



UNIVERSITAT_{DE}
BARCELONA

Efecto de las nanopartículas
en sales fundidas para
aplicaciones en energía
solar. Simulaciones de DM y
estudio experimental.

Autor: ADELA SVOBODOVA SEDLACKOVA

Tutor: ANA INÉS FERNANDEZ RENNA i

PABLO GAMALLO BELMONTE

Curs acadèmic: 2016-2017

Màster en Energies
Renovables i
Sostenibilitat Energètica

Dos Campus d'Excel·lència Internacional:



***Si supiera qué es lo que estoy haciendo, no lo
llamaría investigación, ¿verdad?***

(Albert Einstein)

Nunca hay que olvidarse que quien te dedica su tiempo, tanto sea para ayudarte, para darte ánimos o un simple ¿qué tal?

Por ello quiero dar las gracias a mis tutores Inés Fernández y Pablo Gamallo, por su ayuda pero sobre todo por su trato tan cercano y recibirte siempre con una sonrisa. A Camila Barreneche por toda su ayuda, su “*coaching*” y siempre transmitirme motivación, y finalmente a Gerard A. Benito por su ayuda y paciencia. Y sin olvidarme de Xavier Alcobé por su comprensión y ayuda.



0101011
iqtc
011110

Institut de Química Teòrica
i Computacional
UNIVERSITAT DE BARCELONA



**UNIVERSITAT DE
BARCELONA**

Índice

CAPÍTULO 1: Introducción	1
1.1. Almacenamiento térmico	2
1.1.1. Almacenamiento térmico en centrales solares de concentración (CSP)	3
1.1.2 Nanofluidos y mejora de propiedades térmicas : Estado del Arte	4
CAPÍTULO 2: OBJETIVOS Y ESTRUCTURA DEL TRABAJO	5
2.1. Objetivos	5
2.2. Estructura del trabajo	5
CAPÍTULO 3: FUNDAMENTOS TEÓRICOS	6
3.1. Modelos teóricos	6
3.2. Dinámica Molecular, MD	7
CAPÍTULO 4: PROCEDIMIENTO	8
4.1. Detalles de la simulación	8
4.1.1. Métodos de simulación	8
4.1.2. Sistema de NaNO₃	10
4.1.3. Nanopartículas de SiO₂	11
4.1.4. Cálculo de la capacidad calorífica	11
4.2. Procedimiento experimental	12
4.2.1. Configuración experimental	12
4.2.2. Métodos de caracterización	13
CAPÍTULO 5: INFLUENCIA DE LAS NANOPARTÍCULAS	14
5.1. Resultados Simulación	14
5.1.1. Sistema de sales de Nitrato Sódico	14
5.1.2. Nanofluidos	19
5.2. Resultados experimentales	23
5.2.1. Efecto de la concentración	24

5.3. Comparación simulación /experimento	29
CAPÍTULO 6: CONCLUSIONES	30
REFERENCIAS	31
ABSTRACT	35
RESUMEN	37
ANEXOS	39
ANEXO 1: Código del programa de simulación	40
ANEXO 2: Archivo de datos del sistema NaNO ₃	45
ANEXO 3: Fichero de nanopartícula	50

CAPÍTULO 1: Introducción

El almacenamiento de energía se ha convertido en un punto clave para la total instauración de las energías renovables (*EERR*) en nuestro sistema energético. Como es bien sabido las *EERR* son una fuente intermitente de energía ya que dependen de factores meteorológicos como son el viento, la nubosidad y la radiación solar. Por tanto, es esencial el desarrollo de sistemas de almacenamiento seguros que permitan una gestión tanto correcta como eficiente de la energía generada. [1] Además, el almacenamiento de energía ayuda en muchos aspectos a la transición hacia un sistema energético seguro, competitivo y con una tecnología de menor intensidad en carbono, ya que por citar algún ejemplo permite asegurar un correcto balance entre demanda y consumo, disminuir la dependencia energética o potenciar las redes inteligentes (*Smart grids*¹).

La energía es un bien imprescindible para la humanidad cuyo consumo ha crecido exponencialmente desde la revolución industrial superándose en la actualidad los 18 TW [2] de consumo anual. Gracias a ella disponemos de vehículos que nos facilitan la movilidad por todo el planeta e incluso más allá de él, tenemos calor en nuestros hogares, podemos cocinar, y un sinfín de avances tecnológicos que han dado lugar a cambios importantes en nuestra forma de vida. Por tanto, la energía es indispensable para nuestra forma de vida y su avance y desarrollo ya que es el pilar de nuestro modelo socio-económico.

A pesar de todo, la generación energética también presenta un lado negativo. Actualmente, no podemos olvidarnos del cambio climático antropogénico², por emisión de gases de efecto invernadero (*GEI*), principalmente las emisiones de CO₂ [3]. Hasta no hace muchos años, no se le daba tanta importancia a los efectos derivados del consumo de combustibles fósiles, pero ante las enormes evidencias de impacto medioambiental que se produce, nos estamos concienciando para mitigarlo mediante el desarrollando de herramientas y/o procesos alternativos.

La herramienta más prometedora que se presenta para mitigar el impacto producido por la generación tradicional de energía y por tanto para luchar contra el cambio climático, la contaminación, el consumo de fuentes no renovables y la dependencia energética a la que están sometidos muchos países, son las *EERR* y consecuentemente los *sistemas de almacenamiento*.

¹ *Redes de distribución eléctrica inteligentes, con sentido bidireccional de la electricidad combinados con tecnologías de información.*

² *Cambio climática antropogénico: el causado por el hombre, diferenciando el cambio climático natural.*

1.1. Almacenamiento térmico

En el exterior de la atmosfera, la radiación solar es de 174,000 TW, muy superior a la demanda anual de energía en el mundo. Por ello las tecnologías de aprovechamiento de energía solar son una de las grandes promesas de las *EERR*.

Existen diferentes tipos de tecnologías solares: fotovoltaica (*PV*³), colectores solares térmicos (*STC*⁴) y los sistemas híbridos (*PV/T*)[4]. Los sistemas *PV* transforman la radiación solar en electricidad mediante el uso de semiconductores, mientras que los sistemas de colectores térmicos transforman la energía solar en energía térmica mediante fluidos. En este estudio nos centraremos en estos últimos.

La energía térmica recogida por los colectores térmicos ha de ser almacenada eficientemente, mediante materiales de almacenamiento térmico (*TES*⁵). [5] Generalmente se distinguen tres tipos de almacenaje directo de energía térmica, *TES*: calor sensible, calor latente, y calor termo-químico, tal y como se puede ver en la **Fig.1**.



Figura 1. Clasificación de las formas de almacenamiento térmico. Adaptado de las Refs. [[4],6].

El almacenamiento en calor sensible se basa en el incremento/descenso de la temperatura de un cierto material para almacenar calor. Este almacenamiento suele ser en forma de vapor o agua caliente. Por el contrario, el almacenamiento latente se asocia a un cambio de fase del material, *PCM* (*phase change material*), aprovechando las entalpías de cambio de fase para el almacenamiento de la energía.

³ *PV*, del Inglés Photovoltaic.

⁴ *SCT*, del Inglés Solar Thermal Colector.

⁵ *TES*: del Inglés Thermo Energy Storage.

El propósito de un *PCM* es someterse a una transición de fase de primer orden sólido/líquido a una temperatura dentro del intervalo útil de funcionamiento del *HTF* (*heat-transfer fluid*). La entalpia de fusión de un *PCM* actúa como un mecanismo de absorción de energía térmica y el *PCM* líquido tiene consecuentemente una capacidad calorífica efectiva superior a la del líquido puro.

Finalmente, el almacenamiento termo-químico se realiza mediante reacciones químicas reversibles (bi-direccionales), donde la energía térmica se almacena en los productos de reacciones endotérmicas y pudiéndose revertir la situación con un proceso exotérmico. [4]

1.1.1. Almacenamiento térmico en centrales solares de concentración (*CSP*)

Las centrales solares de concentración (*CSP*, *Concentrate Solar Power*) emplean comúnmente sales fundidas como material de almacenamiento térmico (*TES*) o *HTF*. En general, las denominadas sales solares son una mezcla eutéctica de nitratos: 40% nitrato de sodio (NaNO_3) y 60% nitrato de potasio (KNO_3) [7] que permiten trabajar a temperaturas alrededor de 550°C , almacenando en sensible. Estos sistemas pueden ser utilizados de forma directa **Fig.2-a** o indirecta, **Fig.2-b**, en el primero el *PCM* se haya en el propio *HTF* mientras que en el segundo caso el *PCM* se encuentra en tanques separados del *HTF*, empleándose intercambiadores de calor entre el *HTF* y el *PCM* [8].

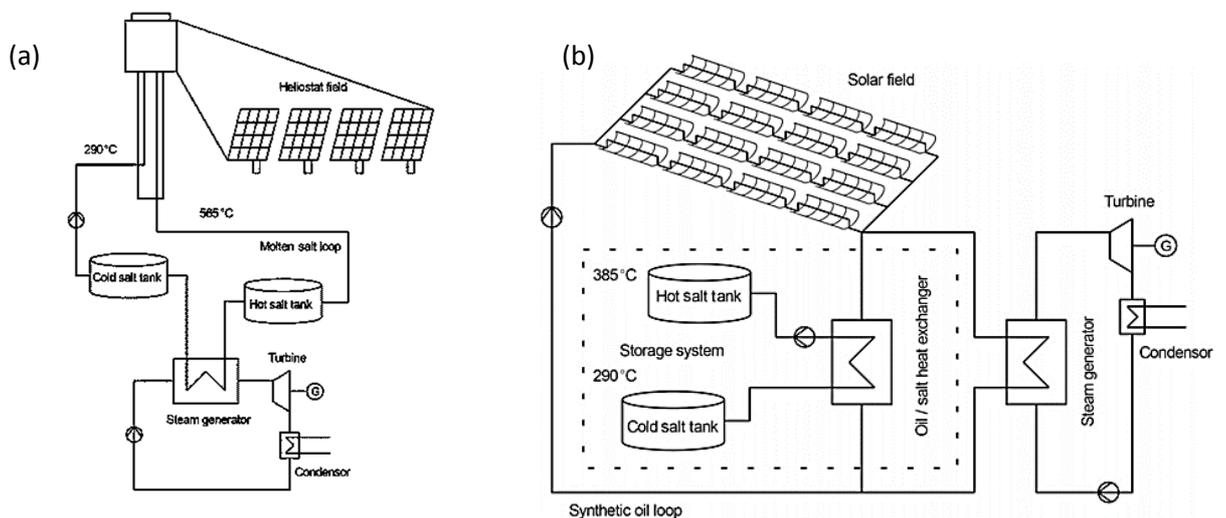


Figura 2. Esquemas simplificados de *CSP*. a) Central solar con colector de torre, almacenamiento directo en sales fundidas empleadas como *HTF*. b) Central solar de colectores cilíndricos parabólicos, sistema de almacenamiento indirecto de sales fundidas. [9]

¿Cómo funcionan en general estas centrales? Este tipo de centrales emplean sistemas de concentración de la radiación solar, como son espejos o lentes. Esta luz concentrada se convierte en calor por medio de los receptores (parabolic trough system, power tower systems o Concentrating dish receivers [10]) transfiriéndose a dispositivos de almacenamiento de energía

térmica a través de los *HTF*. Esta energía térmica impulsa un motor térmico (normalmente una turbina de vapor) conectado a un generador de energía eléctrica que finalmente genera electricidad. [11].

El empleo de sales fundidas como material *TES* presenta una serie de beneficios como es una elevada estabilidad térmica, permitiendo una mayor temperatura de operación de las *CSP*. Esto se puede traducir en un incremento de la eficiencia del ciclo termodinámico (eficiencia de Carnot) de hasta un 50-60%, repercutiendo en una disminución del coste de generación eléctrica [12] [13].

Por otro lado, estos materiales presentan la ventaja de ser abundantes en la naturaleza, además de presentar un bajo impacto medioambiental. No obstante, una de sus desventajas es que presentan unas propiedades termo-físicas[14] relativamente bajas, en especial una C_p inferior en general a 2 J/g°C, además de ser altamente corrosivas y producir efectos de sub-enfriamiento y segregación de fases [4].

Aunque por lo general propiedades como la conductividad térmica y la capacidad calorífica (C_p) son buenas para su aplicación en *CSP*, en los últimos años se están realizando numerosas investigaciones con el fin de incrementar las propiedades termo-físicas de las sales fundidas tal y como se explica en el siguiente apartado.

1.1.2 Nanofluidos y mejora de propiedades térmicas : Estado del Arte

Los materiales *TES* convencionales son de base orgánica como pueden ser la cera de parafina, ácido graso o el aceite vegetal. Estos materiales son térmicamente estables sólo hasta los 400°C como máximo aproximadamente, esto limita la temperatura de funcionamiento del sistema

Así pues la introducción del uso de sales fundidas para almacenar calor, fue un gran avance, mejorando significativamente la eficiencia de los sistemas.

Uno de los retos a los que se está sometiendo la comunidad científica actualmente es en el de la mejora de las propiedades térmicas de las sales.

Estudios recientes revelan un aumento de las propiedades térmicas en las sales solares mediante la introducción de nanopartículas. Un caso particular es el incremento de la capacidad calorífica, (C_p). Este hecho representa un gran impacto para las *CSP* ya que repercute directamente en el descenso del €/KW de la electricidad, puesto que la C_p es una medida directa de la cantidad de energía que es posible de almacenar.

A pesar de haber números estudios que muestran experimentalmente el incremento de la C_p , todavía no existen modelos que lo expliquen, así pues todavía no se ha podido explicar este fenómeno ni los mecanismos involucrados.

CAPÍTULO 2: OBJETIVOS Y ESTRUCTURA DEL TRABAJO

2.1. Objetivos

En este trabajo se desea estudiar y profundizar sobre la variación de las propiedades térmicas en materiales de almacenamiento térmico *TES*, cuando se dopan con nanopartículas.

La capacidad calorífica (C_p) es la propiedad térmica que se desea analizar, ya que es clave para cuantificar la capacidad de almacenamiento térmico. Para ello se pretende realizar un estudio sobre el efecto de la concentración y tamaño de las nanopartículas. En concreto, se estudiarán nanopartículas de Sílice (SiO_2) en sal de Nitrato Sódico, ($NaNO_3$).

El tema se aborda desde la perspectiva teórico/experimental. Así, se llevarán a cabo simulaciones de Dinámica Molecular (*DM*) paralelamente a un estudio experimental, con el fin de obtener una visión tanto microscópica como macroscópica de los fenómenos que tienen lugar en nuestro sistema.

2.2. Estructura del trabajo

Este trabajo se organiza en los capítulos que se describen a continuación:

En el *Capítulo 3* se describen los fundamentos teóricos de los modelos teóricos existentes sobre el incremento de las propiedades térmicas mediante la inclusión de nanopartículas. Además, se añade una descripción de los métodos de simulación, así como una introducción a la dinámica molecular.

En el *Capítulo 4* se detalla el procedimiento llevado a cabo durante este estudio, tanto los detalles de las dinámicas moleculares como el procedimiento experimental y técnicas de caracterización.

En el *Capítulo 5* se aportan los resultados obtenidos mediante *DM* como los obtenidos experimentalmente. Además, se comparan los resultados obtenidos mediante las dos vías.

