Enhanced Ionic Liquids (NEILs) as Advanced Heat-Transfer Fluids. *Energy & Fuels*, 25(10):4862–4864, October 2011.
- [20] Byeongnam Jo and Debjyoti Banerjee. Enhanced specific heat capacity of molten salt-based nanomaterials: Effects of nanoparticle dispersion and solvent material. *Acta Materialia*, 75:80–91, August 2014.
- [21] Shi Liu, Di Wu, Jing Liu, Yue Nian, and Pengguang Qiu. Development of a novel molten-salt filled with nanoparticles for concentration solar plants. *2nd IET Renewable Power Generation Conference (RPG 2013)*, (3):5.03–5.03, 2013.
- [22] Ming-Chang Lu and Chien-Hsun Huang. Specific heat capacity of molten salt-based alumina nanofluid. *Nanoscale research letters*, 8(1):292, January 2013.
- [23] Patricia Andreu-Cabedo, Rosa Mondragón, Leonor Hernández, Raúl Martínez-Cuenca, Luis Cabedo, and J. Enrique Juliá. Increment of specific heat capacity of Solar Salt with SiO₂ nanoparticles. *Nanoscale Research Letters (submitted)*, 2014.

Glosario

A_i Superficie por gramo de nanopartícula con el diámetro correspondiente al cúmulo i .

C_p Calor específico (J/g K)

f Fluido base

Q Calor (J)

L Calor latente (J/g)

m Masa (g)

n_A número de moles de la sustancia A (moles)

N_i Probabilidad del cúmulo i

n_p Nanopartículas

S_p superficie específica (m^2/g)

ΔH_r Entalpía de reacción (J/mol)

T Temperatura ($^{\circ}C$)

ΔT Incremento de la temperatura ($^{\circ}C$ o K)

Fracción volumétrica de nanopartículas

Densidad (kg/m^3)

Media aritmética de la distribución

Desviación típica de la distribución

Fracción másica de nanopartículas

Siglas

CSP Concentrated solar plant
DLN Distribución logarítmiconormal
DSC Diferencial scanning calorimetry
HTF Heat transfer fluid
LDM Laser dopler micro-electrophoresis
PC Plato caliente
SEM Scanning electron microscopy
SLS Static light scattering
TES Thermal energy storage
TGA Thermogravimetric analysis
US Ultrasonidos