



Ricerca di Sistema elettrico

## Materiali piroelettrici ceramici

A. Montone, F. Mazzanti, S. Grilli, L. Pilloni, E. Salernitano, D. Mirabile Gattia

## MATERIALI PIROELETTRICI CERAMICI

A. Montone, F. Mazzanti, S. Grilli, L. Pilloni, E. Salernitano, D. Mirabile Gattia (ENEA)

Dicembre 2019

### Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - I annualità

Obiettivo: *Tecnologie*

Progetto: 1.3 "Materiali di frontiera per usi energetici"

Work package: WP1- Sviluppo di nuovi materiali attivi per lo sviluppo di generatori termoelettrici e piroelettrici

Linea di attività: LA1.4 Definizione iniziale dei processi e macchinari di fabbricazione a film sottile

Responsabile del Progetto: Daniele Mirabile Gattia (ENEA)

Responsabile del Work package: Francesca Di Benedetto (ENEA)

Gli autori desiderano ringraziare la Dr.ssa Radenka Krsmanovic Whiffen vincitrice della borsa biennale di Horizon 2020 dell'Unione europea nell'ambito dell'accordo Marie Skłodowska-Curie N. 797951 ospite presso l'ENEA Casaccia per il suo contributo sui materiali piroelettrici.

## Indice

SOMMARIO .....	4
1 INTRODUZIONE .....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	8
2.1 EFFETTO PIEZOELETTRICO E PIROELETTRICO.....	8
2.2 I MATERIALI PIROELETTRICI .....	9
2.3 NANOPOLVERI DI ZNS .....	12
2.4 PROGETTAZIONE IMPIANTO PILOTA .....	16
2.5 PECULIARITÀ DEI MATERIALI PIROELETTRICI DI NATURA CERAMICA .....	18
2.6 TECNICHE DI FABBRICAZIONE DEI MATERIALI CERAMICI .....	19
2.7 FORMATURA MEDIANTE PRESSATURA UNIASSIALE E ISOSTATICA A FREDDO .....	20
2.7.1 <i>Pressatura uniassiale</i> .....	20
2.7.2 <i>Pressatura isostatica a freddo</i> .....	21
2.8 SINTERIZZAZIONE .....	22
2.8.1 <i>Sinterizzazione allo stato solido</i> .....	22
2.8.2 <i>Sinterizzazione con limitazione della crescita dei grani: Two Step Sintering</i> .....	23
3 CONCLUSIONI.....	24
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....	25

## Sommario

A causa della sempre crescente richiesta di energia, il tema del recupero di energia è divenuto negli ultimi anni un argomento di intensa attività di ricerca. Tra le diverse soluzioni di “*energy harvesting*”, quella basata sui materiali piroelettrici è ancora in fase di studio e, ad oggi, pochi sono i materiali investigati per quest’applicazione. Tra quelli indicati in letteratura, sono stati approfonditi i materiali ritenuti più promettenti in termini di economicità, ridotto impatto ambientale ed ampio intervallo di temperatura di esercizio e processabilità tramite tecniche industriali a basso costo.

Nel primo anno è stata effettuata la messa a punto della procedura di sintesi per la produzione di nanopolveri di wurtzite. In particolare, i piroelettrici a base wurtzite sono materiali a basso costo, strutturalmente semplici, non tossici ed ecologici, con elevata stabilità chimica e termica e che possiedono conducibilità termiche più elevate rispetto ai ferroelettrici, consentendo loro di reagire più rapidamente alle variazioni di temperatura. Il solfuro di Zinco (ZnS) con struttura wurtzite nella forma nanocristallina è stabile a temperatura ambiente ed è possibile ridurre la temperatura di trasformazione di fase. È stata trovata una sintesi semplice e facilmente scalabile per la produzione di ZnS di wurtzite nanocristallina anche per sviluppare ceramici piroelettrici in forma bulk e con alta densità, per nuove applicazioni di recupero di energia.

In questa fase di preselezione dei materiali sono state identificate le tecniche di formatura adatte ai materiali ceramici e facilmente scalabili a livello industriale.

L’obiettivo di massimizzare la densità dei componenti ceramici in forma *bulk* è stato perseguito tramite lo studio di processi di fabbricazione che utilizzano impianti disponibili commercialmente anche su scala industriale, in un’ottica di semplificare il trasferimento tecnologico dei risultati che si perseguiranno nel progetto.

Alla fine dell’annualità, l’attività condotta ha permesso di identificare materiali piroelettrici più idonei e la messa a punto della sintesi delle polveri idonee a temperature di lavoro elevate (sui 150°C). Inoltre verranno identificate e definite le principali caratteristiche dei materiali ceramici potenzialmente utilizzabili come materiali piroelettrici, dei processi di preparazione a partire dalle polveri (tecniche di formatura e sinterizzazione).

## 1 Introduzione

La rapida evoluzione dei dispositivi elettronici, dalla nascita della nanoelettronica ad oggi, ha permesso la crescita della potenza di calcolo disponibile su oggetti di dimensioni sempre minori. Gli odierni microsistemi o micro sistemi elettro meccanici (*Micro Electro Mechanical Systems, MEMS*) sono dispositivi complessi di dimensioni estremamente ridotte prodotti con tecnologie simili a quelle utilizzate per i microcircuiti che abbinano funzioni elettroniche a funzioni meccaniche ottenute mediante spostamento e deformazione di vere e proprie micro-strutture [1, 2, 3].

La ricerca nel campo dei microsistemi è stata oggetto di un notevole sviluppo negli ultimi 20 anni, a causa dell'introduzione di tali dispositivi nel mercato di grande consumo. Ad oggi, microsistemi sono presenti in moltissimi oggetti comunemente utilizzati dal consumatore medio, si citano ad esempio gli *smartphone* in cui sono presenti micro accelerometri e micro giroscopi. Le applicazioni sono numerose e in continua evoluzione, negli ultimi anni si registrano sviluppi legati in modo particolare all'ambito biomedico, a quello del recupero di energia (*Energy harvesting*) e, più recentemente, in ambito strutturale, per il monitoraggio di strutture ed infrastrutture [4].

Oggigiorno, le batterie sono la predominante fonte di energia elettrica per i sistemi compatti *low power*, specialmente per i dispositivi elettronici portatili. Nonostante la notevole crescita della loro durata media, esse sono ancora soggette a degradazione nel tempo e rappresentano un limite per la durata del sistema. Sebbene la nascita delle batterie a basso costo abbia favorito la diffusione dei sistemi portatili, esse attualmente ne ritardano l'ulteriore espansione poiché la loro sostituzione e il loro smaltimento non sono possibili nella maggior parte delle applicazioni a cui i moderni dispositivi wireless sono destinati. Inoltre, la densità di energia spesso è insufficiente a garantire un'adeguata autonomia, nonostante la ricerca sia indirizzata verso lo sviluppo di nuove tecnologie e di nuovi materiali che incrementino la densità di energia delle batterie riducendone le dimensioni (tabella 1).

**Tabella 1: Consumo tipico di alcuni dispositivi elettronici portatili [5]**

Tipo dispositivo	Consumo	Autonomia
Smartphone	1 W	5 ore
MP3 player	50 mW	15 ore
Apparecchio acustico	1 mW	5 giorni
Pacemaker	50 $\mu$ W	7 anni
Orologio al quarzo	5 $\mu$ W	5 anni

Si capisce, quindi, la necessità di cercare metodi alternativi di alimentazione dei dispositivi, valutando la possibilità di utilizzare in modo sostenibile tutte le fonti energetiche disponibili, comprese quelle fruibili "gratuitamente" nell'ambiente circostante; di qui il fenomeno dell'*energy harvesting* e *scavenging*. L'approccio ad oggi più interessante per la risoluzione di questo tipo di problemi è quello di far produrre al dispositivo stesso l'energia di cui ha bisogno.

Sono stati realizzati, per esempio, prototipi di nanogeneratori che utilizzano film sottili piezoelettrici per alimentare display LCD e caricare batterie al Litio [6].

Si tratta del tentativo di riciclare energia dalle forme in cui normalmente essa pare destinata ad essere persa ai fini di un utilizzo attivo, ed è quindi il processo attraverso il quale si cattura energia da fonti esterne (energia solare, energia termica, energia cinetica da vibrazioni, energia eolica, energia da campi elettromagnetici) e la si trasforma in energia elettrica utilizzabile, per esempio, da dispositivi elettronici.

La ricerca in questo campo ha condotto alla nascita di tecniche efficienti per la raccolta e la conversione di piccoli quantitativi di energia ricavati dall'ambiente. In parallelo, lo sviluppo di nuove tecniche di gestione della potenza e la nascita di microprocessori capaci di ottimizzare i consumi hanno fatto crescere l'interesse per nuove applicazioni in cui i dispositivi autoalimentati sono fondamentali. Questo filone di ricerca esiste da diversi anni, ma sta rapidamente conseguendo un notevole interesse per la recente applicazione allo scopo di dispositivi di dimensioni milli e micrometriche. Tecnicamente questi sistemi, prodotti adattando le tecniche di fabbricazione microelettroniche alla produzione di strutture meccaniche tridimensionali, sono detti microelettromeccanici, e battezzati come 'power MEMS' quando esplicitamente destinati a raccogliere energia [4].

I sistemi autonomi, che utilizzano le moderne tecnologie di *energy scavenging*, sono particolarmente interessanti quando è necessario che il dispositivo utilizzato rimanga fisso per un lungo periodo di tempo, come i sensori, in posti difficilmente raggiungibili, dove però è disponibile una fonte di energia che rifornisca continuamente il sistema.

Le possibili applicazioni sono numerose:

- Domotica : sicurezza, HVAC, gestione illuminazione, controllo accessi, irrigazione, ...
- Salute: monitoraggio pazienti, controllo fitness, dispositivi medici (es. *pacemaker*), ...
- Controllo Industriale: gestione apparecchiature, controllo processi, ...
- Elettronica di consumo: *smartphone*, lettori MP3, sistemi GPS, cellulari, mouse, tastiere, ...

Il vantaggio di un simile approccio risiede nel fatto che gli *scavenger* raccolgono energia da fonti naturali che sono totalmente e liberamente fruibili, come ad esempio il gradiente di temperatura prodotto da un motore durante il suo funzionamento, oppure l'energia elettromagnetica presente nelle aree urbane, dovuta alle trasmissioni di radio e televisioni, o anche l'energia cinetica raccolta da vibrazioni o, in generale, dal movimento (tabella 2). Inoltre, risulta evidente come l'ambiente rappresenti una fonte infinita di energia, se confrontato con la quantità di energia immagazzinabile nei comuni accumulatori come batterie, condensatori e simili.