Finalmente, en el *Capítulo 6* se exponen las principales conclusiones obtenidas.

CAPÍTULO 3: FUNDAMENTOS TEÓRICOS

3.1. Modelos teóricos

En los últimos años numerosos estudios se han llevado a cabo con el fin de incrementar la capacidad calorífica de los *TES/HTF's*, tal como se mencionó anteriormente.

A pesar de haberse producido grandes avances y del desarrollo de numerosas investigaciones sobre el efecto anómalo del incremento de la C_p mediante nanopartículas en solución, sigue siendo todo un reto el determinar un modelo que describa de manera clara y fiable este fenómeno. El principal problema es que este fenómeno no sigue la tradicional regla de las mezclas como cabría esperar. Según esta regla, al tener las nanopartículas una C_p inferior a la C_p del medio en el cual están dispersas, la capacidad calorífica total de la mezcla debería de disminuir y no aumentar como se observa experimentalmente.

Algunos de los modelos que intentan explicar este fenómeno son los que se detallan a continuación. Principalmente, son tres los mecanismos que intervienen en este fenómeno a escala nanométrica y están ilustrados en la **Fig. 3**.

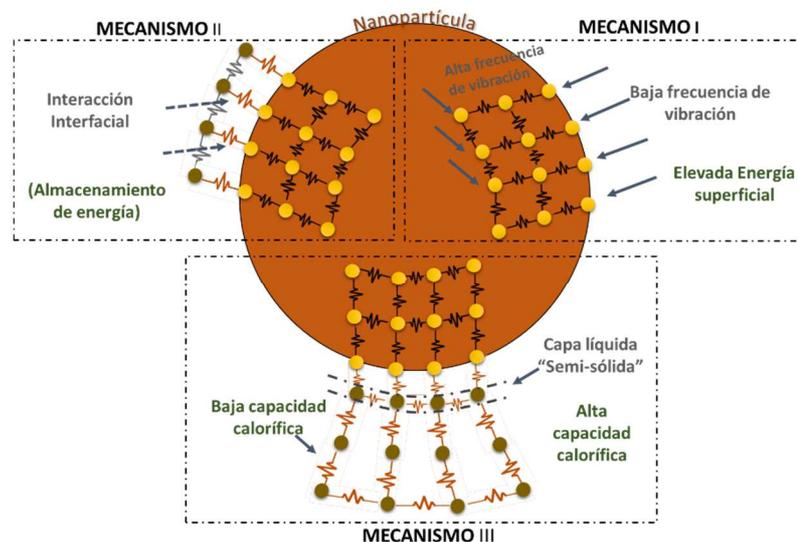


Figura 3. Mecanismos propuestos de incremento de la capacidad calorífica en nanofluidos de sales fundidas. Adaptado de la Ref. [8]

MECANISMO I: Mayor C_p de las nanopartículas que los valores en *bulk*: La literatura reporta que las partículas presentan un incremento en la C_p de hasta un 25% en comparación con los valores en *bulk*. Esto es debido a la gran energía superficial por unidad de masa de la nanopartícula. Wang et al.[15] mediante un modelo teórico sostiene que la capacidad calorífica de las nanopartículas incrementa con el descenso del tamaño de las nanopartículas. Experimentalmente,

se observó que la capacidad calorífica específica de una nanopartícula de Al_2O_3 aumentaba hasta un 25% en comparación con su valor en *bulk*. [16] Por lo tanto, para partículas de tamaño nanométrico, el calor específico debe ser una función del diámetro nominal de las nanopartículas. Los átomos de la superficie de la nanopartícula están menos limitados debido al menor número de enlaces. Por tanto, estos átomos superficiales vibran a una frecuencia natural más baja y a mayores amplitudes resultando en una mayor energía superficial. [17]

MECANISMO II: Energía de interacción Sólido-Fluido: Otros posibles mecanismos dependen de la alta superficie específica de las nanopartículas dentro de las sales fundidas. Una de las propuestas sostiene que la interfase partícula-líquido tiene una resistencia anormalmente alta, planteándose como hipótesis que la gran resistencia interfacial actúa como un mecanismo para el almacenamiento de energía térmica. Esta teoría presenta poco respaldo en la literatura tanto experimentalmente como teóricamente. [17][18]

MECANISMO III: Agrupación de las moléculas líquidas de la superficie para formar una capa semi-sólida: Finalmente, se cree que la presencia de una capa densa semi-sólida de partículas líquidas en la superficie de las nanopartículas contribuye al aumento de la capacidad calorífica del nanofluido, tal como se muestra en mecanismo III de la **Fig. 3**.

El efecto se atribuye a las propiedades térmicas de esta capa líquida adsorbida. No obstante, debido a que la capacidad calorífica de la sal en estado sólido es inferior a la que presenta en estado líquido, hay pocas razones para creer que un estado semi-sólido de la sal pueda poseer una C_p más alta que cualquiera de las fases. [17][19]

Estos tres mecanismos son los que más se reportan en la literatura. A pesar de todo, no se tiene claro que el efecto esté relacionado con alguno de ellos, a un efecto combinado de todos o a otros tipos de mecanismos o fenómenos aún desconocidos.

3.2. Dinámica Molecular, MD

La *DM* es una técnica de simulación por ordenador en la que se permite a los átomos y moléculas interactuar durante un período de tiempo (trayectoria). Las moléculas interactúan siguiendo las leyes de Newton de la mecánica clásica bajo la acción de un campo de fuerzas que puede tener en cuenta las interacciones intermoleculares y las intramoleculares.

La trayectoria del sistema se obtiene mediante integración numérica por alguno de los algoritmos disponibles (verlet, salto de la rana,...).

CAPÍTULO 4: PROCEDIMIENTO

4.1. Detalles de la simulación

En este capítulo se detallan los procedimientos y las técnicas empleadas durante la simulación computacional, así como los detalles de creación del sistema de NaNO_3 y el de las nanopartículas de SiO_2 . También se encuentran en esta sección los procedimientos de cálculo llevados a cabo para la determinación de los valores de la capacidad calorífica.

4.1.1. Métodos de simulación

Técnicas computacionales y detalles de la simulación: Las simulaciones de dinámica molecular se han realizado con el paquete de acceso libre LAMMPS⁶. A grandes rasgos, una dinámica molecular no es nada más que seguir las trayectorias clásicas que siguen un conjunto de partículas que interactúan mediante potenciales adecuados. En la trayectoria que siguen las partículas se distinguen dos etapas: fase de equilibrado y fase de producción.

La fase de equilibrado se denomina así ya que es el tiempo necesario para que el colectivo de partículas que forman nuestro sistema alcance la temperatura y la presión a las cuales se quiere llevar a cabo el estudio. Una vez alcanzado el equilibrio térmico y mecánico nuestro sistema estará en el estado adecuado para iniciar la etapa de producción. La etapa de producción será la etapa en la que podamos obtener propiedades del sistema fiables y en condiciones de equilibrio.

En la fase de equilibrado se lleva al sistema a una temperatura y a una presión determinadas. Esto se consigue mediante tres procesos consecutivos. En una primera etapa se minimiza el sistema (estructuralmente) bajo un colectivo microcanónico (sistema aislado) durante 5×10^4 pasos de integración. Posteriormente, se equilibra la temperatura bajo un colectivo canónico (NVT, sistema cerrado) durante 1×10^5 pasos de integración y en la última fase se equilibra la presión bajo un colectivo isotérmico-isobárico (NPT, sistema cerrado) durante 1×10^5 pasos de integración. Para conseguir equilibrar la temperatura y la presión se emplea un termostato y un barostato, respectivamente.

⁶ Classical molecular dynamics code, and an acronym of Large-scale Atomic/molecular Massively Parallel Simulator. Distributed by Sandia National Laboratories, a US Department of Energy laboratory. < <http://lammps.sandia.gov/> >

Finalmente, la fase de producción se lleva a cabo a temperatura y presión constantes bajo el mismo colectivo isotérmico-isobárico (NPT) durante 1×10^5 pasos de integración.

En todas las simulaciones el paso de integración corresponde a 1 fs y la distancia de cutoff de 11 Å con correcciones de largo alcance aplicadas al potencial de Buckingham. El input utilizado para llevar a cabo las simulaciones está disponible en el **Anexo 1**.

Campos de fuerzas: Existen diferentes parámetros y modelos de campo de fuerzas publicados para nitratos alcalinos. *Jayaraman et al.* [20], analiza diferentes modelos con el objetivo de encontrar uno que no exceda del 5% de error respecto los datos experimentales de densidad y estructura cristalina. El modelo que mejor reproduce estos parámetros y que se ha utilizado en este trabajo se detalla a continuación.

Se emplea un potencial tipo Buckingham⁷ que toma la siguiente forma:

$$v = Ae^{-r/\rho} - \frac{C}{r^6} \quad r < r_c \quad eq.1$$

r : separación

r_c : distancia de cutoff

ρ , A, C: parámetros intermoleculares

propuesta por Richard Buckingham y que describe la energía de repulsión de Pauli y la energía de van der Waals para la interacción de dos átomos que no están directamente enlazados en función de la distancia interatómica.

Los parámetros intermoleculares se obtienen de un campo de fuerzas rígido para el nitrato de sodio desarrollado por *Ribeiro, Mauro et al.* [21]. Además, a este potencial se le añaden términos harmónicos, para pasar de un sistema rígido a uno flexible, reproduciendo los movimientos de tensión, de flexión y de torsión del anión nitrato. Estos parámetros han sido recogidos de *Keith E. Gutowski et al.* [22].

Para las nanopartículas de óxido de silicio los parámetros del potencial de Buckingham han sido extraídos de las Refs. [23][24]. En este caso la nanopartícula se deja como un modelo rígido ya que el tiempo de simulación es mucho menor y a que las pruebas realizadas con un modelo flexible han dado lugar a resultados similares.

⁷ El potencial de Buckingham es una fórmula propuesta por Richard Buckingham que describe la energía de repulsión de Pauli y energía de van der Waals $\Phi_{12}(r)$ para la interacción de dos átomos que no están directamente enlazados como función de la distancia interatómica r .

Todos los parámetros utilizados en la simulación del sistema de NaNO_3 y SiO_2 , se recogen en la siguiente tabla, **Tabla 1**:

Tabla 1. Parámetros intermoleculares e intramoleculares para el campo de fuerzas empleado de NaNO_3 *.

átomo	q_i (e)	A_{ij} (kcal/mol)	ρ_{ij} (Å)	C_{ij} (kcal/mol·Å ⁶)
Na	+1	9778.06	0.3170	24.18
N	+0.95	33652.75	0.2646	259.1
O (en NaNO_3)	-0.65	62142.9	0.2392	259.4
O (en SiO_2)	-0.955209	15170.70	0.386	617.24
Si	1.910418	72460.64	0.351	14415.29
H	+0.425	7194.197	0.25	0
átomos				
N-O	k_b (kcal·mol ⁻¹ ·Å ⁻²)=525.0		r_o (Å)=1.2676	
O-N-O	k_θ (kcal·mol ⁻¹ ·rad ⁻²)=105.0		Θ_o (deg)=120.0	
O-N-O-O	k_ψ (kcal·mol ⁻¹ ·rad ⁻²)=60.0		ψ_o (deg)=0.0	

*Para el potencial de Buckingham (eq.1), los términos cruzados se determinan de la siguiente manera: $A_{ij}=(A_{ii}A_{jj})^{1/2}$, $C_{ij}=(C_{ii}C_{jj})^{1/2}$ y $1/\rho_{ij}=1/\rho_{ii}+1/\rho_{jj}$. Los parámetros intramoleculares flexibles del nitrato consisten en enlaces: $V_b=k_b(r-r_o)^2$, ángulos: $V_\theta=k_\theta(\Theta-\Theta_o)^2$ y funciones impropias de la forma $V_\psi=k_\psi(\psi-\psi_o)^2$.

4.1.2. Sistema de NaNO_3

La geometría del sistema NaNO_3 se ha obtenido de *Saivenkataraman, Jayaraman et al.*[20]. Con esta geometría se ha construido una celda de simulación de $50.7 \times 8.78 \times 16.82 \text{ \AA}^3$ donde se han introducido 60 átomos (12 átomos tanto de Na como de N y 36 átomos de O). El archivo con la geometría empleado junto con los átomos, sus masas, sus posiciones y la conectividad se puede ver en el **Anexo 2**.

Para la validación del sistema las simulaciones se realizaron replicando la caja inicial para construir una supercelda ($6 \times 4 \times 2$) en xyz respectivamente, con un total de 2880 átomos. Además, se realizaron pruebas con tamaños de celda mayores para el estudio de la estabilidad del sistema: ($18 \times 12 \times 6$) y ($36 \times 24 \times 12$) con un total de 77780 y 622080 átomos, respectivamente. En la **Fig. 4**, se muestra una caja de simulación del sistema del nitrato de 2880 átomos.

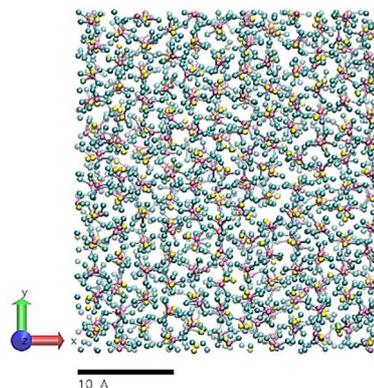


Figura 4. Celda de simulación formada por 576 grupos NaNO_3 .

4.1.3. Nanopartículas de SiO₂

En cuanto a las nanopartículas, las empleadas en este estudio fueron de óxido de Silicio (SiO₂) de estructura α -quarzo, la estructura empleada se obtuvo de *Ugliengo, P. et al.* [25], y mediante el software CrystalMaker, se crearon nanopartículas esféricas de distintos diámetros: 0,1 Å ,5Å, 15Å. El fichero de datos de la nanopartícula de 0.1 Å de diámetro con toda la información necesaria para reproducir las simulaciones se muestra en el **Anexo 3**.

Las nanopartículas obtenidas de esta forma no son eléctricamente neutras ya que los átomos de oxígeno externos no tienen el mismo orden de enlace que los interiores. Por este motivo, los oxígenos terminales se hidroxilan con hidrógenos [25] tal y como se muestra en la **Fig. 5**.

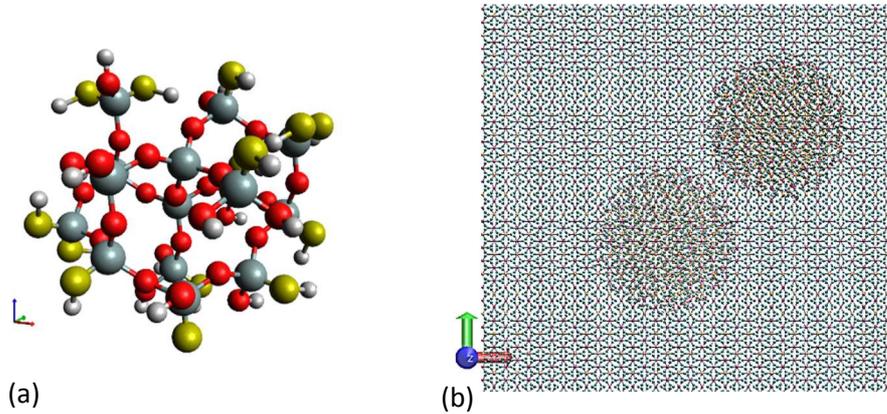


Figura 5. (a) Nanopartícula de SiO₂ hidroxilada y (b) detalle de una celda de simulación con dos nanopartículas.

4.1.3. Cálculo de la capacidad calorífica

La capacidad calorífica se calcula a partir de la expresión siguiente,

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \approx \left(\frac{\Delta H}{\Delta T}\right)_P \quad eq.2$$

donde $H = U + P \cdot V$, y siendo H la entalpía, U la energía interna , P la presión y V, el volumen.

La energía interna total del sistema se define como una suma de términos de enlace y de no enlace, de la siguiente forma:

$$U_{tot.} = e_{vdwl} + e_{coul} + e_{long} + e_{bond} + e_{angle} + e_{died} + k \quad eq.3$$

donde los términos de no enlace corresponden a interacciones intermoleculares (entre diferentes moléculas): e_{vdwl} , energía de interacción de Buckingham, e_{coul} , energía de pares de Coulomb y e_{long} , energía de largo alcance. Por otro lado, los términos de enlace corresponden a las interacciones intramoleculares (dentro de una misma molécula) y son los siguientes: e_{bond} , energía del enlace, e_{angle} , energía del ángulo, e_{died} , energía de los diedros y k , energía cinética.

Las unidades con las que se obtiene la entalpía son en términos de kcal/mol, estos moles son en términos de los átomos del sistema, así pues se ha de convertir a kcal/mol utilizando el siguiente factor de conversión:

$$\frac{n^{\circ} \text{ átomos}}{\text{sistema}} \times \frac{\text{molécula}}{n^{\circ} \text{ átomos}} = \frac{\text{moléculas}}{\text{sistema}} ; \text{ eq.4}$$

$$\frac{\text{Kcal}}{\text{mol}(\text{sistema}) \cdot K} \times \frac{\text{mol}(\text{sistema})}{\text{mol}(\text{molécula})} = \frac{\text{Kcal}}{\text{mol} \cdot K} \text{ eq.5}$$

4.2. Procedimiento experimental

A continuación, se exponen los procedimientos experimentales llevados a cabo y los métodos de caracterización que se han empleado.

4.2.1. Configuración experimental

Para la parte experimental de este estudio se parte de sal de Nitrato Sódico NaNO_3 (*Sigma Aldrich*, 99.995%) y nanopartículas de óxido de silicio (SiO_2) de 5-15 nm de diámetro (*Sigma Aldrich*, 99.5%).

La preparación de las muestras de nitrato con nanopartículas dispersadas se ha llevado a cabo con el procedimiento descrito a continuación:

- i) Preparación de 40 gr de muestra en total de Nitrato + nanopartículas con los respectivos porcentajes (w/w) de nanopartículas.
- ii) Disolución en 30 mL de agua destilada
- iii) Sonificación del líquido de 6 min; esta se lleva a cabo para una correcta dispersión y homogeneización de las nanopartículas dentro la sal.
- iv) Secado en un horno a 105°C hasta la evaporación total del agua y recristalización del material.
- v) Extracción de las muestras y molturación en un mortero de Agatha.

Para el estudio del efecto de la concentración de nanopartículas en el sistema de NaNO_3 , se realizaron muestras de 0.5%, 1%, 1.5%, 2%, 2.5%, 3%, 3.5%, 4%, 4.5%, 5%, 7% y 10% de concentración en peso (w/w) de nanopartículas.

4.2.2. Métodos de caracterización

La instrumentación empleada para la caracterización de las propiedades físicas, térmicas y estructurales, así como de los parámetros de trabajo se describen a continuación:

- **Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) (Scanning Electron Microscope, SEM):**

Se empleó la técnica de Microscopia Electrónica de Barrido para el análisis de la superficie y composición de las muestras. Se utilizó el microscopio FESEM JEDL J-7100 y ESEM Quanta 200 FEI, a una potencia de trabajo de 20.0 kW.

- **Difracción de Rayos-X (DRX) (X-Ray Diffraction, XRD):**

Se empleó la técnica de Difracción de Rayos-X para la caracterización estructural de las muestras. Las muestras de material sólido en polvo, fueron preparadas entre láminas de poliéster de 3.6 μm de espesor. Las condiciones de trabajo y equipo empleado se detallan a continuación:

PANalytical X'Pert PRO MPD θ/θ powder diffractometer of 240 mm of radius, in a configuration of convergent beam with a focalizing mirror and a transmission geometry with flat samples sandwiched between low absorbing films

Cu K α radiation ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$).

Work power: 45 kV – 40 mA.

Incident beam slits defining a beam height of 0.8 millimetres

Incident and diffracted beam 0.04 radians Soller slits

PIXcel detector: Active length = 3.347°.

2 θ/θ scans from 4 to 88 °2 θ with a step size of 0.026 °2 θ and a measuring time of 148 s.per step.

- **Picnómetro de Helio:**

Para la determinación de la densidad, se empleó un picnómetro de Helio, *Micrometrics AccuPyc 1330*. La medida de la densidad se realiza mediante tres medidas consecutivas de 7 minutos cada una.

- **Calorimetría diferencial de barrido (Differential Scanning Calorimetry, DSC):**

La C_p de las muestras bajo estudio se midieron con un DSC 822e de Mettler Toledo, bajo un flujo de 50 mL/min de N₂. Se utilizó alrededor de 10 mg de muestra para medir la C_p a 400 °C. El error de la medida asociada al equipo es de $\pm 0.02 \text{ J/g}$.

CAPÍTULO 5: INFLUENCIA DE LAS NANOPARTÍCULAS

5.1. Resultados Simulación

En las siguientes secciones, se presentan los resultados obtenidos por medio de los métodos de simulación. En una primera sección se encuentra lo relativo a la validación del sistema de nitrato sódico y seguidamente del sistema con la introducción de nanopartículas en distintas concentraciones y tamaños.

5.1.1. Sistema de sales de Nitrato Sódico

Los dos parámetros que principalmente se evalúan en este estudio para la validación del sistema de nitrato sódico son la densidad y los parámetros de la celda cristalina, seguido de la determinación de la capacidad calorífica en función de la temperatura para su posterior análisis con la introducción de nanopartículas de SiO₂.

El nitrato sódico, presenta una estructura romboédrica, los parámetros de celda cristalina se muestra en la **Tabla 2** y **Fig. 6** donde se comparan con los valores obtenidos por simulación.

Tabla 2 Comparación de valores de simulación y experimentales de parámetros* de celda cristalina de NaNO₃ a 293K y 1 atm.[20] [26].

<i>Especie</i>		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>α</i>	<i>β</i>	<i>γ</i>	<i>ρ</i>
NaNO₃	<i>Experimental</i>	5.0701	5.0701	16.822	90	90	120	2.2613
	<i>Simulación</i>	5.16	5.19	16.828	90.7	90.7	118.6	2.1839

*Las dimensiones a,b,c son en Å, y los ángulos α,β y γ en grados. Densidad ρ en g/cm³.

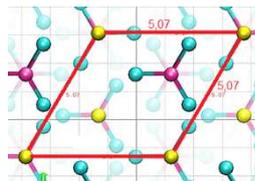


Figura 6. Detalle de la celda unidad del nitrato de sodio sólido.

Los valores de los parámetros de celda obtenidos son inferiores al 3% de error respecto los datos teóricos y el valor de densidad inferior al 4%. Estas desviaciones son aceptables y por tanto podemos utilizar el campo de fuerzas para realizar las simulaciones.

Para el sistema formado por 2880 átomos de NaNO_3 , se realizan diversas simulaciones a distintas temperaturas para la estimación de la temperatura de fusión. El nitrato sódico puro presenta una temperatura de fusión experimental de 308°C [27],[28].

En la **Fig. 7**, se muestran diferentes instantáneas de NaNO_3 y su evolución con la temperatura, a 900 K se aprecia claramente la pérdida de orden cristalino. Por tanto, la presencia de una estructura amorfa indica que el sistema se encuentra en estado líquido. Aunque a la temperatura de fusión experimental de 581K no se observa tan claramente este desorden estructural, sí que se ha podido observar una pérdida de planos cristalinos a partir de 498 K en adelante. Además, en la **Fig. 8**, se representa la distribución radial de los enlaces Na-N. De esta representación se puede extraer que a partir de los 570 K hay un ensanchamiento significativo de los picos y una disminución en la intensidad pudiéndose ubicar la temperatura de fusión simulada entre los 570-650 K.

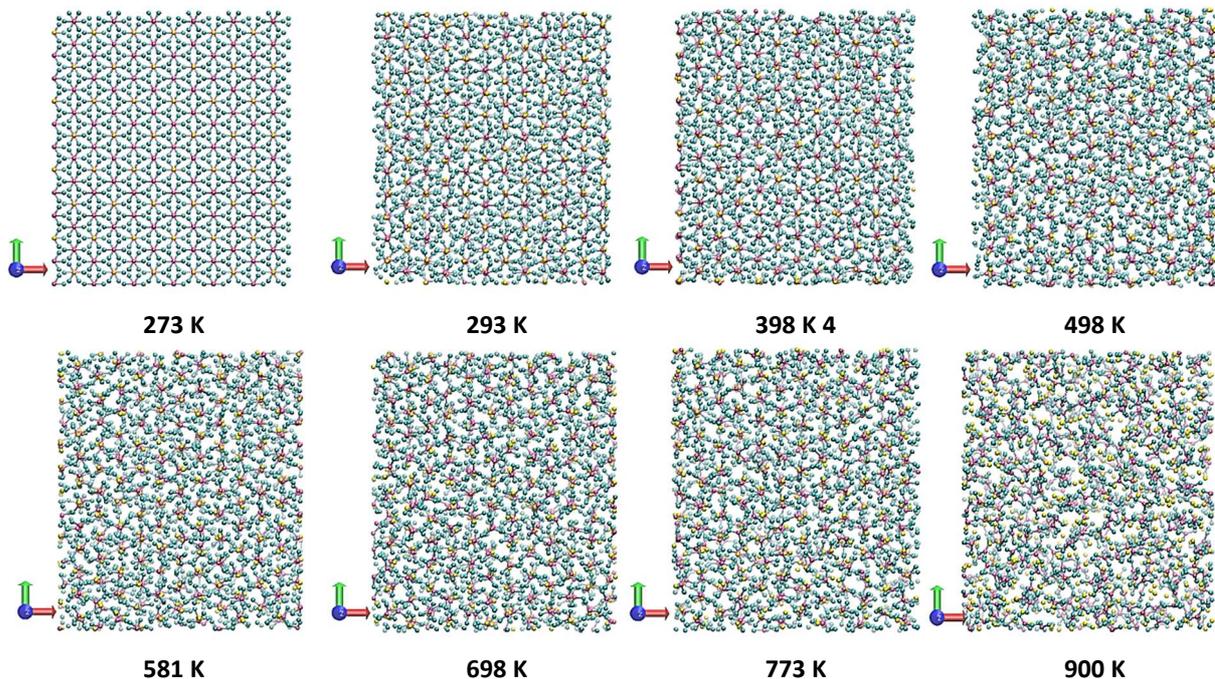


Figura 7. Fotograma final de las simulaciones de dinámica molecular para el sistema formado por 2880 átomos a diferentes temperaturas de simulación. Se observa como a medida que se aumenta la temperatura el desorden es más evidente.

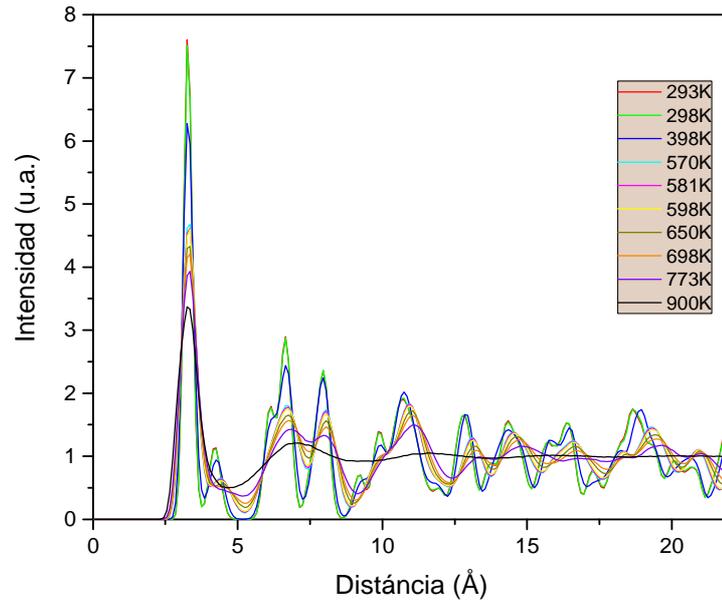


Figura 8. Representación de la función distribución radial ($g(R)$) a diferentes temperaturas para los enlaces Na – N del NaNO_3 .

La densidad del nitrato sódico a temperatura ambiente (25°C) es bien conocida de 2.260 g/cm^3 [27]. Con los valores del coeficiente de expansión lineal a temperatura ambiente de $40 \times 10^{-6} \text{ 1/K}$, este aumenta de forma constante hasta los 275°C . Para temperaturas más altas hasta llegar a la de fusión el coeficiente disminuye. Para la modelización en estado líquido se realizan estudios sobre los cambios de $\Delta V/V_s$. Zhu Hong-Min, [29], desarrolla una modelización de la densidad en el rango líquido mediante la siguiente expresión:

$$\rho = a - b \cdot T \quad (\rho \text{ en } 10^3 \text{ Kg} \cdot \text{m}^{-3}, T \text{ en K})$$

$$\rho = 2.323 - 0.6978 \cdot 103 \cdot T \quad (\pm 0.021) \text{ en el rango de } 583 \sim 744 \text{ K (experimental)} \quad \text{eq.6}$$

La **Fig.9** presenta los valores de densidad obtenidos mediante las simulaciones de dinámica molecular a diferentes temperaturas. Estos valores se comparan con los valores experimentales obtenidos mediante la correlación de la ecuación anterior. La regresión obtenida es la siguiente,

$$\rho = 2.39 - 0.608 \cdot 103 \cdot T \quad (\pm 0.07) \text{ g/cm}^3 \text{ (simulación)} \quad \text{eq.7}$$

Para el mismo rango de temperatura los resultados difieren menos del 3% de los valores teóricos, siendo estos resultados buenos indicadores junto con los parámetros cristalográficos de un apropiado campo de fuerzas para la descripción de este sistema.