**Tabella 2. Tecniche e densità di potenza di alcune forme di Energy Harvesting e Scavenging [7]**

Source	Method	Power Density
Vibrational Microgenerators	Piezoelectricity	800 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$
Ambient Radio Frequency	Electromagnetic	< 1 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$
Ambient Airflow	Microturbines	1 $\text{mW}/\text{cm}^2$
Ambient Light (office) (Bright sunlight)	Photovoltaic	100 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 100 $\text{mW}/\text{cm}^2$
Low Temperature Heat	Thermoelectric	60 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$
Low Temperature Heat	Pyroelectric	300 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$
Lithium-ion batteries		0.5W-hr/ $\text{cm}^3$

Del resto, lo sviluppo tecnologico, orientato sempre di più al *low-power*, ha dato vita a componenti elettronici in grado di funzionare con energie minime dell'ordine dei milliwatt, accumulandole per esempio tramite condensatori e convertendole in modo opportuno. In molti casi questo è sufficiente ad alimentare dispositivi portatili a microcontrollore, come sensori wireless e sistemi di monitoraggio remoti. Si comprende, quindi, come sia assolutamente da promuovere lo studio e sviluppo di dispositivi in grado di produrre anche piccole quantità di energia elettrica [8, 9].

Tra i meccanismi di funzionamento degli *energy harvester*, l'effetto piroelettrico costituisce un'opzione studiata ma ancora poco applicata. I materiali piroelettrici presentano la spontanea capacità di generare temporaneamente un potenziale elettrico, nel momento stesso che siano scaldati o raffreddati [4, 10-13].

Nell'ambito dei sensori, l'effetto piroelettrico è in grado di produrre correnti dell'ordine dei nano ampere (nA), e questo chiaramente limita l'impiego dei materiali e generatori piroelettrici all'alimentazione di piccoli dispositivi elettronici [14-19].

La selezione del materiale piroelettrico più idoneo ad una data applicazione dipende dall'efficienza di conversione energetica. Una misura di tale efficienza è il parametro  $k_p^2$ , che è comunemente detto *coefficiente di accoppiamento piroelettrico*. Valori tipici di tale indice e delle caratteristiche termoelettriche di alcuni materiali sono riportate in tabella 3.

Tali valori vengono utilizzati per quantificare la conversione energetica da energia termica ad energia elettrica. Come è possibile osservare i materiali piezoelettrici (PZT) hanno il valore più elevato di coefficiente piroelettrico, motivo per il quale saranno in seguito presi in considerazione.

**Tabella 3. Proprietà di alcuni materiali piroelettrici [20, 21]**

Materiali	Temper. Curie [°C]	Condut. Termica [WmK <sup>-1</sup> ]	Permet. Relativa [ε <sub>r</sub> ]	Coef. Carica Piroelet. 10 <sup>-4</sup> [C(m <sup>2</sup> K) <sup>-1</sup> ]	Coef. Voltag. Piroelet. 10 <sup>6</sup> [V(mK) <sup>-1</sup> ]	Accop. k <sub>p</sub> <sup>2</sup> [%]
Single Crystal						
TGS	49.0	0.4	30.0	3.5	1.3	7.5
LiTaO <sub>3</sub>	618.0	4.2	45.0	2.0	0.5	1.0
Ceramics						
BaTiO <sub>3</sub>	120.0	3.0	1000.0	4.0	0.05	0.2
PZT	340.0	1.2	1600.0	4.2	0.03	0.14
Polimerici						
PVFD	205.0	0.13	12.0	0.4	0.4	0.2
PbTiO <sub>3</sub>	470.0	2.0	200.0	2.3	0.13	0.39

In particolare i materiali che si sono considerati sono i cosiddetti *piroelettrici*, che, come si evince dal grafico di figura 1, sono una sottoclasse dei materiali piezoelettrici, caratterizzati dal possedere un dipolo elettrico.

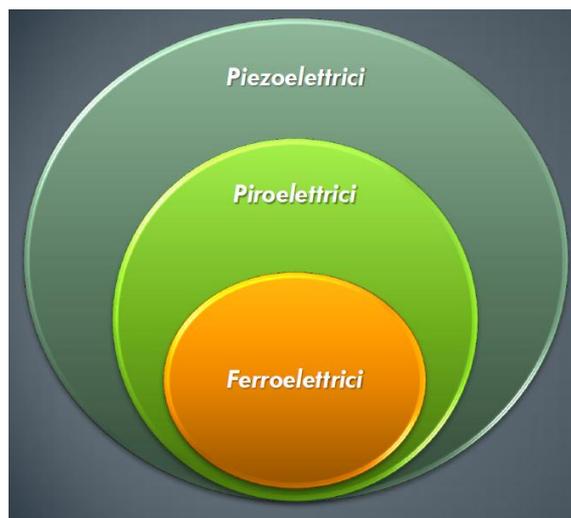


Figura 1. Classi di materiali utilizzabili per l' energy harvesting

## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

### 2.1 Effetto piezoelettrico e piroelettrico

Come anticipato nell'Introduzione, i materiali che verranno sviluppati all'interno di questo progetto sono materiali piroelettrici, che sono un caso particolare dei materiali piezoelettrici.

Affinché in un materiale cristallino avvenga l'**effetto piezoelettrico**, è necessario che nella sua struttura non sia presente un centro di simmetria, ovvero che il cristallo sia non centrosimmetrico. Una sollecitazione di trazione o compressione applicata a questi cristalli, li deforma ed induce una separazione delle cariche positive e negative che si concentrano in parti opposte della cella elementare, generando una polarizzazione della cella (formazione di dipolo elettrico). L'effetto è lineare, cioè la polarizzazione indotta varia proporzionalmente con lo stress applicato. Polarizzando l'intero materiale si ottiene una distribuzione di carica netta sulle superfici opposte che genera una differenza di potenziale.

Il fenomeno è anche inverso, così lo stesso cristallo, se invece di essere sottoposto ad una forza è esposto ad un campo elettrico, subirà una deformazione elastica che provoca un incremento o una riduzione della sua lunghezza, in accordo con la polarità del campo applicato (effetto piezoelettrico inverso).

La **piroelettricità** è la proprietà che hanno alcuni materiali piezoelettrici di variare la propria polarizzazione se sottoposti ad una variazione di temperatura, in assenza di campo magnetico applicato all'esterno.

Il coefficiente piroelettrico  $p_i$  è espresso come:

$$\Delta P = \Delta \theta \cdot p_i$$

dove  $\Delta P$  è la polarizzazione e  $\Delta \theta$  è la differenza di temperatura. Nella tabella 4 sono riportati i valori del coefficiente piroelettrico per alcuni materiali.

Tabella 4. Coefficienti piroelettrici di vari materiali a temperatura ambiente, in  $\mu\text{C}/\text{m}^2\text{K}$  [11, 22]

Material	Experimental value
Triglycine sulfate TGS (2)	-270
LiNbO <sub>3</sub> (3m)	-83
LiTaO <sub>3</sub> (3m)	-176
Pb <sub>5</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>11</sub> (3)	-95
BaTiO <sub>3</sub> ( $\infty$ m)	-200
PbZr <sub>0.95</sub> Ti <sub>0.05</sub> O <sub>3</sub> ( $\infty$ m)	-268
ZnO (6mm)	-9.4
CdSe (6mm)	-3.5
CdS (6mm)	-4.0

Il fenomeno piroelettrico si manifesta nei cristalli appartenenti alla classe in cui esiste un asse polare (e quindi un momento di dipolo elettrico) in condizioni di non distorsione. Non appena la temperatura del materiale subisce una variazione uniforme sulla superficie, sulla superficie del cristallo si generano delle cariche elettriche, corrispondenti al cambiamento della polarizzazione spontanea, che producono una differenza di potenziale elettrico. Il fenomeno termina quando cessa la variazione di temperatura.

Al di sopra di una data temperatura, chiamata Temperatura di Curie ( $T_c$ ), i cristalli non possiedono un momento di dipolo, in quanto a tale temperatura avvengono transizioni di fase che comportano la perdita della polarizzazione spontanea. Vicino alla  $T_c$ , tuttavia, il valore del coefficiente piroelettrico cresce molto, e quindi anche l'effetto piroelettrico. (v. fig.2 )

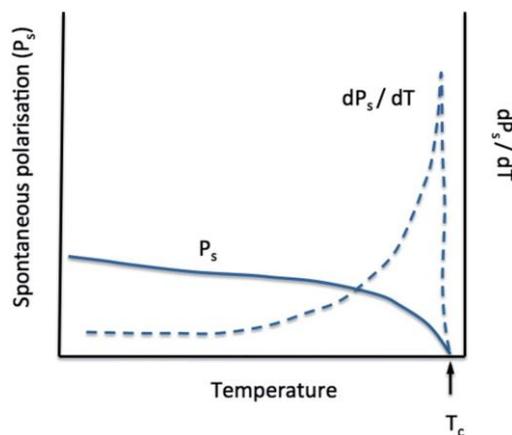


Figura 2. Dipendenza dalla temperatura della polarizzazione spontanea  $P_s$  e del coefficiente piroelettrico  $dP_s/dT$  in un materiale ferroelettrico [23].

## 2.2 I materiali piroelettrici

I materiali piroelettrici possono raccogliere energia dalle variazioni naturali della temperatura ambiente, nonché dai cambiamenti artificiali della temperatura dovuti ai gas di scarico o alla convezione e all'energia solare e quindi la "raccolta di energia piroelettrica" potrebbe essere la metodologia giusta per raccogliere

parte dell'enorme energia sprecata nella forma di calore convertendo le fluttuazioni termiche in energia elettrica.

La piroelettricità è probabilmente una delle proprietà elettriche meno note dei solidi. L'effetto piroelettrico si riferisce alla cosiddetta polarizzazione spontanea (PS) in alcuni solidi anisotropi dovuta alla fluttuazione della temperatura.