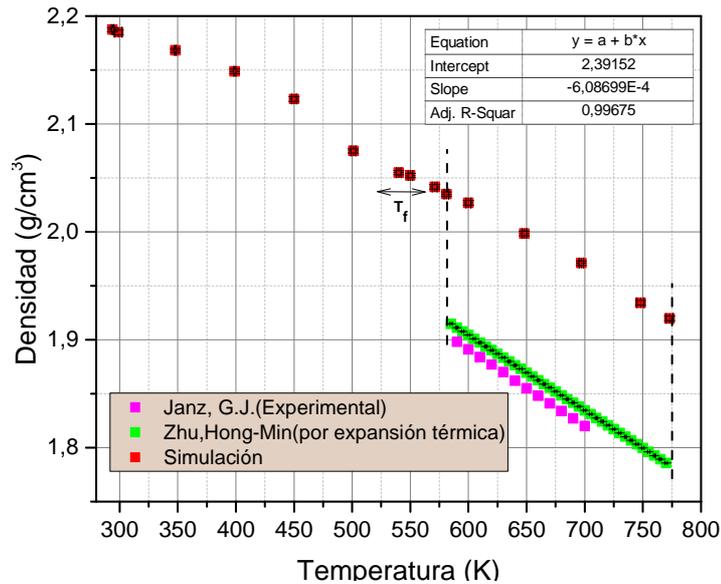


Figura 9. Representación $\rho(T)$ para NaNO_3 , valores de la simulación y experimentales.

La capacidad calorífica es la propiedad térmica que se desea analizar posteriormente para el estudio del efecto que las nanopartículas tienen sobre ella. Para ello se analiza la capacidad calorífica del nitrato sódico en un rango de temperaturas entre 293 y 900 K.

Existen muchas discrepancias entre los valores experimentales de la C_p , sobretodo en el rango líquido, pero la medición a altas temperaturas resulta complicada para este material, por la descomposición térmica a nitritos y debido a que es una sustancia muy higroscópica. Además, se encuentran diferencias de valores debido a diferentes métodos de medida de la C_p haciendo a veces complicada la comparación.

En la **Fig. 10-a** se representan los valores de entalpía obtenidos en función de la temperatura y donde se puede observar una dependencia lineal con esta. Los resultados de C_p obtenidos por simulación en este estudio, se presentan en la **Fig. 10-b**, y estos son comparados con las simulaciones realizadas por *Jayaraman, Saivenkataraman*[20] en estado líquido. Los resultados difieren entre el [1-7.5]% y además también se compararon con diferentes estudios experimentales como los realizados por *Y. Takahashi*, [30], *T. Bauer* [31] y *T. Matsumoto* [32] pudiéndose observar una misma tendencia y un buen acuerdo. Por otro lado, se puede observar que en estado sólido los valores obtenidos presentan un error relativamente grande, incrementándose con la disminución de la temperatura.

El valor promedio que se reporta en la literatura de capacidad calorífica (temperatura ambiente y 1 atm) es de 1,67 J/g·K, el valor obtenido en este estudio bajo estas condiciones fue de 1.6 ± 0.9 J/g·K, resultado en buen acuerdo con el dato experimental.

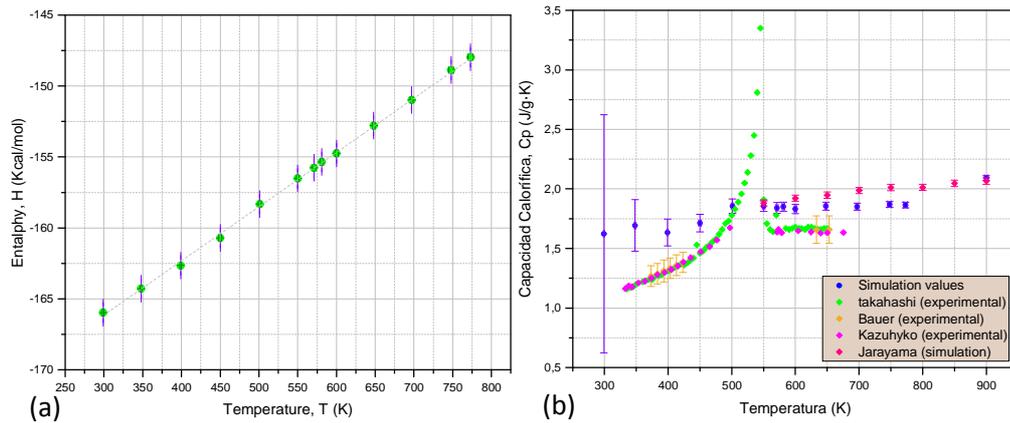


Figura 10. (a) Representación de la entalpía en función de la temperatura y (b) capacidad calorífica en función de la temperatura para el sistema NaNO_3 .

Se analizaron diferentes sistemas, para ver su efecto en la dispersión de los resultados, como puede ser el caso de la presión. Para el sistema formado por 2880 átomos, se observó una gran dispersión de este valor con oscilaciones de desviación estándar de hasta ± 300 atm. Para ello se realizaron cálculos con cajas de simulación de mayor tamaño, los resultados de los cuales se muestran en **Tabla 3** y en la **Fig. 11**. Es evidente que al aumentar el número de partículas en el sistema la variable presión queda mejor descrita y no fluctúa tanto. No obstante, también se analizó este efecto del tamaño de la celda en otras variables como la densidad. En este caso, la densidad no es tan sensible al tamaño de la celda de simulación y los resultados demuestran que incluso con la celda de simulación pequeña donde la presión fluctúa muchísimo la densidad tiene valores prácticamente constantes y cercanos al valor experimental.

Tabla 3. Valores de temperatura y presión para diferentes tamaños de cajas de simulación de NaNO_3 .

2880 átomos	$P = -57 \pm 281$ atm	$T = 696 \pm 2$
77780 átomos	$P = 8 \pm 47$ atm	$T = 697.3 \pm 0.5$
622080 átomos	$P = 4 \pm 18$ atm	$T = 697.9 \pm 0.2$

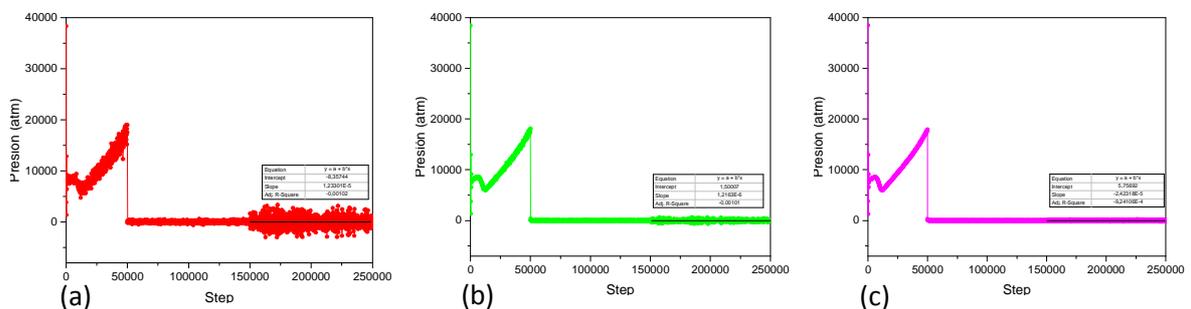


Figura 11. Monitorización de la presión del sistema en función del tiempo de simulación en la celda pequeña (a) formada por 2880 átomos, en la celda mediana (b) formada por 77780 átomos y en la celda grande (c) formada por 622080 átomos.

5.1.2. Nanofluidos

En las siguientes secciones se presentan los resultados correspondientes al estudio del efecto de la introducción de las nanopartículas en las sales fundidas.

5.1.2.1. Efecto de la concentración

Diversos estudios tanto experimentales como teóricos analizan el efecto del tamaño, del material, y de la concentración de nanopartículas en sales solares. En estos estudios se obtienen resultados muy diversos e incluso en muchos casos, contradictorios. La norma general en la mayoría de los estudios es que el mayor incremento de C_p se obtiene con un 1% de nanopartículas dispersas en la sal, pero con diferentes tamaños de las mismas.

Como se explicó anteriormente uno de los posibles factores que contribuyen principalmente al incremento de la C_p , es el tamaño de la nanopartícula, contribuyendo en una mayor área superficial específica dentro del nitrato. En este estudio se analizó más en detalle el efecto producido con nanopartículas de 1nm de diámetro y se compararon los resultados obtenidos con nanopartículas de mayor tamaño (3 nm de diámetro).

De igual modo que se mostró para el nitrato sódico, en la **Fig. 12** se representa la dependencia de la entalpía con la temperatura para las distintas concentraciones.

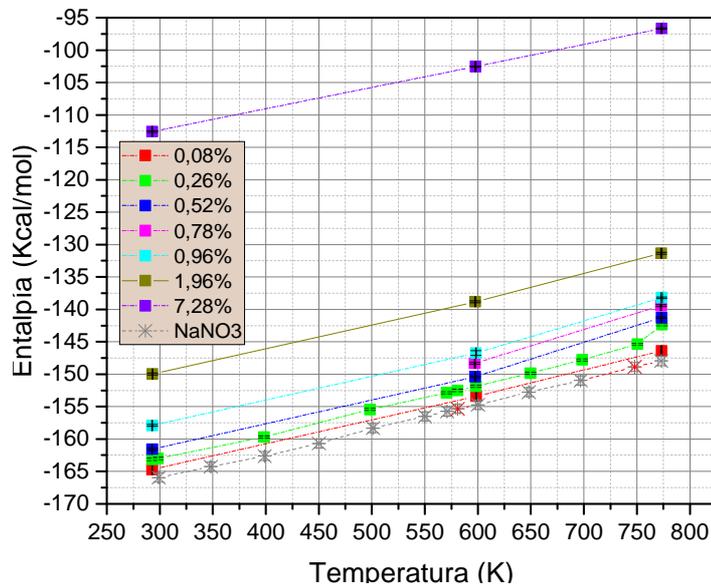


Figura 12. Representación de la entalpía en función de la temperatura para diferentes concentraciones de nanopartícula.

La capacidad calorífica se calculó en estado líquido, primero porque para la aplicación en CSP el sistema permanece en estado líquido (almacenamiento en sensible) y segundo porque la literatura reporta el incremento de propiedades principalmente en nanofluidos.

A continuación, se determina la C_p del sistema a 773 K en todos los casos utilizando la misma temperatura de referencia. En este caso fueron escogidas dos temperaturas en el rango del líquido tanto para el nitrato puro como para todas las distintas concentraciones de 598 K. Los datos se pueden visualizar en la **Tabla 4**. Este criterio común se establece debido a que dependiendo de la temperatura de referencia con la que se realizaban los cálculos los valores diferían entre sí. De esta manera se podrán realizar comparativas con datos experimentales y otras simulaciones previas y la determinación de incrementos/descensos entre los valores.

Los resultados obtenidos de C_p a 773K se muestran en la **Fig.13**. El incremento de C_p más elevado se obtiene con una concentración de $\sim 0.3\%$ con nanopartículas de 1nm de diámetro.

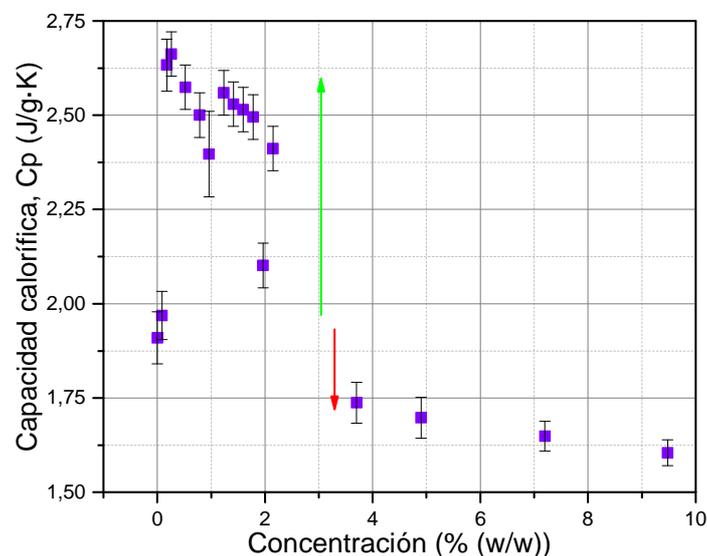


Figura 13. Representación de la capacidad calorífica en función de la composición en nanopartículas del NaNO_3 .

G.Qiao *et al.* [24] realizaron un estudio similar al aquí presentado tanto mediante simulaciones como experimental. En los resultados que presentan encontraron un aumento máximo de $\sim 17\%$ a una concentración del 15% en el NaNO_3 con nanopartículas de 1nm de SiO_2 a 780K, resultado muy diferente al obtenido en este estudio donde a partir del 2% empieza a haber una disminución brusca de las propiedades y ya cerca del 4% de concentración las propiedades decaen respecto al valor del nitrato sin nanopartículas. Los resultados aquí obtenidos concuerdan con los determinados experimentalmente, que se muestran más adelante, además esta misma tendencia se observa en diversos estudios como el realizado por Qiangzhi Xie. [33]. En la **Tabla 4** se muestran valores obtenidos de C_p para distintas temperaturas, tanto en el rango líquido como en el sólido, se puede apreciar que hay un mayor incremento del valor de la C_p en el líquido de hasta el 31% a 773K.

Tabla 4. Valores de capacidad calorífica a diferentes temperaturas y el error asociado al valor numérico, para una concentración del 1% de nanopartículas..

Cp (sólido)			Cp (líquido)		
Temperatura (K)	Cp (cal/mol·K)	Incremento % NaNO ₃ (33±48)	Temperatura (K)	Cp (cal/mol·K)	Incremento % NaNO ₃ (37.2±0.8)
298	29 ± 44	-14	650	39 ± 4	5
398	33 ± 2	0.3	698	41 ± 2	8
498	37.6 ± 1.1	12	750	42.7 ± 1.4	13
570	37.0 ± 0.8	11	773	54.1 ± 1.2	31
581	37.0 ± 0.8	11	-	-	-

En la **Fig.14**, se encuentran los valores obtenidos de densidades para diferentes concentraciones en peso de nanopartículas de SiO₂ desde 0.08% a 10% y a tres temperaturas correspondientes al estado sólido (293K), líquido (598K) y una última temperatura cercana a la temperatura de fusión teórica (598K). Además, en la **Fig. 15** se puede ver la variación de la densidad del sistema con la temperatura para diferentes concentraciones de nanopartículas.

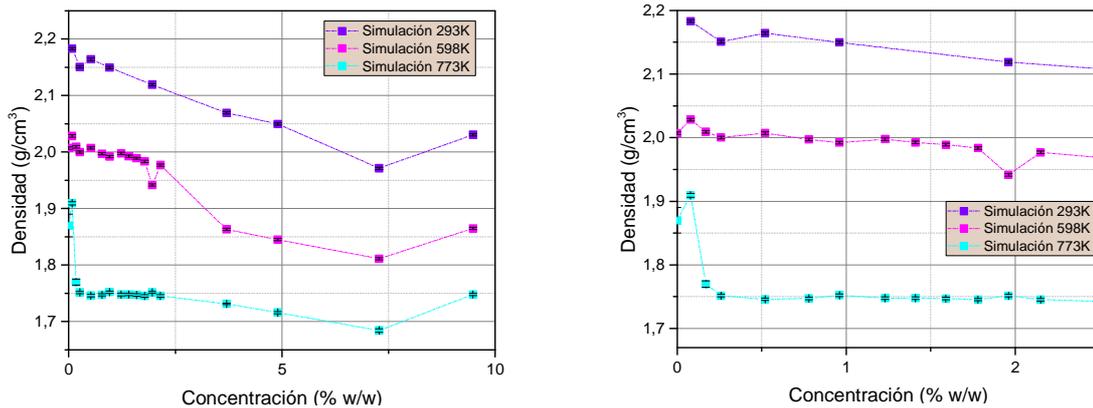


Figura 14. (a) Representación de la densidad en función de la concentración de nanopartículas a 293 K, 598 K y 773 K y (b) zona de bajas concentraciones ampliada.