Quando il materiale è soggetto a riscaldamento ( $dT/dt > 0$ ) o raffreddamento ( $dT/dt < 0$ ), le variazioni della carica superficiale provocano un flusso di elettroni e la generazione di corrente elettrica. Questa corrente  $I_p(t)$  è proporzionale alla velocità di variazione della temperatura del materiale piroelettrico e può essere espressa come segue:  $I_p(t) = pA$  dove  $p$  è il coefficiente piroelettrico del materiale,  $A$  è l'area della superficie dell'elettrodo collegato al materiale piroelettrico durante le misurazioni con elettrodi orientati normali alla direzione polare,  $dT(t)/dt$  è il tasso di variazione della temperatura. La corrente piroelettrica è indipendente dallo spessore del materiale, ma per massimizzarla il materiale necessita di un'area efficace (di superficie) più ampia, un grande coefficiente piroelettrico e un alto tasso di variazione di temperatura. Quindi i grandi gradienti di temperatura che esistono nei motori delle auto o nelle turbine di potenza li rendono candidati ideali per la raccolta di energia piroelettrica. Valori molto alti di Figure di merito (FOM) per la raccolta di energia sono stati ottenuti per tipi artificiali di piroelettrici - ferroelettrici ( $BaTiO_3$ ,  $PbTiO_3$ ,  $LiTaO_3$ , ecc).

In Tabella 5 è mostrata la classificazione dei materiali piroelettrici basata sulla struttura cristallina.

**Tabella 5. Coefficiente piroelettrico dei vari materiali a temperatura ambiente [11]**

Materials	Point group symmetry	Observed total effect $\mu C/(m^2K)$
<b>Ferroelectrics: Ceramics</b>		
$Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.05})O_3:1$ wt%	$\infty m$	-50.0
$Nb_2O_5$ (PZT)		
$BaTiO_3$	$\infty m$	-190.0
$Pb(Zr_{0.92}Ti_{0.05})O_3:1$ wt%	$\infty m$	-268.0
$Nb_2O_5$ (PZT)		
<b>Ferroelectrics: Single Crystal</b>		
$Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb_2O_6$ (SBN)	4mm	-550.0
$(NH_2CH_2COOH)_3 \cdot H_2SO_4$ (TGS)*	2	-270.0
$LiTaO_3$	3m	-176.0
$LiNbO_3$	3m	-83.0
$Pb_5Ge_3O_{11}$	$\bar{3}$	-95.0
$Ba_2NaNb_5O_{15}$ **	2mm	-100.0
$NaNO_2$	2mm	-140.0
<b>Nonferroelectrics</b>		
$Li_2SO_4(H_2O)$	2	+86.3
Tourmaline	3m	+4.0
Bone	$\infty$	$+25 \times 10^{-4}$
$Ba_2Si_2TiO_8$ (Fresnoite)	4mm	+10.0
$Li_2GeO_3$	2mm	-27.0
$Ba(NO_2)_2(H_2O)$		-25.3
<b>Semiconductors (Wurtzite structure)</b>		
CdS	6mm	-4.0
CdSe	6mm	-3.5
ZnO	6mm	-9.4
ZnS***	6mm	0.43
BeO	6mm	-3.40

Su piccola scala, i materiali piroelettrici sono più adatti per la conversione dell'energia termica in elettrica, rispetto ai dispositivi termoelettrici, in quanto la *driving force* del processo di conversione è un gradiente di temperatura nel tempo ( $dT/dt$ ) e non nello spazio ( $dT/dx$ ), che ovviamente è più difficile da ottenersi su scala micro/nanometrica. La maggior parte dei piroelettrici sono stabili ad una temperatura molto alta ( $\sim 1200^\circ\text{C}$ ), e questo fornisce un vantaggio rispetto ai termoelettrici per quanto riguarda il recupero energetico da fonti ad alta temperatura [24].

I materiali piroelettrici attualmente trovano largo impiego come rilevatori e sensori termici, dove la scelta del materiale è determinata dalle dimensioni del dispositivo, dalla disponibilità, durevolezza e dalle condizioni ambientali (soprattutto atmosfera e temperatura) in cui il materiale deve operare [25].

Tra le diverse soluzioni, quella basata sui materiali piroelettrici è ancora in fase di studio e, ad oggi, pochi sono i materiali investigati. Tra quelli indicati in letteratura, saranno approfonditi i materiali basati su elementi comuni e non tossici ritenuti più promettenti in termini di economicità, ridotto impatto ambientale, ampio intervallo di temperatura di esercizio e processabilità tramite tecniche industriali a basso costo per un'applicazione praticabile su larga scala.

Sebbene non ampiamente utilizzate, le prestazioni piroelettriche dei piroelettrici non ferroelettrici come i materiali a base wurtzite (ad esempio AlN, GaN, CdS, ZnO, ZnS) li rendono importanti rispetto all'attuale stato dell'arte dei ferroelettrici. La loro elevata stabilità chimica e termica ne consente l'uso ad alte temperature nell'aria, mentre i ferroelettrici diventano inefficaci se riscaldati oltre la temperatura di Curie (TC). I materiali a base di wurtzite hanno conduttività termiche più elevate che consentono loro di reagire più rapidamente alle variazioni di temperatura ambiente, i loro costi delle materie prime sono più bassi e molti di loro sono ecologici. L'attuale applicazione piroelettrica è limitata a sistemi portatili o ad attività che richiedono solo potenza  $\mu\text{W} - \text{mW}$ . Per essere commercialmente utilizzabili, bisogna migliorare l'attuale bassa efficienza dei sistemi piroelettrici e migliorare intrinsecamente le proprietà piroelettriche dei materiali moderni attraverso un adeguato doping o ingegneria dei materiali [6, 13, 26].

Tra i materiali piroelettrici conosciuti, il solfuro di zinco (ZnS) presenta peculiarità che lo rendono un ottimo candidato per la realizzazione di generatori piroelettrici.

ZnS, infatti, è un importante semiconduttore che ha due forme strutturali: una fase cubica stabile a temperatura ambiente (RT) (miscela di zinco o sfalerite, c-ZnS), che ad alte temperature ( $1020^\circ\text{C}$  per il bulk) diventa una fase metastabile, esagonale di wurtzite mostrata in Figura 3, privo di stabilità strutturale e di applicazione limitata. Tuttavia, esiste un meccanismo di stabilizzazione per la wurtzite: è stato scoperto che w-ZnS in forma di nanocristallina è un materiale stabile a RT. Tra i piroelettrici strutturalmente più semplici, presenta i vantaggi del basso costo, della non tossicità e delle eccellenti proprietà elettro-ottiche, piezoelettriche e piroelettriche. Per quanto ne sappiamo, w-ZnS non è mai stato studiato come possibile materiale piroelettrico per la raccolta di energia nonostante sia isostrutturale rispetto allo ZnO esagonale ben sfruttato e apprezzato. Poiché w-ZnS ha buone qualità piroelettriche intrinseche e la nanostrutturazione di materiali simili, come ZnO, ha mostrato risultati promettenti nel migliorare la raccolta piroelettrica, l'obiettivo è di fabbricare ceramici w-ZnS per dispositivi piroelettrici più efficienti per la raccolta di energia.

Nel corso del progetto verrà utilizzato anche lo ZnO, più noto come materiale piroelettrico, anche in forma nanocristallina [27-29].

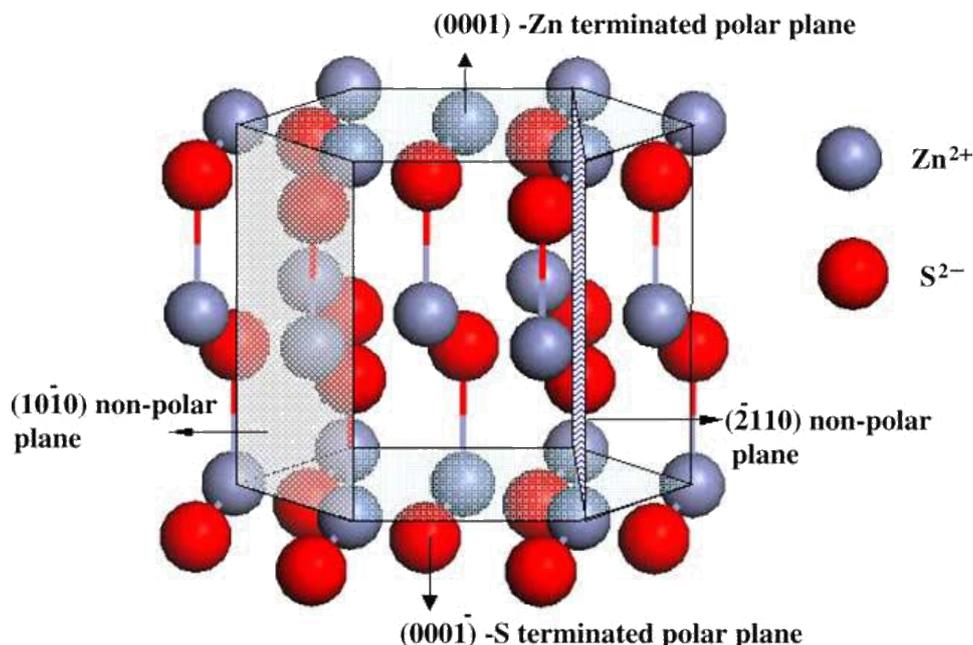


Figura 3. Struttura cristallografica di ZnS wurtzite

### 2.3 Nanopolveri di ZnS

Il primo obiettivo è quello di trovare un semplice metodo di sintesi per la produzione di ZnS di wurtzite nanocristallina, adatto e facile per uno scale-up stato e per produrre ceramiche dense con proprietà piroelettriche.