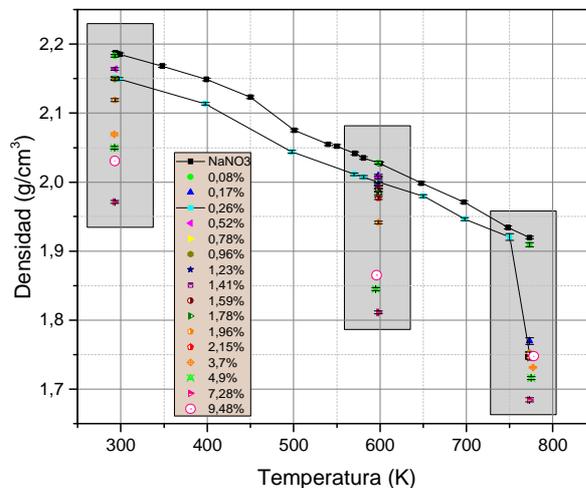


Figura 15. Variación de la densidad del sistema formado por NaNO₃ y diferentes concentraciones de nanopartículas en función de la temperatura.

5.1.2.2. Influencia del tamaño

Para ver el efecto del tamaño de la nanopartícula se realizaron simulaciones con una nanopartícula de mayor tamaño, la cual fue de 3nm de diámetro. Los resultados obtenidos de valores de la C_p se muestran en la **Tabla 5**. Además se comparan con los valores obtenidos con las nanopartículas de 1nm de diámetro y los porcentajes de variación respecto el Nitrato Sódico solo.

Tabla 5. Valores de capacidad calorífica para distintos tamaños y concentraciones de nanopartículas en NaNO_3 , y los respectivos porcentajes de variación de C_p .

Concentración (%)	C_p ($\phi=3\text{nm}$) cal/mol-K	C_p ($\phi=1\text{nm}$) cal/mol-K	Incremento % (Vs $\phi=1\text{nm}$) %	Incremento % (NaNO_3 Vs $\phi=3\text{nm}$) %	Incremento % (NaNO_3 Vs $\phi=1\text{nm}$) %
0,2	40 ± 3	$53,5 \pm 1,4$	25	5	28
0,5	$44,9 \pm 1,5$	$52,3 \pm 1,2$	14	14	25,8
1	$56,1 \pm 1,3$	49 ± 2	-15	31	20,3
2	41 ± 4	$42,7 \pm 1,2$	4	6	9
4	$49,3 \pm 0,8$	$35,3 \pm 1,4$	-10	21	-10
0	$38,8 \pm 1,4$		-	-	-

L.,Xue, [18] mediante simulaciones de dinámica molecular estudió como el reordenamiento del líquido en la interfase sólida-líquida afecta a la resistencia térmica interfacial ya que este es uno de los posibles mecanismos que se barajan para justificar el incremento en las propiedades térmicas. En este estudio concluyó que el incremento de la conductividad térmica en nanofluidos no podía ser explicado mediante este fenómeno ya que la capa semi-sólida no afectaba a las propiedades térmicas de transporte, pero si podría ser una posible explicación para el cambio observado en la C_p . Por el contrario, otro estudio de dinámica molecular realizado por Ling, Li [19] encontró que una fina capa de líquido se forma en la interfase entre la nanopartícula y el líquido. Además, observó que cuanto mayor es el diámetro de la nanopartícula esta atrae a más átomos a su superficie.

Este último resultado podría ser válido para los resultados obtenidos, ya que se ha visto que para unas mismas concentraciones la nanopartícula de 3nm de diámetro presenta una tendencia mayor a incrementar su C_p que la nanopartícula de 1 nm de diámetro.

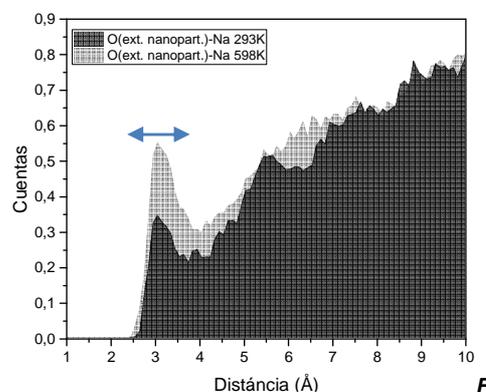


Figura 16. Representación de la función distribución radial ($g(R)$) a diferentes temperaturas para los enlaces O (externos) de la nanopartícula - Na del NaNO_3 .

Además en **Fig. 16**, se muestra la distribución radial entre los átomos de oxígeno externos de la superficie de la nanopartícula respecto a los átomos de Sodio del Nitrato Sódico. Se puede observar que alrededor de la nanopartícula hay presencia de una mayor intensidad de átomos, además en las simulaciones también se pudo observar esta distribución. Esto es una posible corroboración de la formación de una fina capa semi-sólida que se ha mencionado.

5.2. Resultados experimentales

Distintos materiales de nanofluidos en sales fundidas ha sido estudiado por diversos autores, como el estudio presentado por *Chieruzzi, Manila*[34] donde compara nanofluidos de Sílice, Alúmina y un tercero de mezcla de los dos anteriores de 7nm de diámetro promedio. Para todos los materiales se observaron incrementos de C_p con un 1% en concentración de nanopartícula, pero los mayores fueron para la mezcla de $Al_2O_3-SiO_2$ con un incremento de hasta el 57% en fase sólida (22.5% en fase líquida). Otros autores emplearon nanopartículas de óxido de cobre CuO [35], grafito [4], nanotubos de carbono [33] u óxido de Titanio [6] por citar algunas de las más estudiadas, obteniendo resultados similares para todas ellas.

Ya que el Óxido de Silicio es uno de los materiales más abundantes en la Tierra, se trata de un material de bajo coste siendo con las sales fundidas un sistema sostenible tanto económicamente como desde el punto de vista ambiental para su uso en sistemas de almacenamiento CSP.

En este estudio se emplearon nanopartículas de Sílice (SiO_2) amorfo de 5-15nm de diámetro promedio, y Nitrato Sódico ($NaNO_3$). Estos fueron caracterizados mediante Difracción de Rayos-X, **Fig. 17**.

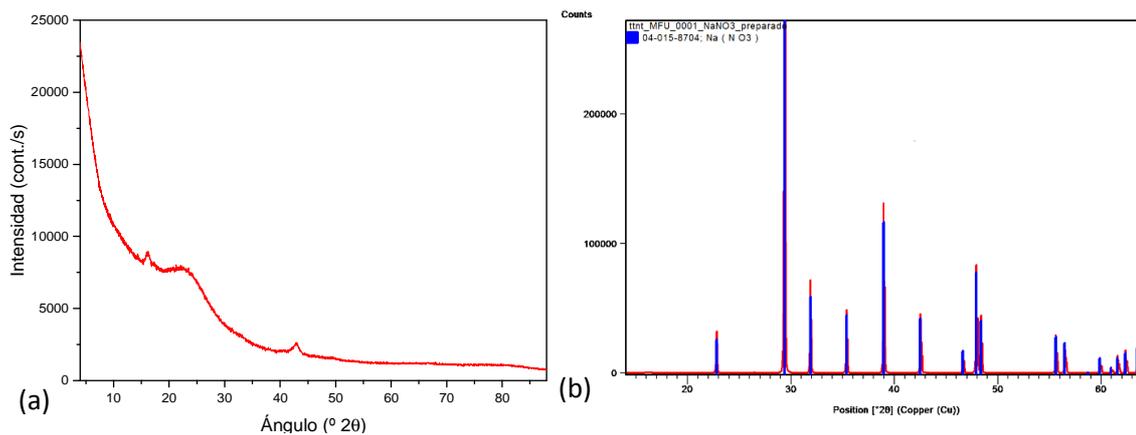


Figura 17. Espectros de Difracción de Rayos-X. (a) Nanopartículas de Sílice. (b) Nitrato sódico (Reference code: 04-015-8704, Antao S.M., Hassan I., Mulder W.M., Lee P.L., Phys. Chem. Miner., 35, 545,557, (2008)).

5.2.1. Efecto de la concentración

Tal y como se ha podido observar en los resultados de la simulación, la concentración tiene una gran influencia en la capacidad calorífica. De igual modo que se ha reportado experimentalmente en diversos estudios.

Se realizaron medidas de la capacidad calorífica con concentraciones en peso de nanopartículas de SiO₂ que van desde 0.5% hasta 10%, además del nitrato y las nanopartículas por separado. Se seleccionaron estos rangos por la amplia literatura que ya se ha ido exponiendo, además de ser corroborados por los resultados obtenidos por la simulación computacional; de mayores incrementos de la capacidad calorífica a bajas concentraciones alrededor del 1% y un sucesivo decaimiento a mayores concentraciones.

En la **Tabla 6**, se muestran los valores de C_p obtenidos mediante *DSC* (*Differential Scanning calorimetry*) en líquido a 400°C. Estos fueron medidos por el método de las áreas con un patrón de referencia de cuarzo, tal como es propuesto por el estudio realizado por *por G.Ferrer*[36], donde se analizan distintos modos de medida en *DSC* para materiales de cambio de fase, *PCM's*, proponiendo este método como el más fiable y exacto. Cabe mencionar que los valores de C_p pueden diferir sustancialmente según el método de medida, por ello es importante además para poder comparar resultados experimentales entre diferentes estudios, que sean bajo las mismas condiciones de medida. Pudiendo ser este uno de los factores que contribuyen a la variabilidad de los resultados de C_p entre estudios similares.

Tabla 6. Valores de capacidad calorífica para distintas concentraciones de nanopartículas de SiO₂.

Muestra	C_p (J·g ⁻¹ ·K ⁻¹)	Incremento (%)
NaNO ₃	1.21	-
NaNO ₃ + 0.5% nanopartículas	1.24	2.4
NaNO ₃ + 1% nanopartículas	1.56	22.4
NaNO ₃ + 1.5% nanopartículas	1.5	19.3
NaNO ₃ + 2% nanopartículas	1.43	15.4
NaNO ₃ + 2.5% nanopartículas	1.44	16.0
NaNO ₃ + 3% nanopartículas	1.25	3.2
NaNO ₃ + 3.5% nanopartículas	1.24	2.4
NaNO ₃ + 4% nanopartículas	1.24	2.4
NaNO ₃ + 4.5% nanopartículas	1.18	-2.5
NaNO ₃ + 5% nanopartículas	1.18	-2.5
NaNO ₃ + 7% nanopartículas	1.18	-2.5
NaNO ₃ + 10% nanopartículas	1.18	-2.5
SiO ₂	1.11	-

* medidas a 400°C con N₂=50ml/min con el método de las áreas.

Con 1% en concentración de nanopartículas se ha obtenido el mayor incremento de C_p del ~22.5% de 1,56 J/g·K, a partir de una concentración superiores al 4% ya no se observan incrementos sino que al contrario, los resultados indican un empeoramiento respecto a la sal fundida sola, de

hasta del orden del 3%. Esta misma tendencia es observada en los resultados obtenidos por simulación expuestos más arriba.

Además los valores de incremento del orden de 20% con nanopartículas de SiO_2 són los valores promedio que se reportan en la literatura, como es el estudio realizado por *Tiznobaik, Hani* [12] el cual reportó aumentos en líquido del 24% y 26% con nanopartículas de 5 y 10 nm respectivamente.

Además como se ha visto en los resultados de la simulación el valor de la C_p es dependiente de la temperatura tanto en sólido como en líquido, pudiendo los resultados variar al ser comparados si no se detalla una temperatura exacta.

5.2.1.1. Caracterización estructural

Diferentes autores [37][38][39] observaron la formación de subestructuras en los nanomateriales y atribuyeron el incremento de la C_p a la presencia de estas estructuras, debido a su elevada energía superficial, además de la observación de formación de bandas de aglomeración que pueden ser los responsables de obstaculizar el incremento de la C_p cuando la concentración es más elevada de nanopartículas. Algunos otros autores en sus estudios reportan la observación de unas estructuras de forma tipo “estrella” alrededor de las nanopartículas.

Mediante SEM (*Scanning electron microscope*) se analizaron muestras con 1-2,5-5-10 % de nanopartículas de SiO_2 , **Fig. 18 y 19**.

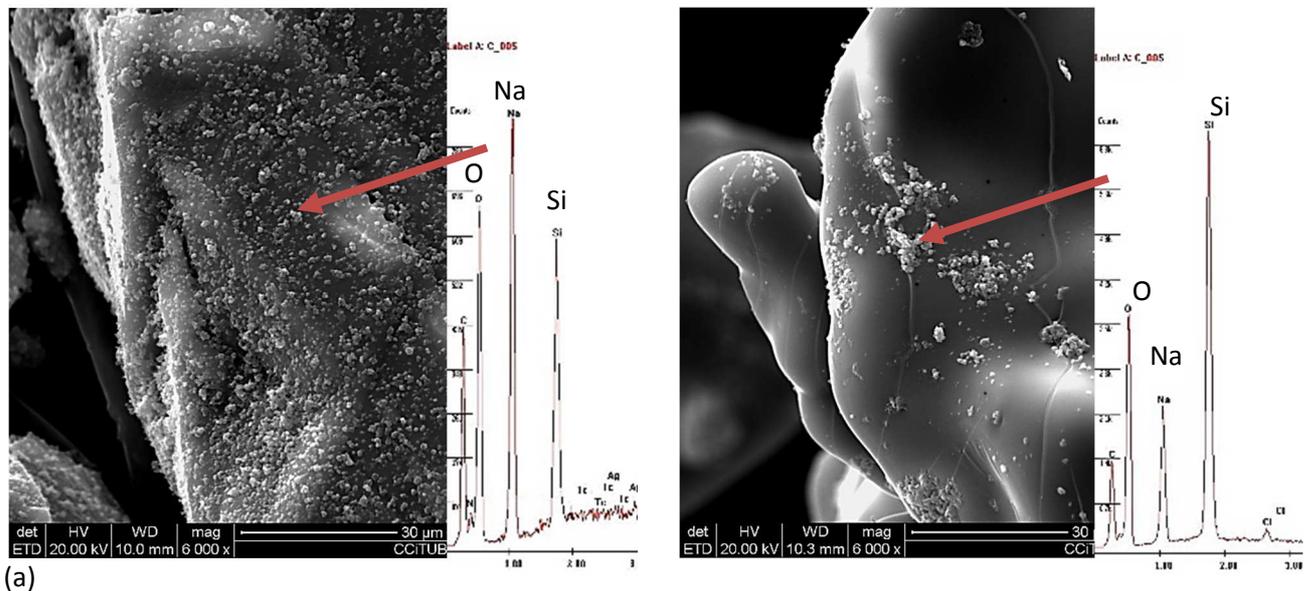


Figura 18. Imágenes obtenidas por SEM. (a) Muestra de 5% de concentración de nanopartículas a 6000X, junto con EDX de los aglomerados. (b) Ídem pero con muestra de 10% de concentración en nanopartículas.

Se pudo observar que en las muestras de 1% y 2,5% había una fina dispersión de las nanopartículas en toda la superficie, en cambio en las muestras de a partir del 5% se observó una

mayor formación de aglomerados de las nanopartículas repartidos por toda la superficie, no tan localizados como con menores concentraciones.

Además mediante EDX, se pudo observar que en los finos aglomerados había una mayor intensidad de además de las nanopartículas de Sodio.

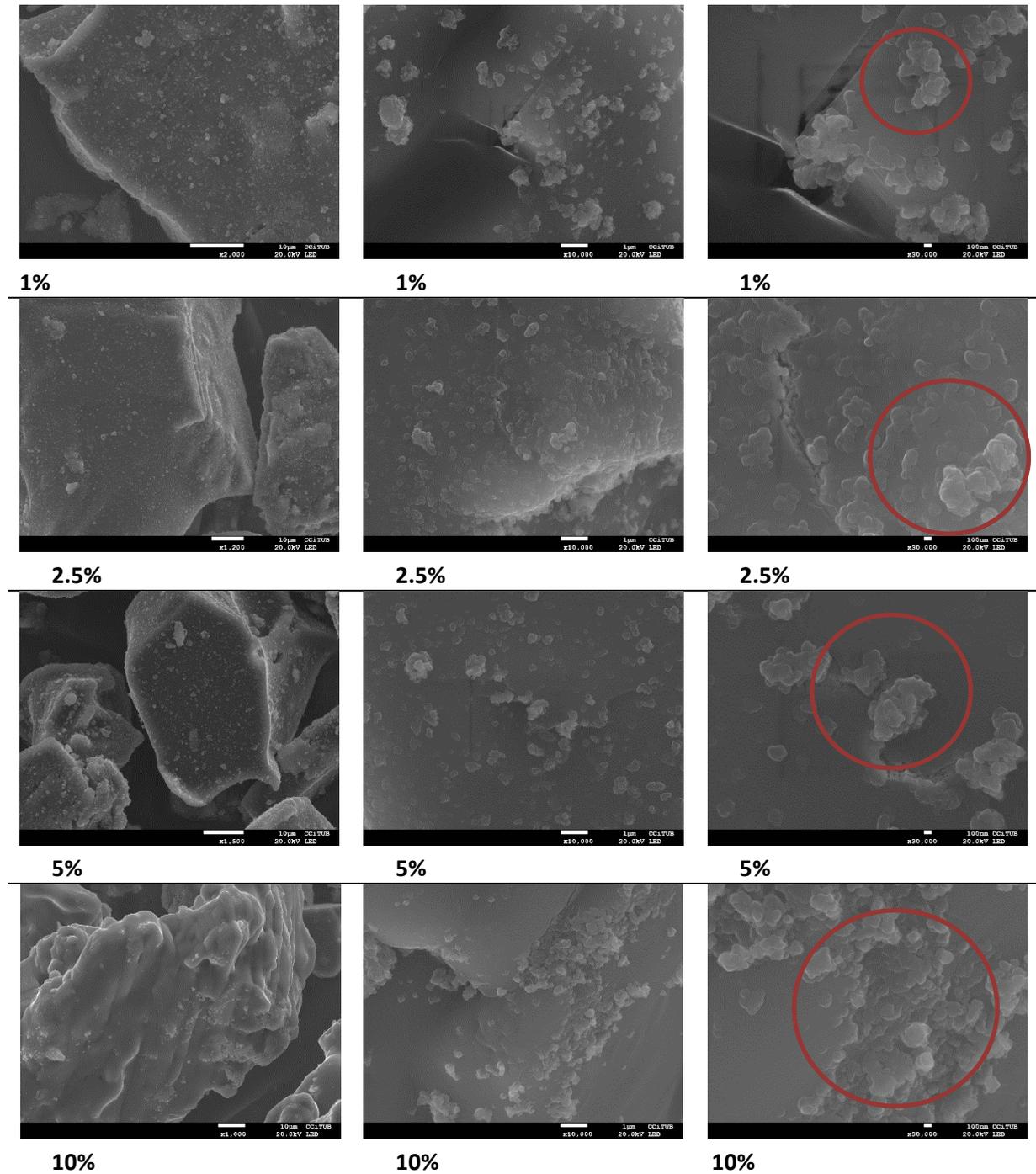


Figura 19. Imágenes obtenidas por SEM, para muestras de 1%,2.5%,5% y 10% a distintos aumentos. Observación de formación de mayores aglomerados con el aumento de la concentración.

Además de la caracterización mediante microscopía, se realizó una caracterización estructural mediante la Difracción de Rayos-X.

Para ver posibles efectos estructurales debido al método de preparación de los nanofluidos, son realizadas mezclas físicas con los mismos porcentajes. De esta manera se desea analizar como se comportan las nanopartículas cuando recrystalizan con el Nitrato Sódico. En la **Fig. 20** se muestran diferentes gráficos con los espectros de difracción obtenidos.

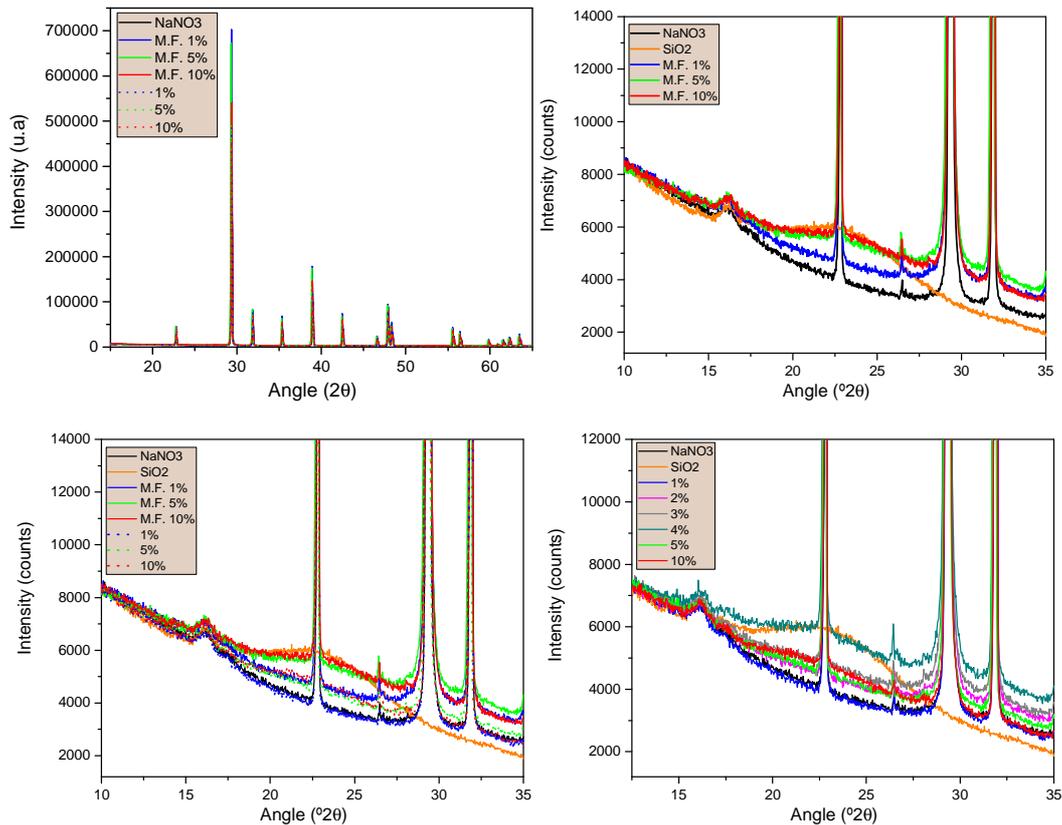


Figura 20. Espectros de Difracción de Rayos-X.(a)comparación difractogramas de mezclas físicas y muestras preparadas.(b)Difractogramas de mezclas físicas y nanopartículas de SiO₂. (c)Idem (b) pero además con muestras preparadas.(d)Comparativa de difractogramas con distintos porcentajes de concentraciones de nanopartículas de muestras preparadas.

En la **Fig. 20-a** se comparan los difractogramas del Nitrato Sódico junto con mezclas físicas y muestras preparadas de 1.5 y 10% de concentración de nanopartículas de SiO₂ en el rango angular de 10 a 65 ° 2θ. Todas las muestras son cristalinas. Además, en una primera aproximación cualitativamente todas las muestras son iguales entre sí: se mantiene la estructura del Nitrato Sódico, y no se observan evidencias claras de presencia de fases adicionales.

En la **Fig.20-b**, se comparan las mezclas físicas junto con las nanopartículas y el Nitrato Sódico, en el rango ampliado de 10 a 25 ° 2θ que es donde se tiene la señal del amorfo de las nanopartículas .Aquí se han normalizado todos los difractogramas en 10 ° 2θ, debido a que hay bastante variabilidad de la señal de fondo, probablemente debido a efectos de absorción a bajo ángulo y por efectos del espesor y cantidad de material de las muestras analizadas. Se puede observar que es

apreciable la señal de las nanopartículas en las tres mezclas físicas en orden decreciente des del 10 al 1%. La Fig. 19-c es la misma gráfica que la **Fig. 20-b** pero donde se comparan además las muestras de mismas concentraciones preparadas, aquí es posible apreciar que la señal del amorfo en las muestras preparadas del 5 y 10 % está presente pero en menor cantidad que en las muestras físicas, por el contrario la muestra preparada del 1% no se aprecia la señal del amorfo. Así pues la fase amorfa debida a las nanopartículas disminuye en las muestras preparadas mediante recristalización. Finalmente en **Fig. 20-d**, se comparan distintos porcentajes de concentraciones.

Cabe mencionar que estos resultados són únicamente cualitativos para poder cuantificarlos se tendría de llevar un control exhausto en la preparación de las muestras por los factores antes mencionados, para minimizar errores y reaizar ajustes de perfil.

Esta disminución de la señal podría asociarse, tanto a la pérdida de nanopartículas durante el proceso de preparación, o a una incorporación en la estructural de alrededor del 1% de la concentración como a la formación de una nueva fase minoritaria.

Adicionalmente, se realizaron medidas de densidad con un picnómetro de Helio, de muestras de las mismas concentraciones que las analizadas mediante *DSC*, los resultados de muestran en la **Tabla 7**.

Tabla 7. Valores de densidades para muestras de distintas concentraciones en nanopartículas, obtenidas mediante un picnómetro de Helio.

Concentración	Densidad	dev. Estd.±
%	g/cm ³	g/cm ³
0	2.2615	0.0005
0.5	2.2962	0.0015
1	2.2692	0.0003
1.5	2.2784	0.0004
2	2.286	0.0005
2.5	2.2817	0.0012
3	2.2747	0.0004
3.5	2.2746	0.0005
4	2.2695	0.0001
4.5	2.2748	0.0001
5	2.294	0.0008
7	2.2644	0.0013
10	2.2599	0.0005

Se puede observar que en una primera aproximación con el incremento de la concentración la densidad disminuye. Pero estos resultados de densidad no siguen una tendencia lineal, pero la misma tendencia de variación se observó en los resultados de la simulación, un análisis más detallado se tendrá de realizar para evaluar porque son debidas estas variaciones.

5.3. Comparación simulación /experimento

Finalmente a modo de visualización, aunque ya se han ido comprando los resultados en las distintas secciones anteriores se comparan los resultados obtenidos mediante la simulación computacional y los obtenidos experimentalmente. En la **Fig.21** se han representado algunos de los valores de C_p obtenidos.

Adicionalmente para los valores obtenidos computacionalmente, se han modificado con el porcentaje de error determinado durante la validación del sistema de NaNO_3 respecto los valores experimentales reportados en la literatura. Los datos aquí presentados son a 773K, para esta temperatura el error aproximado que se obtuvo fue del 10%.

Se puede observar que tanto los datos experimentales como los obtenidos por simulación se comparan bien y siguen la misma tendencia.

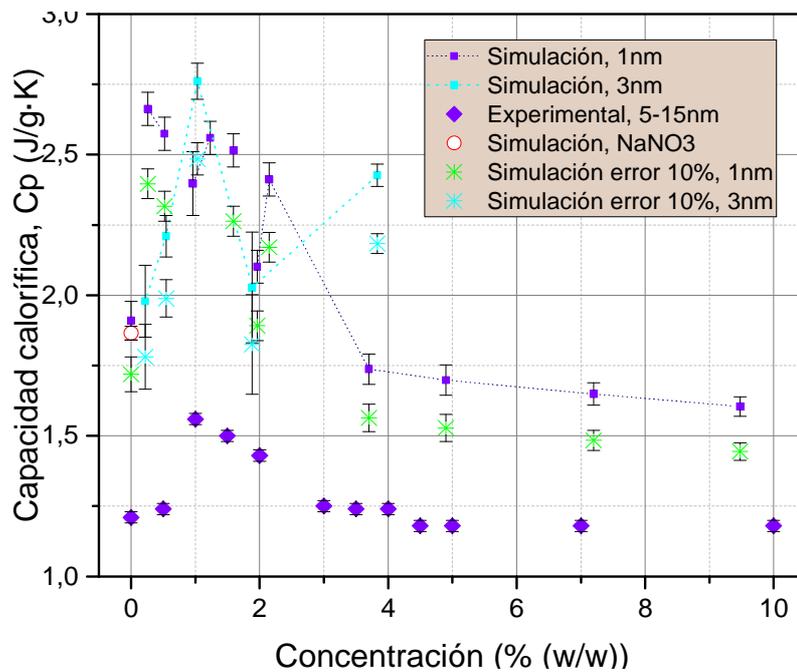


Figura 21. Valores de capacidad calorífica obtenidos mediante simulación y experimentalmente.

CAPÍTULO 6: CONCLUSIONES

En este trabajo se estudió la influencia que tiene sobre las propiedades térmicas el dopaje de nanopartículas de Sílice (SiO_2) en sales de Nitrato Sódico ($NaNO_3$). En concreto se analizó la capacidad calorífica (C_p) de estos nanofluidos. Para ello se estudió el efecto que tiene la concentración y el tamaño. Esto fue abordado desde la perspectiva de la simulación mediante dinámicas moleculares (MD) y también mediante un estudio experimental.

Con los resultados por simulación, se pudo observar que la concentración juega un papel importante en el incremento del valor de la C_p . Se obtuvo que para concentraciones bajas, de alrededor del 0.2-1% con nanopartículas de 1nm de diámetro, había incrementos en fase líquida de hasta el 25%. Además se observó una concentración límite de alrededor del 4%, a partir de la cual no solo que las propiedades decaían sino incluso que disminuían respecto a la del $NaNO_3$ sin dopar.

La misma tendencia se observó con nanopartículas de mayor tamaño de 3 nm de diámetro, aunque la C_p en este caso para una concentración del 1% de nanopartículas era incrementada un 31%.

Experimentalmente con nanopartículas de entre 5-15 nm de diámetro se corroboró la misma tendencia que la obtenida mediante simulación. Con un incremento en estado líquido del 22% con una concentración del 1% de nanopartículas. Y de igual modo se observó un decaimiento de la C_p para concentraciones en torno al 4-5%. Adicionalmente se obtuvo mediante simulación que esta mejora de la C_p tenía más importancia en estado líquido que no en sólido, con un máximo incremento del 12%.

A nivel estructural, mediante SEM (*Scanning electron microscope*) se vio la presencia de formación de mayores agregados de nanopartículas en aumentar la concentración. En cambio a bajas concentraciones había una dispersión más homogénea y sin fuertes aglomeraciones de las nanopartículas.