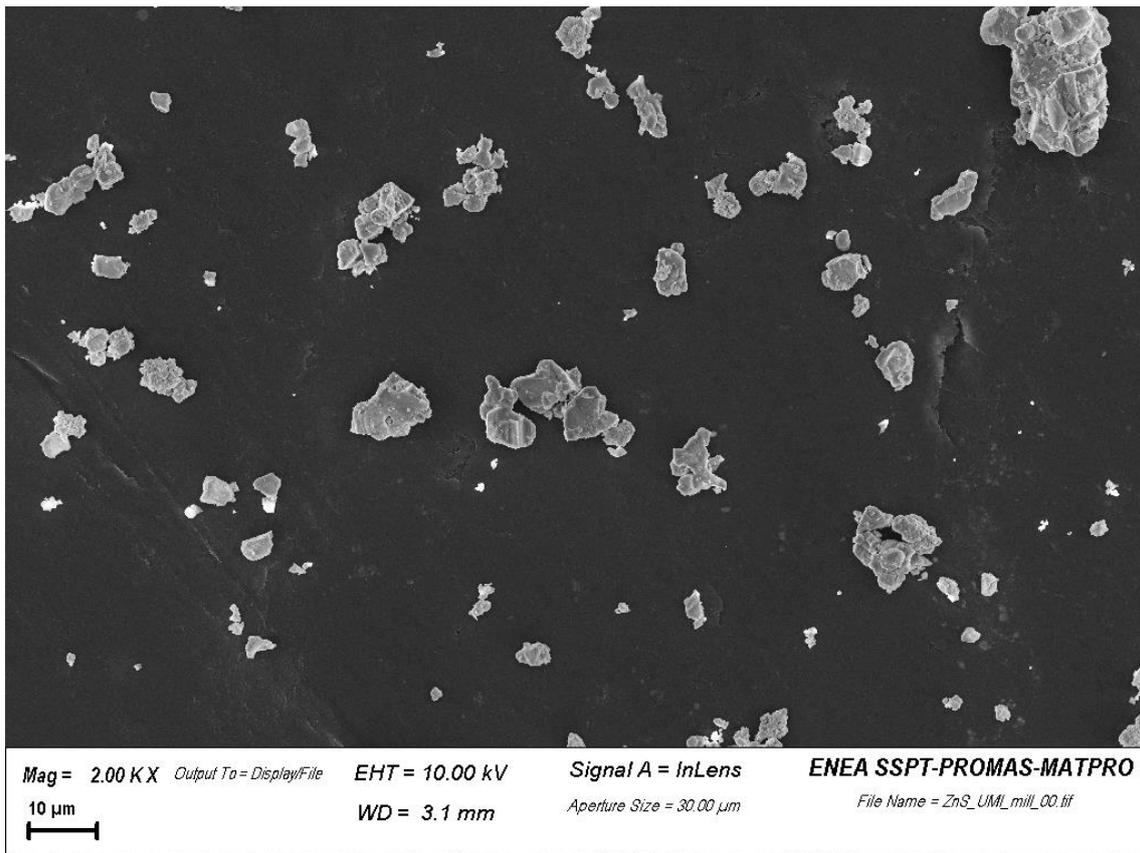
Inizialmente sono stati provati esperimenti di macinazione a partire da pasticche di ZnS in forma wurtzite commerciale per osservare l'effetto di questa tecnica sulla morfologia delle polveri. I risultati non sono stati soddisfacenti a causa della forte agglomerazione e delle dimensioni del particolato non inferiore al micron come mostrato in Figura 4.

Il campione di partenza è stato inizialmente frantumato con un mortaio manualmente e poi processato con un mortaio Retsch Ultra-Fine (KM1). il processo di riduzione delle particelle in questo dispositivo è diverso dal metodo del mulino a sfere poichè non si basa sull'impatto con la sfera ma sullo scorrimento delle particelle imposto dall'attrito tra la sfera rotante ed il pestello, premuto sopra di esso, che ha una diversa velocità tangenziale.

Si è deciso di adottare come tecnica di sintesi un semplice approccio di chimica, dopo aver analizzato la letteratura [30-38].

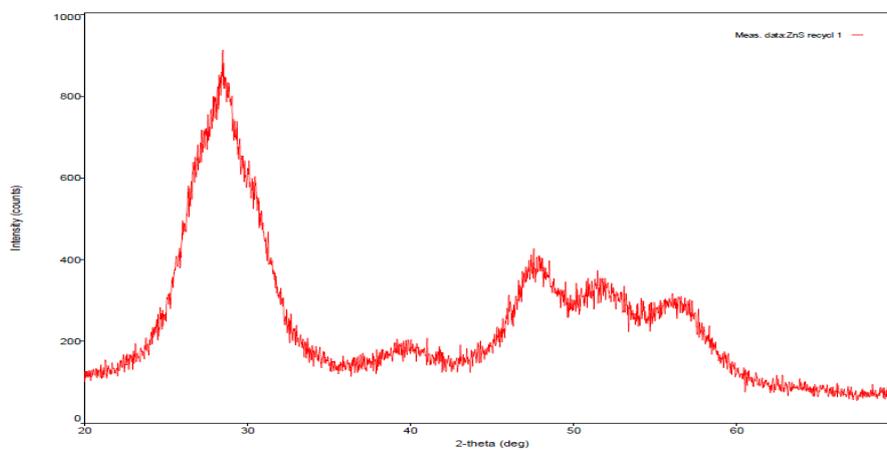
In tabella 6 sono mostrate le condizioni di sintesi per ottenere nanoparticelle di ZnS selezionate dalla letteratura adattabili per uno scale up.

È stato selezionato un metodo di sintesi semplice, una tecnica di co-precipitazione, che è stata adattata con successo per la produzione di ZnS di wurtzite nanocristallina. La ben nota reazione di ZnCl<sub>2</sub> come sorgente Zn e con tiourea come sorgente S disciolta in glicole etilico con un rapporto molare accuratamente controllato (mMzn / mM S = 1) in condizioni di temperatura media (140 ° C - 150 ° C). Le polveri ottenute sono state lavate con acetone e con alcool etilico usando la centrifugazione a 4000 rpm per 5 minuti. Il prodotto lavato è stato miscelato in alcol etilico e questa soluzione è stata essiccata in polvere a 70 ° C, in un forno da laboratorio per circa 1 ora.



**Figura 4. Immagine SEM delle particelle ottenute dopo macinazione**

L'analisi XRD ha confermato la struttura esagonale di ZnS (vedi Fig. 5), mentre l'osservazione SEM (Fig. 6) ha mostrato sfere agglomerate costituite da nanoparticelle



**Figura 5. XRD delle nanopolveri ottenute ZnS wurtzite**

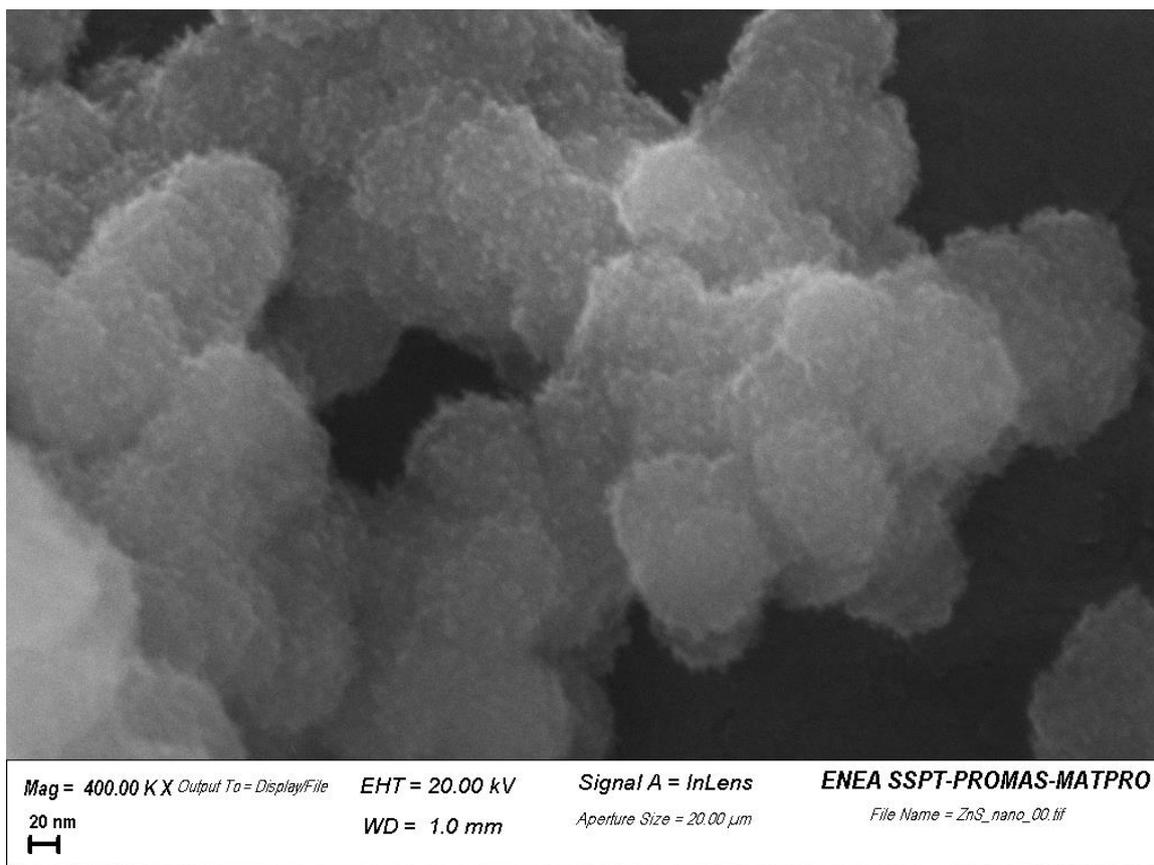


Figura 6. Immagine SEM in lens al microscopio elettronico a scansione delle nanopolveri ottenute.

**Tabella 6. Condizioni di sintesi**

Zn precursor	S precursor	Coordinating agent	Solvent	Ligand	Synthesis method	Reaction time (h)	Temperature (°C)	Atmosphere	Precipitation	Phase	Size (nm)	Reference	Scale-Up
zinc nitrate Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	thioacetamide		chloroform CHCl <sub>3</sub>	octylamine	simple mixing of solutions	3	60	AIR	YES	WZ	nanowires (10 x 1.3)	[30]	OK
zinc chloride ZnCl <sub>2</sub>	thioacetamide		oleylamine	oleylamine	simple mixing of solutions	3	60	AIR	YES	WZ	stacked nanoplatelets	[30]	OK
zinc chloride ZnCl <sub>2</sub>	thioacetamide		oleylamine	oleylamine & octylamine	simple mixing of solutions	3	60	AIR	YES	WZ	free nanoplatelets	[30]	OK
zinc nitrate Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	thiourea NH <sub>2</sub> CSNH <sub>2</sub> (TU)	thiourea (TU)	ethylene glycol (EG)		solvothermal	10	150	N <sub>2</sub>	YES	WZ	nanoparticles (6)	[31]	OK
zinc chloride ZnCl <sub>2</sub>	thiourea (TU)	thiourea (TU)	ethylene glycol (EG)		solvothermal	10	150	N <sub>2</sub>	YES	WZ	nanoparticles (20)	[31]	OK
zinc chloride ZnCl <sub>2</sub>	thiourea (TU)	ethylene glycol (EG)	TMAH		simple mixing of solutions	2	150-160 (250)	AIR/Ar	YES	WZ	3	[32]	OK
zinc chloride ZnCl <sub>2</sub>	thiourea (TU)	diethylene glycol glycerol			simple mixing of solutions	2	150-160 (250)	AIR/Ar	YES	WZ		[32]	OK
zinc chloride ZnCl <sub>2</sub>	thiourea (TU)	ethylene glycol (EG)	TMAH		simple mixing of solutions	2	150-160 (250)	AIR/Ar	YES	WZ		[32]	OK
zinc chloride ZnCl <sub>2</sub>	thiourea (TU)				simple mixing of solutions	see supporting info	100-160	AIR	NO	WZ	NPs (5)	[33]	OK
zinc nitrate (ZN)	thiourea (TU)		ethylene glycol (EG)		solvothermal (autoclave)	12	200		YES	WZ	NPs (6)	[34]	
zinc nitrate (ZN)	thiourea (TU)		ethylene glycol (EG)		solvothermal (autoclave)	12	150		YES	WZ	NPs (1.5)	[34]	
zinc nitrate (ZN)	thiourea (TU)		ethylene glycol (EG)		solvothermal (autoclave)	12	180		YES	WZ	NPs (3)	[34]	
zinc nitrate (ZN)	thiourea (TU)		ethylene glycol (EG)		solvothermal (autoclave)	12	230		YES	WZ	NPs (8)	[34]	
zinc acetate	thiourea (TU)	PVP (Mw=58 000)	ethylene glycol (EG)		solution-phase thermal decomposition	3	150	AIR	YES	WZ	spherical NPs (3.5)	[35]	OK
zinc acetate	thiourea (TU)	tetrabutylammonium hydroxide	ethylene glycol (EG)		microwave-solvothermal process	10 min	140		YES	WZ	nanopowder	[36]	OK
zinc nitrate (ZN)	thiourea (TU)		methanol-benzyl alcohol		solvothermal (autoclave), 10 bars	2	250	N <sub>2</sub> , autoclave	YES	WZ	layered nanorods (300)	[37]	OK
zinc nitrate hexahydrate	sulfur (NS = n <sub>2</sub> n)	PEG 400	PEG 400		mild magnetic stirring	3	160		YES	cubicZB	1D-rods (100)	[38]	OK

## 2.4 Progettazione impianto pilota

La sintesi di co-precipitazione è un metodo relativamente semplice, rispettoso dell'ambiente, veloce e facile da scalare, si è quindi pensato di costruire un impianto pilota che produrrà quantità sostanziali di nanoparticelle di ZnS wurtzite in modo ecologico e poco costoso. Lo stesso impianto può essere utilizzato per provare altre tecniche acquose e per la produzione di altri materiali a base wurtzite come lo ZnO.

Le nanopolveri di wurtzite sono materiali piroelettrici necessari per la produzione di manufatti da inserire nei dispositivi piroelettrici. Dalle prove effettuate in laboratorio si è arrivati a trovare la procedura ottimale per ottenere le nanopolveri mediante sintesi chimica acquosa ottenendo quantitativi dell'ordine dei milligrammi, per arrivare a quantitativi dell'ordine dei grammi è necessario un impianto ad hoc per poter procedere alla realizzazione di manufatti ceramici mediante sinterizzazione.

L'impianto, da realizzarsi sulla base dello schema di Figura 7, permette di produrre nanopolveri di wurtzite a basso costo e sostenibile.

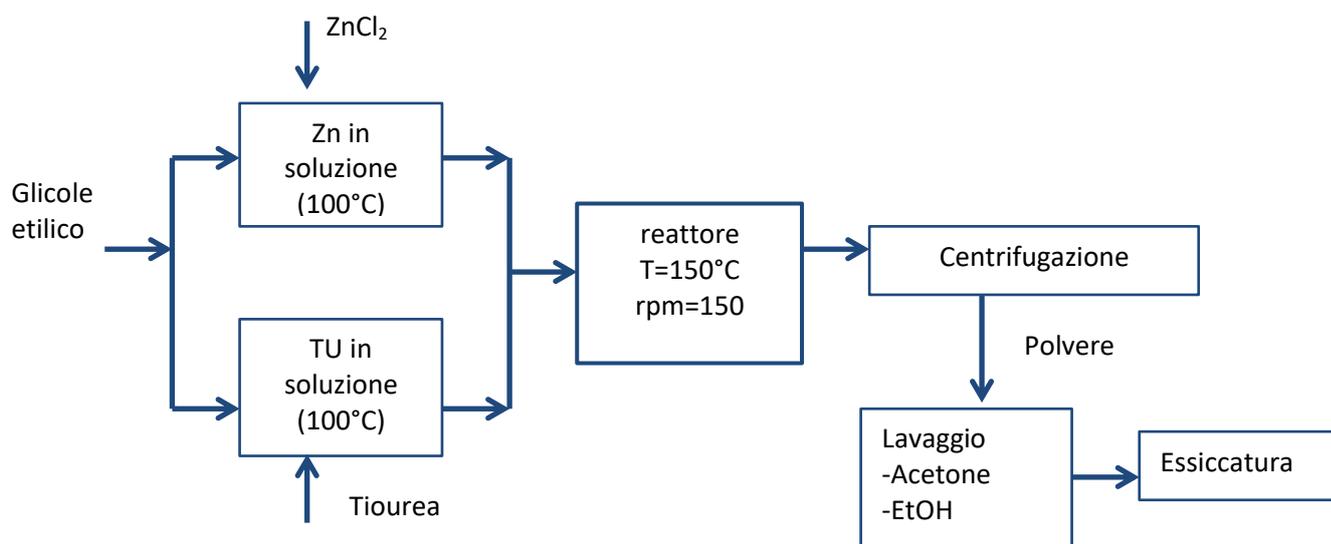


Figura 7. Schema del processo

In particolare una quantità nota di  $ZnCl_2$  e Tiourea vengono disciolte separatamente in glicole etilico a  $100^\circ C$ , come descritto nel paragrafo precedente, le miscele vengono poi poste nel reattore a circa  $150^\circ C$  mescolandole a circa 150 rpm fino a che la reazione non è completata, la miscela viene sottoposta a centrifugazione a circa 4000 rpm per pochi minuti e poi si procede al lavaggio e ad asciugatura. E' stato progettato per l'impianto pilota un reattore in vetro incamiciato da 5 litri con valvola in uscita fornito di coperchio flangiato con 5 aperture (di cui 4 coni 29/32) per asta agitatore, pHmetro del tipo Polymer PLUS VP 225-elettrodo di ph combinato, termometro del tipo TEMP 7 PT con sonda tipo PT56/500, pinze per chiusure rapide in lega con gambo libero a branche tonde per il controllo automatico del pH, della temperatura e della velocità di miscelamento. Il progetto del prototipo prodotto è mostrato in Figura 8.

Per il reattore sono state predisposti:

- Sostegno a traliccio capace di supportare il reattore e gli accessori relativi;
- Guarnizioni per flangia, anello di sostegno per il traliccio e strumentazione dimensionata per controllo di: pH, T (<200°C), n° giri dell'agitatore;
- Agitatori meccanici digitali forniti di aste con palette in teflon del tipo EUROSTAR 20 digital;
- Centralina di termostatazione (T=200°C) a servizio del reattore (capacità almeno 10 L) della serie GRANT;
- TXF200 con fluido per trasferimento del calore composto da olio minerale del tipo P20.190.40;
- Pompa peristaltica circa 5 L/min del tipo PLP 60\_603 180-6000ml/min;

Per la centrifugazione:

- Centrifuga con rotore oscillante almeno 6000 rpm e capacità di carico circa 800 ml del tipo NEYA 16 versione ventilata;

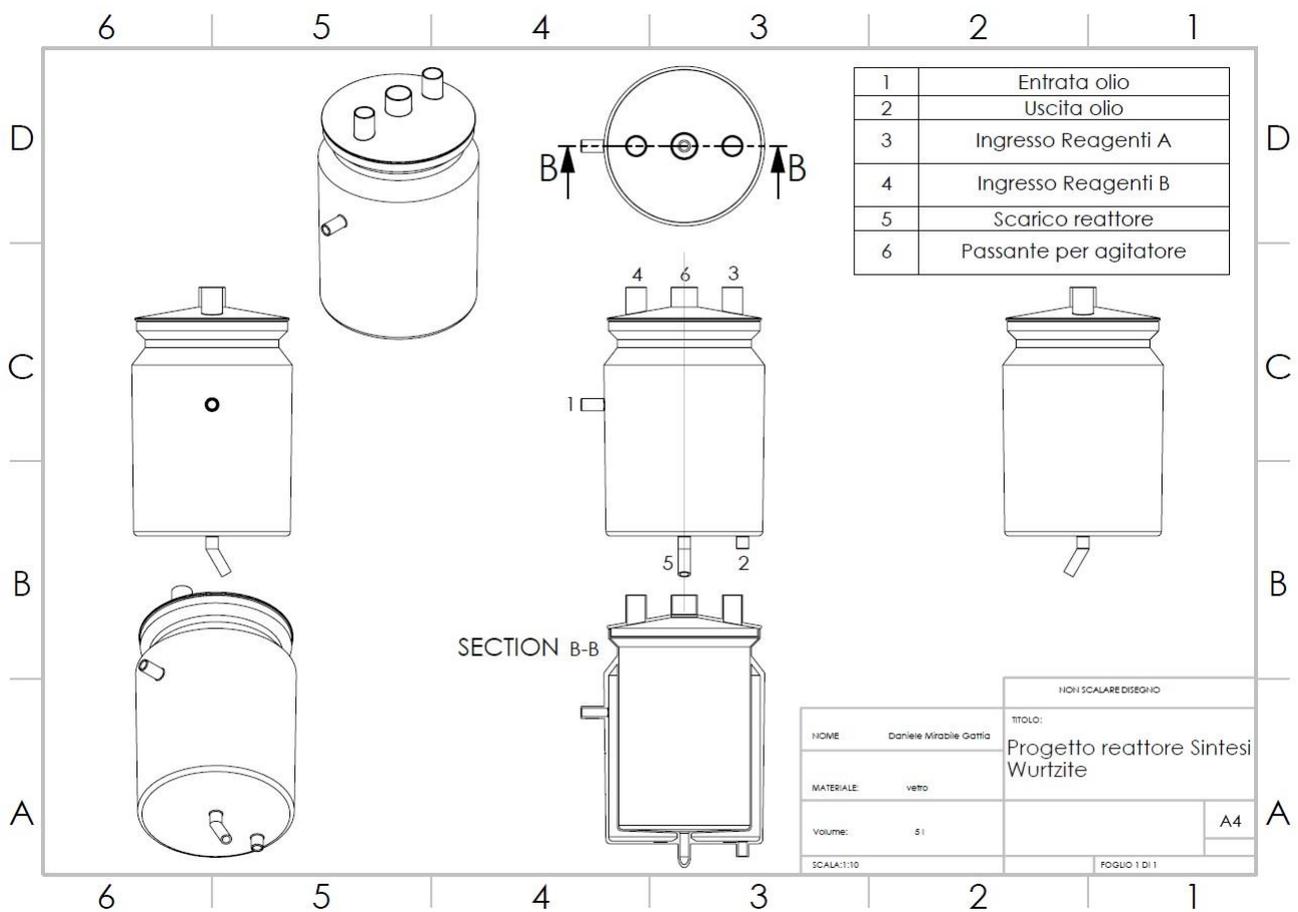
Per il lavaggio:

- due serbatoi in vetro flangiato di capacità 2 L con rubinetto sul fondo e coperchio con foro per agitatore e traliccio

Per l'asciugatura:

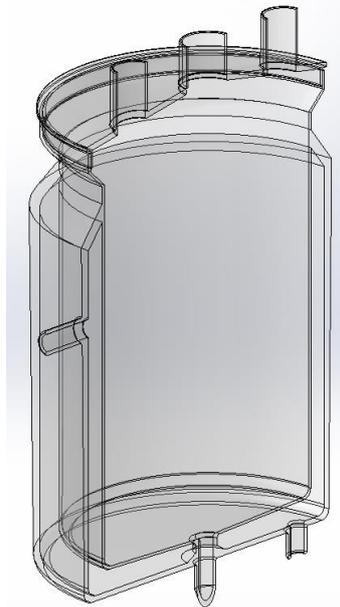
- Forno a muffola Tmax=1200°C capacità interna 2-3 L del tipo stufa Memmert Mod.UF55.

L'impianto pilota con il reattore in vetro da 5 litri insieme agli altri elementi necessari al processo di sintesi delle polveri permettono di raggiungere quantitativi dell'ordine delle decine di grammi, quantitativo utile per procedere alla realizzazione di manufatti ceramici.



**Figura 8a: progetto del prototipo di reattore per la sintesi di nanopolveri di Wurtzite**

In Figura 8b è riportata l'immagine 3D della sezione del prototipo del reattore per la sintesi di nanopolveri di wurtzite.



**Figura 8b: immagine 3D della sezione del prototipo del reattore per la sintesi di nanopolveri di wurtzite**

## 2.5 Peculiarità dei materiali piroelettrici di natura ceramica

I materiali piroelettrici considerati sono dei ceramici, cioè dei materiali ottenuti da materie prime inorganiche non metalliche, policristallini, formati generalmente a freddo e consolidati mediante trattamento termico [40].

I ceramici “tecnici” (o “avanzati”) possiedono rilevanti prestazioni strutturali e/o funzionali. Per prestazioni “strutturali” si intende la capacità del ceramico di resistere alle sollecitazioni meccaniche ed all’usura, in condizioni di temperatura e pressione molto elevate; mentre vengono considerate “funzionali” le eventuali proprietà elettriche, elettroniche, ottiche e magnetiche che essi possono presentare in particolari condizioni ambientali. I materiali piroelettrici rientrano pertanto nella categoria dei ceramici funzionali.

A causa della loro natura di cristalli singoli, i materiali piroelettrici sono relativamente costosi e hanno delle limitazioni nelle geometrie che possono essere realizzate [41].

I piroelettrici che si sono individuati (es. ZnS, ZnO) hanno natura ceramica, pertanto è possibile trattarli come tali. In particolare, a partire da polveri di tali materiali, si possono realizzare abbastanza agevolmente componenti con forme semplici, ma anche complesse, utilizzando le tecniche di formatura e sinterizzazione dei materiali ceramici tecnici.

Questi componenti sono quindi costituiti da materiali policristallini, aventi il duplice vantaggio di richiedere meno tempo per la loro fabbricazione (ed essere quindi economicamente più convenienti) e di poter essere realizzati in una gamma di forme e dimensioni decisamente più ampia rispetto ai materiali monocristallini.

Per contro, la presenza di numerose discontinuità costituite dai bordi grano può modificare alcune proprietà macroscopiche dei materiali, meccaniche e/o elettriche, in maniera non univoca e difficilmente prevedibile.

Per esempio, il BaTiO<sub>3</sub> nanocristallino mostra valori del coefficiente piroelettrico maggiori di due ordini di grandezza rispetto al cristallo singolo [42].

Mentre la resistività del  $\text{PbTiO}_3$  policristallino (ca.  $10^{10} \Omega\text{cm}$ ) è sempre più elevata, a temperatura ambiente, rispetto a quella del monocristallo (ca.  $10^6 \Omega\text{cm}$ ) [43].

Per i piezoelettrici della famiglia PZT, al crescere della dimensione grano, crescono anche la costante dielettrica e la temperatura di Curie, mentre il coefficiente piroelettrico e la corrente derivante dall'effetto piroelettrico diminuiscono [44].

Nel caso di molti materiali ceramici piroelettrici, quali ZnS, ZnO, CdS, ZnS and NiO, le proprietà elettriche dei materiali consolidati a partire da nanopolveri, mostrano una netta deviazione dalle proprietà dei rispettivi materiali in forma di cristallo singolo o policristallini non nanometrici [45-54].

In particolare, la conducibilità elettrica di ZnS nanometrico risulta essere da cinque a sette volte maggiore rispetto a quella del cristallo singolo di ZnS [55].

La spiegazione di queste variazioni di proprietà si può probabilmente spiegare considerando che, nei materiali nanocristallini, i bordi grano occupano una frazione di volume molto grande e quindi le proprietà macroscopiche del materiale sono ampiamente influenzate da quelle dei bordi grano nella zona di interfaccia [47, 56].

## 2.6 Tecniche di fabbricazione dei materiali ceramici

I processi di produzione dei materiali ceramici sono numerosi e complessi e variano a seconda del tipo di prodotto che si vuole ottenere. In questo report verranno mostrate le fasi fondamentali dei processi di produzione dei ceramici avanzati, utilizzate per la produzione dei materiali oggetto di questo studio. Schematicamente, la produzione di un componente ceramico avviene mediante la sequenza dei processi tecnologici riportati in figura 9.

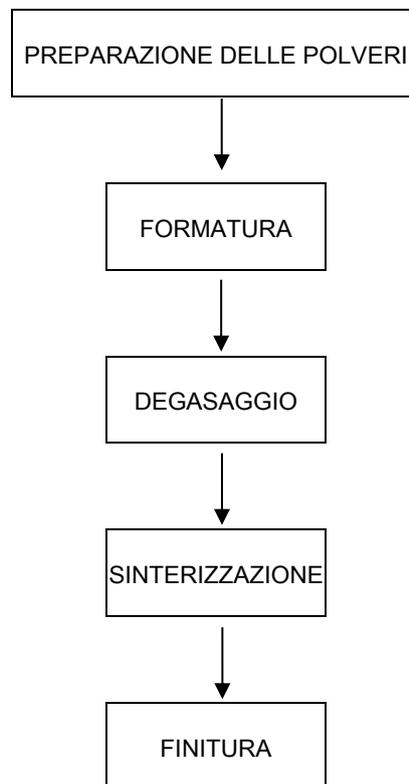


Figura 9. Fasi del processo tecnologico di produzione dei materiali ceramici avanzati.

Le caratteristiche dei prodotti finali dipendono da ognuno di questi passaggi. Di fondamentale importanza sono, infatti, la qualità delle materie prime, il processo di formatura e il trattamento termico (sinterizzazione). Più in particolare, i difetti che provocano la rottura dei pezzi ceramici hanno spesso origine durante il processo di formatura e vengono aggravati ed evidenziati durante la fase del trattamento termico. È, quindi, dall'ottimizzazione di questi processi che dipende, per buona parte, l'affidabilità dei ceramici avanzati.

Le operazioni di consolidamento hanno lo scopo di impartire alle polveri, preventivamente essiccate, la forma desiderata. Il campione consolidato e non ancora trattato termicamente, è denominato "verde" fino al successivo stadio di sinterizzazione. Esistono numerosi processi di formatura (allo stato secco, allo stato disperso, allo stato plastico); l'uso di un metodo piuttosto che un altro dipende della complessità della geometria dei pezzi che si vogliono ottenere.

Tra gli aspetti da considerare per la scelta delle tecniche di formatura e sinterizzazione, sicuramente la possibilità di trasferire tali tecniche dalle prove di laboratorio alla scala industriale rappresenta uno degli obiettivi del progetto. Si cercherà pertanto di utilizzare processi di fabbricazioni semplici e facilmente scalabili.

In quest'ottica verrà esaminata la possibilità di realizzare provini e componenti di forma semplice mediante l'utilizzo di tecniche di formatura allo stato secco e processi di sinterizzazione allo stato solido *pressureless*, cioè senza la necessità di applicare pressione per il consolidamento termico delle particelle ceramiche fra loro.

Nel presente report, pertanto, non verranno analizzate tutte le tecniche ceramiche per la realizzazione dei materiali piroelettrici di interesse, ma verranno indicati i processi più semplici e facilmente industrializzabili, con i quali è possibile studiare e mettere a punto i materiali piroelettrici che dovranno poi essere impiegati all'interno dei dispositivi piroelettrici che si implementeranno all'interno del WP2.

## 2.7 Formatura mediante pressatura uniassiale e isostatica a freddo

Nel caso di formatura allo stato secco, si utilizzano principalmente due tecniche: la pressatura uniassiale e la pressatura isostatica.

Quando si vogliono ottenere pezzi di forma semplice si ricorre generalmente alla pressatura uniassiale, spesso seguita da un ulteriore consolidamento in pressa isostatica, per rendere più omogenea la distribuzione della polvere ed avere una densità del compatto più uniforme. Quando, invece, si vogliono ottenere pezzi di forma complessa si ricorre direttamente alla pressatura isostatica.