Todos los resultados obtenidos en este estudio son coherentes, con el modelo de formación de una capa semi-sólida alrededor de las nanopartículas, tal como se pudo observar en las simulaciones. Pudiendo ser esta la causante del incremento anómalo de la C_p . El aumento de aglomerados con la concentración, hace que área superficial de las nanopartículas disminuya y se vea reducida consecuentemente la cantidad de capa formada, disminuyendo el valor de la C_p .

Pero para confirmar este modelo, estudios más detallados han de ser llevados a cabo para una mejor y más clara comprensión de los mecanismos que tienen lugar, para así poder llegar a optimizar las propiedades.

REFERENCIAS

- [1] S. A. Kalogirou, *Solar thermal collectors and applications*, vol. 30, no. 3. 2004.
- [2] International Energy Agency IEA, "Solar Photovoltaic Energy," *Technol. Roadmap*, p. 60, 2014.
- [3] IEA, "Key CO2 Emission Trends," *IEA - Int. Energy Agency*, p. 16, 2016.
- [4] S. F. Ahmed, M. Khalid, W. Rashmi, A. Chan, and K. Shahbaz, "Recent progress in solar thermal energy storage using nanomaterials," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 67, pp. 450–460, 2017.
- [5] Y. Hou, R. Vidu, and P. Stroeve, "Solar Energy Storage Methods," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 50, no. 15, pp. 8954–8964, 2011.
- [6] S. A. Angayarkanni and J. Philip, "Review on thermal properties of nanofluids: Recent developments," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 225, pp. 146–176, 2015.
- [7] R. Serrano-López, J. Fradera, and S. Cuesta-López, "Molten salts database for energy applications," *Chem. Eng. Process.*, 2013.
- [8] M. W. Thoms, "Adsorption at the Nanoparticle Interface for Increased Thermal Capacity in Solar Thermal Systems," no. 2010, 2012.
- [9] T. Bauer, N. Pflieger, D. Laing, W. D. Steinmann, M. Eck, and S. Kaesche, *High-Temperature Molten Salts for Solar Power Application*. Elsevier Inc., 2013.
- [10] V. B. PAWAR, "COMPUTATIONAL ANALYSIS OF NANOSTRUCTURES FORMED IN," *Univ. TEXAS Arlingt.*, no. December, 2014.
- [11] B. C. Staley, *Juice from Concentrate*. .
- [12] H. Tiznobaik and D. Shin, "Enhanced specific heat capacity of high-temperature molten salt-based nanofluids," *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 57, no. 2, pp. 542–548, 2013.
- [13] B. Dudda and D. Shin, "Effect of nanoparticle dispersion on specific heat capacity of a binary nitrate salt eutectic for concentrated solar power applications," *Int. J. Therm. Sci.*, vol. 69, pp. 37–42, 2013.
- [14] G. Janz, C. Allen, N. Bansal, R. Murphy, and R. Tomkins, *Physical properties data compilations relevant to energy storage*. .
- [15] B.-X. Wang, L.-P. Zhou, and X.-F. Peng, "Surface and Size Effects on the Specific Heat Capacity of Nanoparticles," *Int. J. Thermophys.*, vol. 27, no. 1, pp. 139–151, 2006.
- [16] W. Lan, Z. Tan, S. Meng, D. Liang, and L. Guanghai, "Enhancement of molar heat capacity of nanostructured Al₂O₃," *J. Nanoparticle Res.* 3, vol. 3, no. 4, pp. 483–487, 2011.
- [17] D. Shin and D. Banerjee, "Enhancement of specific heat capacity of high-temperature silica-nanofluids synthesized in alkali chloride salt eutectics for solar thermal-energy storage

- applications," *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 54, no. 5–6, pp. 1064–1070, 2011.
- [18] L. Xue, P. Keblinski, S. R. Phillpot, S. U. S. Choi, and J. A. Eastman, "Effect of liquid layering at the liquid-solid interface on thermal transport," *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 47, no. 19–20, pp. 4277–4284, 2004.
- [19] L. Li, Y. Zhang, H. Ma, and M. Yang, "Molecular dynamics simulation of effect of liquid layering around the nanoparticle on the enhanced thermal conductivity of nanofluids," *J. Nanoparticle Res.*, vol. 12, no. 3, pp. 811–821, 2010.
- [20] S. Jayaraman, A. P. Thompson, O. A. von Lilienfeld, and E. J. Maginn, "Molecular Simulation of the Thermal and Transport Properties of Three Alkali Nitrate Salts," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 49, no. 2, pp. 559–571, 2010.
- [21] M. C. C. Ribeiro, "On the Chemla effect in molten alkali nitrates," *J. Chem. Phys.*, vol. 117, no. 1, pp. 266–276, 2002.
- [22] K. E. Gutowski, B. Gurkan, and E. J. Maginn, "Force field for the atomistic simulation of the properties of hydrazine, organic hydrazine derivatives, and energetic hydrazinium ionic liquids," *Pure Appl. Chem.*, vol. 81, no. 10, pp. 1799–1828, 2009.
- [23] "ModelBookRaotab.pdf." .
- [24] G. Qiao, M. Lasfargues, A. Alexiadis, and Y. Ding, "Simulation and experimental study of the specific heat capacity of molten salt based nanofluids," *Appl. Therm. Eng.*, vol. 111, pp. 1517–1522, 2016.
- [25] P. Ugliengo, M. Sodupe, F. Musso, I. J. Bush, R. Orlando, and R. Dovesi, "Realistic models of hydroxylated amorphous silica surfaces and MCM- 41 mesoporous material simulated by large-scale periodic B3LYP calculations," *Adv. Mater.*, vol. 20, no. 23, pp. 4579–4583, 2008.
- [26] A. Pedone, G. Malavasi, M. C. Menziani, A. N. Cormack, and U. Segre, "A new self-consistent empirical interatomic potential model for oxides, silicates, and silicas-based glasses," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 24, pp. 11780–11795, 2006.
- [27] D. R. Tobergte and S. Curtis, "Propiedades NaNO₃," *J. Chem. Inf. Model.*, vol. 53, no. 9, pp. 1689–1699, 2013.
- [28] T. Jriri, J. Rogez, C. Bergman, and J. C. Mathieu, "Thermodynamic study of the condensed phases of NaNO₃, KNO₃ and CsNO₃ and their transitions," *Thermochim. Acta*, vol. 266, no. C, pp. 147–161, 1995.
- [29] H.-M. Zhu, S. Toshihito, and S. Yuruzu, "Ultrasonic Velocity and Absorption Coefficient in Molten Alkali Metal Nitrates and Carbonates." p. 937–944 Vol.55.
- [30] Y. Takahashi, R. Sakamoto, and M. Kamimoto, "Heat capacities and latent heats of LiNO₃, NaNO₃, and KNO₃," *Int. J. Thermophys.*, vol. 9, no. 6, pp. 1081–1090, 1988.
- [31] T. Bauer, D. Laing, and R. Tamme, "Characterization of sodium nitrate as phase change material," *Int. J. Thermophys.*, vol. 33, no. 1, pp. 91–104, 2012.
- [32] K. Ichikawa and T. Matsumoto, "Heat Capacities of Lithium, Sodium, Potassium, Rubidium, and Caesium Nitrates in the Solid and Liquid States.," *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 56, no. 7. pp. 2093–2100, 1983.

- [33] Q. Xie, Q. Zhu, and Y. Li, "Thermal Storage Properties of Molten Nitrate Salt-Based Nanofluids with Graphene Nanoplatelets.," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 11, no. 1, p. 306, 2016.
- [34] M. Chieruzzi, G. F. Cerritelli, A. Miliozzi, and J. M. Kenny, "Effect of nanoparticles on heat capacity of nanofluids based on molten salts as PCM for thermal energy storage.," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 8, no. 1, p. 448, 2013.
- [35] Y. Luo, X. Du, A. Awad, and D. Wen, "Thermal energy storage enhancement of a binary molten salt via in-situ produced nanoparticles," *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 104, pp. 658–664, 2017.
- [36] G. Ferrer, C. Barreneche, A. Solé, I. Martorell, and L. F. Cabeza, "New proposed methodology for specific heat capacity determination of materials for thermal energy storage (TES) by DSC," *J. Energy Storage*, vol. 11, pp. 1–6, 2017.
- [37] M.-C. Lu and C.-H. Huang, "Specific heat capacity of molten salt-based alumina nanofluid.," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 8, no. 1, p. 292, 2013.
- [38] M. Chieruzzi, A. Miliozzi, T. Crescenzi, L. Torre, and J. M. Kenny, "A New Phase Change Material Based on Potassium Nitrate with Silica and Alumina Nanoparticles for Thermal Energy Storage," *Nanoscale Res Lett*, vol. 10, no. 1, p. 984, 2015.
- [39] P. K. Madathil, N. Balagi, P. Saha, J. Bharali, P. V. C. Rao, N. V. Choudary, and K. Ramesh, "Preparation and characterization of molten salt based nanothermic fluids with enhanced thermal properties for solar thermal applications," *Appl. Therm. Eng.*, vol. 109, pp. 901–905, 2016.

ABSTRACT

The development, research and innovation of energy storage systems are essential for our future and for the conservation of our planet. It is one of the basic ways for an energy transition to low carbon technologies, since they allow the complete use of renewable energies in our energy system.

Thermal storage systems in concentrate solar power (CSP) plants are extensively studied. They employ molten salts as a thermal energy storage (TES) material or as a heat-transfer fluid (HTF). These molten salts are commonly known as solar salts, which are a eutectic mixture of nitrates: 40% sodium nitrate (NaNO_3) and 60% potassium nitrate (KNO_3).

TES materials with high thermal properties, like high thermal stability and heat capacity (C_p), are required to obtain high efficiency CSP, since this determines the amount of energy that can be stored.

Recent research advances have shown that doping molten salts with low concentrations of nanoparticles leads to an abnormal increase of the C_p , giving rise to nanofluids.

Nowadays, there is no theoretical explanation for this phenomenon.

This work is focused on the study of this topic, by means of computational simulations (*molecular dynamics, MD*) in combination with experimental work.

Using the doping with silica (SiO_2) nanoparticles sodium nitrate (NaNO_3) salts, it was observed that the concentration of nanoparticles is a key factor: the highest increases (> 20%) in C_p were observed when using low concentrations of nanoparticles (around 1%), and a nanoparticle concentration limit was found around 4%, where the properties are being reduced. This trend was found in both computational simulations and experimental studies.

In addition, the influence of the nanoparticle size (1 or 3 nm in diameter) was analyzed computationally: an increase of C_p was observed using the larger nanoparticles in the same concentration.

Computational simulations showed that a denser layer of the liquid is found on the surface of the nanoparticles. Furthermore, analysis by SEM (Scanning Electron Microscope) showed the formation of aggregates when increasing concentration.

The results obtained in this study are consistent with the mechanism that causes the increase of C_p in nanofluids, *i.e.* the formation of a semi-solid layer on the surface of the nanoparticles.

More detailed studies are needed to better understand the mechanisms involved and/or confirm the one here purposed, but also to optimize the properties of these nanofluids.

RESUMEN

El desarrollo, investigación e innovación en sistemas de almacenamiento energético es indispensable para nuestro futuro y para la preservación de nuestro planeta. Es una de las vías indispensable para una transición energética a tecnologías de baja intensidad de carbono, puesto que con ellos se hace posible la total penetración de las energías renovables en nuestro sistema energético

Los sistemas de almacenamiento térmico en centrales solares de concentración (*CSP, Concentrate Solar Power*) son ampliamente estudiados. Estos emplean sales fundidas como material de almacenamiento térmico (*TES, Thermal Energy Storage*) o como fluido calotransportador (*HTF, Heat-transfer fluid*). Comúnmente estas sales fundidas son las denominadas sales solares, que son una mezcla eutéctica de nitratos: 40% nitrato de sodio (NaNO_3) y 60% nitrato de potasio (KNO_3).

Para una alta eficiencia en las CSP son necesarios materiales *TES* de elevadas propiedades térmicas, como es una elevada estabilidad térmica y alta capacidad calorífica C_p , ya que su valor determina la cantidad de energía que se va a poder almacenar.

Las últimas investigaciones revelan que con el dopaje de bajas concentraciones de nanopartículas en las sales fundidas se observa un incremento anómalo de la C_p , dando pie a los nanofluidos.

Este fenómeno a día de hoy carece de explicación teórica.

El presente trabajo aborda este tema. Para ello se ha realizado un estudio mediante simulaciones computacionales de dinámicas moleculares (*MD, Molecular Dynamics*) y además este es respaldado con un estudio experimental.

Con el dopaje de nanopartículas de Sílice (SiO_2) en sales de Nitrato Sódico (NaNO_3), se observó que la concentración de nanopartículas es un factor crucial: A bajas concentraciones alrededor del 1% de nanopartículas se alcanzaron los mayores incrementos de la C_p , por encima del 20% y se halló una concentración límite por el orden del 4% de nanopartículas a partir de la cual hubo un empeoramiento de las propiedades. Esta tendencia fue encontrada tanto en las simulaciones computacionales como experimentalmente.

Además computacionalmente se analizó la influencia del tamaño de las nanopartículas, que fueron de 1nm y 3nm de diámetro: se observó la tendencia de un mayor incremento de la C_p para una misma concentración en las nanopartículas de mayor tamaño.

En las simulaciones se puede observar la formación de una capa más densa del líquido en la superficie de las nanopartículas. Mediante SEM (*Scanning electron microscope*) además se observó la formación de agregados con el aumento de la concentración.

Los resultados obtenidos en este estudio tienen consistencia con que el mecanismo que provoca el incremento de la C_p de los nanofluidos es la formación de una capa semi-sólida en la superficie de las nanopartículas.

Estudios más rigurosos se han de llevar a cabo, para acabar de comprender los mecanismos involucrados y/o confirmar el propuesto, y poder optimizar las propiedades.