In questo lavoro, data la forma del campione da realizzare (cilindro), il consolidamento è stato ottenuto allo stato secco mediante pressatura uniassiale. Successivamente, i campioni sono stati consolidati anche in pressa isostatica con il fine di raggiungere densità in verde più elevate.

### 2.7.1 Pressatura uniassiale

La pressatura uniassiale costituisce una delle tecniche di formatura più semplici e di minor costo per la produzione di componenti ceramici; il limite maggiore di questo metodo è la geometria del componente da realizzare che deve essere semplice e non avere dunque forme complesse. Tale tecnica consiste nella compattazione della polvere ceramica in uno stampo rigido, mediante applicazione di una pressione unidirezionale. La pressione è esercitata mediante un pistone mobile che scorre all'interno dello stampo (fig. 10).

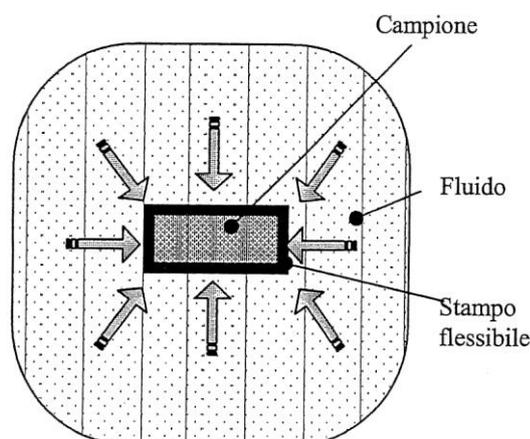


**Figura 10. Schematizzazione di un'apparecchiatura per pressatura uniaassiale [57] e stampo per forme cilindriche disponibile presso i Laboratori ENEA di Faenza**

Alle polveri da compattare con questa tecnica vengono in genere aggiunti degli additivi quali leganti organici e plastificanti, in modo da ottenere una maggiore coesione tra le particelle e un minor attrito tra la polvere e le pareti dello stampo.

### 2.7.2 Pressatura isostatica a freddo

La pressatura isostatica a freddo consiste nell'applicazione di una pressione uniforme e isotropa al campione, a temperatura ambiente. La forza premente non viene più trasmessa da un dispositivo meccanico ma per mezzo di un fluido che, sottoposto a pressione, comprime uniformemente il campione. Quest'ultimo viene posto sottovuoto in uno stampo flessibile (membrana) e resistente, generalmente in plastica o gomma ed immerso in un liquido incompressibile. Il fluido viene portato alla pressione desiderata così da trasmettere tale pressione allo stampo in modo uniforme in ogni direzione (fig. 11). I fluidi impiegati sono generalmente acqua e olio idraulico e le pressioni applicate possono variare tra 100 e 4000 bar, a seconda della tipologia di apparecchiatura utilizzata.



**Figura 11. Schematizzazione di un'apparecchiatura per pressatura isostatica [57]**

Per una buona riuscita del processo sono importanti le caratteristiche dello stampo. Esso deve essere flessibile, in modo da consentire e seguire la variazione di volume che avviene con la compressione della

polvere e deve essere sufficientemente consistente, in modo da non subire deformazioni anomale durante la compattazione.

L'impiego di questa tecnica consente di ottenere densità del verde molto più uniforme rispetto alla singola pressatura uniassiale, riducendo al minimo le deformazioni durante i successivi trattamenti termici.

## 2.8 Sinterizzazione

Il processo di sinterizzazione è un trattamento termico, con o senza applicazione di pressioni esterne, mediante il quale un sistema di particelle individuali, o un corpo poroso, modifica le sue proprietà evolvendo verso uno stato di massima densità e minima porosità. Attraverso questo processo si ottiene, dunque, la densificazione di un compatto di particelle ceramiche, grazie alla chiusura dei pori presenti tra le particelle (accompagnata dal ritiro del pezzo), associata all'accrescimento e al rafforzamento del legame tra particelle adiacenti.

Affinché la sinterizzazione possa procedere sono necessari due requisiti:

- presenza di un meccanismo di trasporto del materiale;
- una fonte di energia che attivi e sostenga il trasporto di materiale.

Dal punto di vista termodinamico la forza motrice ("*driving force*") che converte una polvere in un solido denso ad alta temperatura è la riduzione di energia libera totale superficiale  $G_T$  del sistema, attraverso la riduzione dell'interfaccia gas-solido della polvere originale.

Da un punto di vista microscopico le trasformazioni che avvengono durante il processo di sinterizzazione si realizzano attraverso un trasferimento di massa degli atomi dalla superficie delle particelle all'area di contatto tra esse, a causa della differenza in energia libera delle particelle in dipendenza del raggio di curvatura [57].

Il processo di sinterizzazione può avvenire secondo vari meccanismi, che si distinguono a seconda del tipo di forza motrice e del meccanismo di trasporto, e che possono riassumersi fondamentalmente in due tipi:

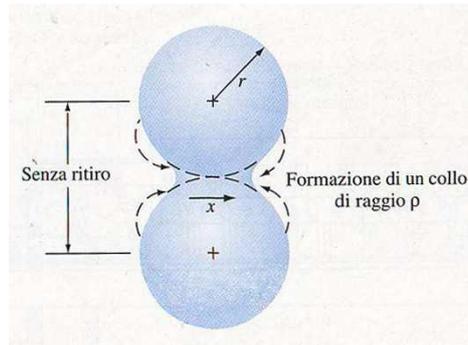
- sinterizzazione allo stato solido, in cui la forza motrice è la differenza di energia libera o del potenziale chimico;
- sinterizzazione in fase liquida, in cui vi è la presenza di una fase liquida che promuove la sinterizzazione grazie alla sua pressione capillare e alla tensione superficiale.

La maggior parte dei materiali ceramici può essere sinterizzata allo stato solido senza l'utilizzo di pressione. Questo è senza dubbio il processo di sinterizzazione più facilmente applicabile a livello industriale, in quanto richiede apparecchiature abbastanza semplici (forni elettrici ad alta temperatura elettrici) e il controllo del processo, una volta messo a punto il ciclo termico, non richiede un eccessivo grado di competenza.

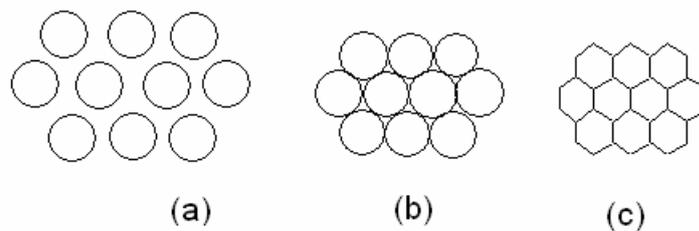
### 2.8.1 Sinterizzazione allo stato solido

Nella sinterizzazione allo stato solido (figg. 12 e 13) il trasporto del materiale avviene per diffusione ed è promosso dalla presenza di vacanze reticolari in eccesso, in corrispondenza della regione di contatto tra le particelle. Il raggio di curvatura delle particelle, convesso, diventa concavo nella regione di contatto tra esse determinando un trasferimento di atomi all'area di contatto dove si viene a formare una specie di "collo" fra le particelle di polvere. La diffusione può essere superficiale (movimenti degli atomi o delle vacanze lungo la superficie dei grani) ed in questo caso non si produce ritiro del materiale, oppure la diffusione può

avvenire attraverso il volume del materiale (sia lungo i bordi dei grani che attraverso dislocazioni reticolari) ed in questo caso si verifica ritiro e densificazione. La densificazione si raggiunge per cambiamento della forma dei grani: i centri dei grani si muovono l'uno verso l'altro, riducendo la dimensione totale del compatto e diminuendo o eliminando la porosità [58, 59].



**Figura 12. Schematizzazione della sinterizzazione di due particelle ceramiche [60]**



**Figura 13. Rappresentazione schematica della sinterizzazione in fase solida: (a) polvere; (b) compatto; (c) sinterizzato [58].**

Le trasformazioni che avvengono nel tempo durante il processo di sinterizzazione allo stato solido possono essere schematizzate in tre stadi, anche se non esiste una delimitazione netta tra i vari passaggi:

- I. formazione di colli (necking stage): durante questo stadio le particelle iniziano ad unirsi attraverso la formazione di colli; fino a questo punto non si ha crescita dei grani. Lo stadio copre un campo di ritiro fino al 3%;
- II. con il procedere della sinterizzazione si verifica una crescita dei grani nella massa e le particelle perdono la loro identità. Il sistema è costituito da un insieme di grani uniformi con facce in comune e pori cilindrici lungo i bordi dei grani. La fase porosa risulta continua (o aperta);
- III. si raggiunge poi un valore di densità teorica variabile tra l'80 e il 90%, oltre il quale inizia la formazione di pori chiusi. In questa fase intermedia il ritiro diventa marcato raggiungendo quasi il valore finale al termine del processo.

### 2.8.2 Sinterizzazione con limitazione della crescita dei grani: Two Step Sintering

La sinterizzazione allo stato solido senza l'ausilio di pressione è sempre accompagnata dalla crescita delle dimensioni dei grani del materiale. Questo fenomeno comporta come conseguenza principale il peggiorare di alcune proprietà meccaniche dei materiali e la variazione di alcune proprietà funzionali, tra cui la conducibilità termica ed elettrica. L'entità e il tipo di queste variazioni (in positivo o in negativo) dipendono

dalla tipologia del materiale, tuttavia una microstruttura fine ed omogenea è garanzia di una bassa presenza di difetti all'interno del materiale ed è normalmente responsabile del buon comportamento meccanico del materiale.

Si capisce quindi l'importanza di controllare l'accrescimento dei grani in sinterizzazione anche mediante processi termici che non richiedano l'utilizzo di impianti difficilmente utilizzabile a livello industriale, quali lo *Spark Plasma Sintering* (SPS) o la *Hot Isostatic Pressing* (HIP).

Un processo di sinterizzazione che limita l'accrescimento dei grani di yttria ( $Y_2O_3$ ) è stato messo a punto nel 2000 da Chen e Wang [61] e prevede di eseguire la sinterizzazione in due step successivi ("Two Step Sintering"): si imposta una prima rampa fino ad una temperatura  $T_1$  in modo che il materiale raggiunga una densità relativa almeno del 70% [61], poi si raffredda molto velocemente e si mantiene il campione alla temperatura  $T_2$  fino a completa densificazione [62] (figura 14). Il rapido raffreddamento prima del secondo stadio dovrebbe limitare la crescita dei grani associata alla permanenza alla temperatura  $T_2$  [63].