ANEXOS

ANEXO 1: Código del programa de simulación

```

units real      # A, fs, Kcal/mol, K, atm
boundary p p p
dimension 3
atom_style full

#-----Simulation Settings-----#
#
variable Ti     equal 10.0      # Initial Temperature
variable Tf     equal  773.0    # Final Temperature
variable Tc     equal 100.0    # Thermostat constant (high =>
weak)
#
variable Pi     equal 1.0       # Initial Pressure
variable Pf     equal 1.0       # Final Pressure
variable Pc     equal 1000      # Barostat constant (high      =>
weak)
#
variable dt     equal 1         # Timestep
variable Cutoff equal 11        # L-J / coul cutoff
#
variable Dump   equal 1e3       # Printing xyz coordinates period
variable RST    equal 100       # Printing restart file period
variable Out    equal 100       # Printing thermo output period
#
variable T_eq   equal 5e4       # Temperature equilibration steps
variable P_eq   equal 1e5       # Pressure equilibration steps
variable Prod   equal 1e5       # Production steps
#
#-----Potential Settings-----

pair_style      hybrid/overlay  buck ${Cutoff} coul/long ${Cutoff}
bond_style      harmonic
angle_style     harmonic
dihedral_style  harmonic
improper_style  harmonic

special_bonds   lj/coul 0.0 0.0 0.0
kpace_style     pppm 1e-4
#-----Input and Atomic Settings-----

```

```
read_data      data.NaNO3_ribeiro
replicate      18 12 6          #36 24 12
group NaNO3    type 1 2 3

neighbor 2.0 bin

#-----Nanoparticle introduction-----

# Escoger una región donde poner la nanoparticula y vaciar esa
región

#          Esto es un comentario
#####
#####
#          # esfera x0      y0      z0      r      units Å...
##region   void sphere     0      0      0      0      units box
#####
#####
#          #cubox0 xfy0 xfz0 zf units Å...      #
#region     void1 block 0  20 0  20 0  20 units box      #
#####
###
#          fin del comentario

region      void1  sphere  15      15      15      10
units box
delete_atoms region  void1 mol yes

# cargar el fichero de la nanoparticula e insertarla en el centro
del hueco

#Improper          #Atom #Bond #Angle      #Dihedral
molecule          nanoP      nanopart_1nm.mol offset  3      1      1
0                  1
create_atoms 0      single  15  15  15  mol nanoP  39073
remap yes

group flx      type 1 2 3
group rig      type 4 5 6 7

set type 4 charge 0.425      # Carga del H
set type 5 charge -0.955209  # Carga del O
set type 6 charge -0.955209  # Carga del Oh
set type 7 charge 1.910418   # Carga del Si
```

```

#-----ForceField Modifications-----

#           A           Ĩ           C
pair_coeff 1 1 buck 9778.06 0.31696 24.18
pair_coeff 1 2 buck 18139.97 0.2884 79.149
pair_coeff 1 3 buck 24650.29 0.2727 79.193
    pair_coeff 1 4 buck 8387.20 0.13977 0
    pair_coeff 1 5 buck 12179.49 0.17405 122.167
    pair_coeff 1 6 buck 12179.49 0.17405 122.167
    pair_coeff 1 7 buck 26618.00 0.16656 590.391

pair_coeff 2 2 buck 33652.75 0.2646 259.079
pair_coeff 2 3 buck 45730.51 0.2513 259.22
    pair_coeff 2 4 buck 15559.70 0.0528 0
    pair_coeff 2 5 buck 22595.03 0.15677 399.908
    pair_coeff 2 6 buck 22595.04 0.15677 399.908
    pair_coeff 2 7 buck 49381.16 0.15067 1932.615

pair_coeff 3 3 buck 62142.9 0.2392 259.367
    pair_coeff 3 4 buck 21143.97 0.12224 0
    pair_coeff 3 5 buck 30704.25 0.1476 400.14
    pair_coeff 3 6 buck 30704.25 0.1476 400.14
    pair_coeff 3 7 buck 67103.75 0.14225 1933.733

    pair_coeff 4 4 buck 7194.197 0.25 0
    pair_coeff 4 5 buck 10447.05 0.15172 0
    pair_coeff 4 6 buck 10447.05 0.15172 0
    pair_coeff 4 7 buck 22831.91 0.14600 0

    pair_coeff 5 5 buck 15170.70 0.386 617.24
    pair_coeff 5 6 buck 15170.70 0.386 617.24
    pair_coeff 5 7 buck 33155.37 0.18383 2982.90

    pair_coeff 6 6 buck 15170.70 0.386 617.24
    pair_coeff 6 7 buck 33155.37 0.18383 2983.90

    pair_coeff 7 7 buck 72460.64 0.351 14415.29
pair_coeff * * coul/long
pair_modify tail yes shift no

bond_coeff      1      525.0 1.2676      # enlace NO del NO3
bond_coeff      2      0      0      # enlace H-Oh
bond_coeff      3      0      0      # enlace O-Si
bond_coeff      4      0      0      # enlace Oh-Si

```

```
angle_coeff 1 105.0 120 # angulos del NO3
angle_coeff 2 0 0 # angulo H-Oh-Si
angle_coeff 3 0 0 # angulo O-Si-O
angle_coeff 4 0 0 # angulo O-Si-Oh
angle_coeff 5 0 0 # angulo Oh-Si-Oh
angle_coeff 6 0 0 # angulo Si-O-Si

dihedral_coeff 1 0 1 1 # dihedro H-Oh-Si-O
dihedral_coeff 2 0 1 1 # dihedro H-Oh-Si-Oh
dihedral_coeff 3 0 1 1 # dihedro Si-O-Si-O
dihedral_coeff 4 0 1 1 # dihedro Si-O-Si-Oh

improper_coeff 1 60.0 0.00 # impropio del NO3

#-----Writing Settings -----

neigh_modify delay 5 check yes
variable IFT equal (-((zhi-zlo)/2.0)*(((pxx+pyy)/2.0)-
pzz))*0.0101325
#fix average all ave/time 1 5000 5000 c_thermo_temp
c_thermo_press c_thermo_press[1] c_thermo_press[2]
c_thermo_press[3] v_TotEng v_IFT file ave.lammps

thermo ${Out}
thermo_style custom step time cpu temp press vol density lx ly lz
etotal pe ke evdwl ecoul elong ebond eangle edihed eimp emol etail
enthalpy pxx pyy pzz v_IFT

dump 1 all atom ${Dump} xyz.lammpstrj # Write traj. each10 steps
dump_modify 1 sort 1 # Write traj. each10 steps
restart ${RST} NaNO3_restart_equil_1 NaNO3_restart_equil_2
timestep ${dt}

#-----Run Settings-----

#----- Thermal Equilibration process -----#
fix S1 flx nve #
fix S2 rig rigid/nve molecule #
fix T all langevin ${Ti} ${Tf} ${Tc} 937619 #
#
run ${T_eq} #
#-----#
```

```

unfix S1
unfix S2
unfix T

#----- Pressure Equilibration process -----
-----#
fix T1 flx nvt temp ${Tf} ${Tf} ${Tc}
#
fix T2 rig rigid/nvt molecule temp ${Tf} ${Tf} ${Tc}
#
fix P all press/berendsen aniso ${Pi} ${Pf} 200000
#
#
run ${P_eq}
#
-----#
-----#

unfix T2
unfix P

#----- Production phase -----
-----#
fix P rig rigid/npt molecule temp ${Tf} ${Tf} ${Tc} aniso ${Pf}
${Pf} ${Pc}
#
#
run ${Prod}
#
-----#
-----#

write_data data.out
write_restart rst.out

```

ANEXO 2: Archivo de datos del sistema NaNO_3

LAMMPS description

```
60 atoms
36 bonds
36 angles
0 dihedrals
12 impropers

7 atom types
4 bond types
6 angle types
4 dihedral types
1 improper types

    100 extra bond per atom
    100 extra angle per atom
    150 extra dihedral per atom
    150 extra improper per atom
    200 extra special per atom

0.000 5.0701 xlo xhi
0.000 8.7817 ylo yhi
0.000 16.8220 zlo zhi
```

Masses

```
1 22.98977
2 14.00670
3 15.99950
4 1.007400
5 15.99950
6 15.99950
7 28.08804
```

Atoms

```
1 1 1 1.0000000 0.000000 0.000000 0.000000
2 1 2 0.9500000 0.000000 0.000000 4.205000
3 1 3 -0.6500000 1.239000 0.000000 4.205000
4 1 3 -0.6500000 -0.620000 1.073000 4.205000
5 1 3 -0.6500000 -0.620000 -1.073000 4.205000
6 2 1 1.0000000 0.000000 0.000000 8.411000
```

7 2 2 0.9500000 0.000000 0.000000 12.616000
8 2 3 -0.6500000 0.620000 1.073000 12.616000
9 2 3 -0.6500000 0.620000 -1.073000 12.616000
10 2 3 -0.6500000 -1.239000 0.000000 12.616000
11 3 1 1.0000000 0.000000 2.927000 2.804000
12 3 2 0.9500000 0.000000 2.927000 7.009000
13 3 3 -0.6500000 0.620000 1.854000 7.009000
14 3 3 -0.6500000 -1.239000 2.927000 7.009000
15 3 3 -0.6500000 0.620000 4.000000 7.009000
16 4 1 1.0000000 0.000000 2.927000 11.215000
17 4 2 0.9500000 0.000000 2.927000 15.420000
18 4 3 -0.6500000 1.239000 2.927000 15.420000
19 4 3 -0.6500000 -0.620000 1.854000 15.420000
20 4 3 -0.6500000 -0.620000 4.000000 15.420000
21 5 1 1.0000000 2.535000 4.391000 0.000000
22 5 2 0.9500000 2.535000 4.391000 4.205000
23 5 3 -0.6500000 1.915000 3.318000 4.205000
24 5 3 -0.6500000 1.915000 5.464000 4.205000
25 5 3 -0.6500000 3.774000 4.391000 4.205000
26 6 1 1.0000000 2.535000 4.391000 8.411000
27 6 2 0.9500000 2.535000 4.391000 12.616000
28 6 3 -0.6500000 3.155000 3.318000 12.616000
29 6 3 -0.6500000 1.296000 4.391000 12.616000
30 6 3 -0.6500000 3.155000 5.464000 12.616000
31 7 1 1.0000000 2.535000 1.464000 5.607000
32 7 2 0.9500000 2.535000 1.464000 1.402000
33 7 3 -0.6500000 3.155000 0.390000 1.402000
34 7 3 -0.6500000 3.155000 2.537000 1.402000
35 7 3 -0.6500000 1.296000 1.464000 1.402000
36 8 1 1.0000000 2.535000 1.464000 14.018000
37 8 2 0.9500000 2.535000 1.464000 9.813000
38 8 3 -0.6500000 1.915000 2.537000 9.813000
39 8 3 -0.6500000 1.915000 0.390000 9.813000
40 8 3 -0.6500000 3.774000 1.464000 9.813000
41 9 1 1.0000000 0.000000 5.854000 5.607000
42 9 2 0.9500000 0.000000 5.854000 9.812000
43 9 3 -0.6500000 0.620000 4.781000 9.812000
44 9 3 -0.6500000 -1.239000 5.854000 9.812000
45 9 3 -0.6500000 0.620000 6.927000 9.812000
46 10 1 1.0000000 0.000000 5.854000 14.018000
47 10 2 0.9500000 0.000000 5.854000 1.402000
48 10 3 -0.6500000 1.239000 5.854000 1.402000
49 10 3 -0.6500000 -0.620000 4.781000 1.402000
50 10 3 -0.6500000 -0.620000 6.927000 1.402000

```
51 11 1 1.000000 2.535000 7.318000 2.804000
52 11 2 0.950000 2.535000 7.318000 7.009000
53 11 3 -0.650000 1.915000 6.245000 7.009000
54 11 3 -0.650000 1.915000 8.391000 7.009000
55 11 3 -0.650000 3.774000 7.318000 7.009000
56 12 1 1.000000 2.535000 7.318000 11.215000
57 12 2 0.950000 2.535000 7.318000 15.420000
58 12 3 -0.650000 3.155000 6.245000 15.420000
59 12 3 -0.650000 1.296000 7.318000 15.420000
60 12 3 -0.650000 3.155000 8.391000 15.420000
```

Bonds

```
1 1 2 3
2 1 2 4
3 1 2 5
4 1 7 8
5 1 7 9
6 1 7 10
7 1 12 13
8 1 12 14
9 1 12 15
10 1 17 18
11 1 17 19
12 1 17 20
13 1 22 23
14 1 22 24
15 1 22 25
16 1 27 28
17 1 27 29
18 1 27 30
19 1 32 33
20 1 32 34
21 1 32 35
22 1 37 38
23 1 37 39
24 1 37 40
25 1 42 43
26 1 42 44
27 1 42 45
28 1 47 48
29 1 47 49
30 1 47 50
31 1 52 53
```

32 1 52 54
33 1 52 55
34 1 57 58
35 1 57 59
36 1 57 60

Angles

1 1 3 2 4
2 1 3 2 5
3 1 4 2 5
4 1 8 7 9
5 1 8 7 10
6 1 9 7 10
7 1 13 12 14
8 1 13 12 15
9 1 14 12 15
10 1 18 17 19
11 1 18 17 20
12 1 19 17 20
13 1 23 22 24
14 1 23 22 25
15 1 24 22 25
16 1 28 27 29
17 1 28 27 30
18 1 29 27 30
19 1 33 32 34
20 1 33 32 35
21 1 34 32 35
22 1 38 37 39
23 1 38 37 40
24 1 39 37 40
25 1 43 42 44
26 1 43 42 45
27 1 44 42 45
28 1 48 47 49
29 1 48 47 50
30 1 49 47 50
31 1 53 52 54
32 1 53 52 55
33 1 54 52 55
34 1 58 57 59
35 1 58 57 60
36 1 59 57 60

Improvers

1 1 2 3 4 5
2 1 7 8 9 10
3 1 12 13 14 15
4 1 17 18 19 20
5 1 22 23 24 25
6 1 27 28 29 30
7 1 32 33 34 35
8 1 37 38 39 40
9 1 42 43 44 45
10 1 47 48 49 50
11 1 52 53 54 55
12 1 57 58 59 60

ANEXO 3: Fichero de nanopartícula

LAMMPS data file. CGCMM style. atom_style full generated by
VMD/TopoTools v1.7 on Sun Jun 04 00:31:00 +0200 2017

9 atoms
8 bonds
10 angles
12 dihedrals
0 impropers

Masses

1 1.007940 # H
2 32.064999 # S
3 28.085501 # Si

Charges

1 0
2 0
3 0
4 0
5 0
6 0
7 0
8 0
9 0

Coords

1 3.511000 -2.497000 5.341000 # S MOL
2 2.417000 -3.510000 7.492000 # S MOL
3 4.916000 -2.690000 7.574000 # S MOL
4 4.309000 -4.831000 6.198000 # S MOL
5 3.788000 -3.382000 6.651000 # Si MOL
6 3.368000 -5.428000 5.418000 # H MOL
7 4.489000 -1.460000 7.966000 # H MOL
8 3.069000 -1.265000 5.711000 # H MOL
9 1.996000 -2.271000 7.864000 # H MOL

Types

1 1 2
2 1 2
3 1 2
4 1 2
5 1 3
6 2 1
7 2 1
8 2 1
9 2 1

Bonds

1 2 1 5
2 1 1 8
3 2 2 5
4 1 2 9
5 2 3 5
6 1 3 7
7 2 4 5
8 1 4 6

Angles

1 1 5 1 8
2 1 5 2 9
3 1 5 3 7
4 1 5 4 6
5 2 1 5 2
6 2 1 5 3
7 2 1 5 4
8 2 2 5 3
9 2 2 5 4
10 2 3 5 4

Dihedrals

1 1 8 1 5 2
2 1 8 1 5 3
3 1 8 1 5 4
4 1 9 2 5 1
5 1 9 2 5 3
6 1 9 2 5 4
7 1 7 3 5 1
8 1 7 3 5 2

9 1 7 3 5 4
10 1 6 4 5 1
11 1 6 4 5 2
12 1 6 4 5 3

Special Bond Counts

1 2 3 3
2 2 3 3
3 2 3 3
4 2 3 3
5 4 4 0
6 1 1 3
7 1 1 3
8 1 1 3
9 1 1 3

Special Bonds

1	5	8	2	3	4	9
7 6						
2	5	9	1	3	4	8
7 6						
3	5	7	1	2	4	8
9 6						
4	5	6	1	2	3	8
9 7						