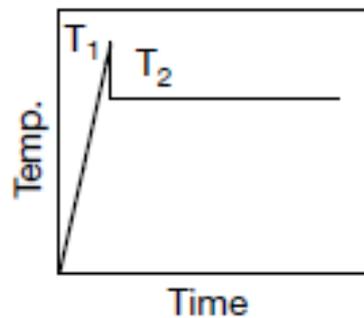


Figura 14. Schematizzazione del processo "Two Step Sintering"

Il processo sopra descritto avviene senza l'ausilio di pressione durante la sinterizzazione (*Pressureless sintering*), e può essere condotto in un forno elettrico ad alta temperatura con possibilità di modificare l'atmosfera di sinterizzazione (ossidante, inerte o riducente) a seconda del ceramico che deve essere sinterizzato. E' pertanto un'apparecchiatura che può essere facilmente utilizzabile anche a livello industriale.

All'interno del progetto è previsto pertanto l'*upgrade* dell'impianto di sinterizzazione per poter operare in atmosfera di lavoro controllata.

### 3 Conclusioni

In questo primo anno di attività è stato effettuato uno studio preliminare sui materiali ceramici attivi di interesse con caratteristiche piroelettriche che ha permesso di individuare i materiali a base wurtzite, in particolare ZnS e ZnO, come materiali ceramici di partenza. I materiali a base wurtzite hanno diversi vantaggi rispetto ai ferroelettrici quali alta stabilità chimica e termica, alta conducibilità termica, basso costo, sono materiali strutturalmente semplici, non tossici ed ecologici.

E' stato messo a punto il processo di sintesi di nanopolveri di ZnS wurtzite e progettato un impianto pilota per la sintesi per co-precipitazione per la produzione di sostanziali quantità di nanopolveri dell'ordine delle decine di grammi in modo economico e rapido.

Si sono individuate le tecniche di fabbricazione ritenute più idonee per il consolidamento (formatura) e la densificazione (sinterizzazione) dei materiali ceramici piroelettrici individuati.

## 4 Riferimenti bibliografici

1. S.D. Senturia, "Microsystem design" (2001) Kluwer Academic Publishers Springer, Boston
2. T.M. Adams, R.A. Layton (2010) MEMS transducers—An overview of how they work. In: Introductory MEMS. Springer, Boston, MA
3. S.E. Lyshevski, "MEMS and NEMS: systems, devices, and structures", (2002) CRC press, New York.
4. S. R. Hunter, N. V. Lavrik, S. Mostafa, S. Rajic and P. G. Datskos, "Review of pyroelectric thermal energy harvesting and new MEMs-based resonant energy conversion techniques", Proc. SPIE, in Energy Harvesting and Storage: Materials, Devices, and Applications III, (2012) vol8377, p. 83770D
5. P. Di Buono, L. Mistretta, G.C. Giaconia "A Novel Technique for the CMRR Improvement in a Portable ECG System" In International Conference on Applications in Electronics Pervading Industry, Environment and Society. Springer, Cham, (2016) 219-225.
6. Y. Yang, W. Guo, ... & Z. L. Wang, "Pyroelectric nanogenerators for harvesting thermoelectric energy" (2012), Nano Letters, 12(6), (2012) 2833-2838.
7. J. A. Paradiso and T. Starner, "Energy scavenging for mobile and wireless electronics," Pervasive Computing, IEEE, 4, (2005), 18-27,
8. D. Zabek, F. Morini, "Solid state generators and energy harvesters for waste heat recovery and thermal energy harvesting", Thermal Science and Engineering Progress, 9 (2019), 235-247
9. R. A. Kishore, S. Priya, "A review on low-grade thermal energy harvesting: materials, methods and devices", Materials, 11 (2018), 1-45.
10. R. W. Whatmore, "Pyroelectric devices and materials", Rep. Prog. Phys., (1986), 49, 1335–1386
11. S. B. Lang, "Pyroelectricity: From ancient curiosity to modern imaging tool", Phys. Today, (2005), 58, 31–36
12. J. Erhart, "Experiments to demonstrate piezoelectric and pyroelectric effects", Phys. Educ., (2013), 48, 438–447
13. C. R. Bowen, J. Taylor, E. LeBoulbar, D. Zabek, A. Chauhan, R. Vaish, "Pyroelectric materials and devices for energy harvesting applications", Energy & Environmental Science, 7 (2014), 3836-3856
14. R.C. Buchanan and J. Huang, "Pyroelectric and sensor properties of ferroelectric thin films for energy conversion", J. Eur. Ceram. Soc., 19 (1999), 1467–71
15. L. Capineri et al. "Comparisons between PZT and PVDF thick films technologies in the design of low-costpyroelectric sensors" Rev. Sci. Instrum., 75 (2004) 4906–10
16. V. Ferrari et al., "Array of PZT pyroelectric thick-film sensors for contactless measurement of XY position" Proc. IEEE Sensors 2 (2002) 889–94
17. A. Bykhovski et al. "Pyroelectricity in gallium nitride thin films" Appl. Phys. Lett. 69 (1996) pp. 3254–6
18. J. Cooper "A fast response total-radiation detector" Nature, 194 (1962) 269–71
19. D. Lingam, A. R. Parikh, J. Huang, A. Jain, M. Minary-Jolandan, "Nano/microscale pyroelectric energy harvesting: challenges and opportunities", International Journal of Smart and Nano Materials, 4 (2013) 229-245
20. H. Meixner, G. Mader and P. Kleischmidt, "Infrared sensors based on the pyroelectric polymer polyvinylidene fluoride (PVDF)", Siemens Forsch. Ber.,15(3) (1986) 105-114

21. P. Kleischmidt, "Piezo- und pyroelektrische Effekte.", Heywang, W. ed., Sensorik, Cap. 6, (1984) New York: Springer
22. R.E. Newnham, "Properties of Materials: Anisotropy, Symmetry, Structure", (2005) Oxford University Press, Oxford
23. S. B. Lang and D. K. Das-Gupta, "Pyroelectricity: Fundamentals and Applications", in Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices, ed. H. S. Nalwa, Academic Press, (2001), vol. 4, 1–54.
24. G. Sebald, D. Guyomar, and A. Agbossou, "On thermoelectric and pyroelectric energy harvesting", Smart Mater. Struct. 18 (2009), p. 125006.
25. A. Hossain and M.H. Rashid, "Pyroelectric detectors and their applications", IEEE Trans. Indus. Appl. 27 (1991), pp. 824–829.
26. Z. Wang et. al, "Morphology-tuned wurtzite-type ZnS nanobelts", Nature Materials, 4, (2005), 922– 27
27. Noudem et al., Scripta Mater., 66, (2012), 258
28. Masuda et al., J. Mater. Chem., 13, (2003), 1094
29. Wang H. et al., J. Alloy. Compd., 582, (2014), 294
30. ZnS anisotropic nanocrystals using a one-pot low temperature synthesis <https://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2015/nj/c4nj01482k>
31. ZnS nanoparticles well dispersed in ethylene glycol: coordination control synthesis and application as nanocomposite optical coatings
32. <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/0957-4484/25/11/115601/pdf>
33. Low-Temperature Synthesis of Hexagonal (Wurtzite) ZnS Nanocrystals <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja048650g>
34. ZnO-Templated Synthesis of Wurtzite-Type ZnS and ZnSe Nanoparticles <https://pubs.acs.org/doi/pdfplus/10.1021/ja808455u>
35. Fabrication of ZnS nanoparticles and nanorods with cubic and hexagonal crystal structures: a simple solvothermal approach <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/0957-4484/19/04/045710>
36. Mass Production and High Photocatalytic Activity of ZnS Nanoporous Nanoparticles <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/anie.200462057>
37. Zinc blende versus wurtzite ZnS nanoparticles: control of the phase and optical properties by tetrabutylammonium hydroxide [https://www.researchgate.net/publication/264417266\\_Zinc\\_blende\\_versus\\_wurtzite\\_ZnS\\_nanoparticles\\_Control\\_of\\_the\\_phase\\_and\\_optical\\_properties\\_by\\_tetrabutylammonium\\_hydroxide](https://www.researchgate.net/publication/264417266_Zinc_blende_versus_wurtzite_ZnS_nanoparticles_Control_of_the_phase_and_optical_properties_by_tetrabutylammonium_hydroxide)
38. Self-assembly of layered wurtzite ZnS nanorods/nanowires as highly efficient photocatalysts <https://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2011/jm/c1jm13259h>
39. Facile synthesis of ZnS nanorods in PEG and their spectral performance <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/2053-1591/3/10/105023/meta>
40. F. Singer and S.S Singer, "Industrial Ceramics", (1971) Chapman e Hall (Ed.), London, 1223
41. P. Yu, Y. Tang and H. Luo, "Fabrication, property and application of novel pyroelectric single crystals—PMN–PT", J. Electroceram., 24, (2010), 1–4.
42. Y. Ivry, V. Lyahovitskaya, I. Zon, and I. Lubomirsky "Enhanced pyroelectric effect in self-supported films of BaTiO<sub>3</sub> with polycrystalline macrodomains" Appl. Phys. Lett. 90, (2007) 172905
43. K. K. Deb "Investigation of pyroelectric characteristics of modified PbTiO<sub>3</sub> ceramics for improved IR detector performance", Ferroelectrics, 88:1, (1988) 167-176,
44. M. Hosseini, S.J. Moosavi "The effect of microstructure on the pyroelectric properties of PZT ceramics" Ceramics International 26 (2000) 541-544

45. M.A. Khadar and B. Thomas *Phys. Status Solidi A* 150 (1995) 75
46. B Thomas and M A Khadar *Pramana J. Phys.* 45 (1995) 431
47. Suryanarayana C (1994) *Bull. Mater. Sci.* 17 302
48. V Biju and M A Khadar (2001) *Mater. Sci. Eng. A* 304–306 814
49. J Jose and M A Khadar (1999) *Nanostruct. Mater.* 11 1091
50. J Jose and M A Khadar (2001) *Acta Mater.* 49 729
51. J Jose and M A Khadar (2001) *Mater. Sci. Eng. A* 810 304
52. M A Khadar and B Thomas (1998) *Nanostruct. Mater.* 10 593
53. C-W Nan, T Schope, S Holten, H Kleim and R Birringer (1999) *J. Appl. Phys.* 85 7735
54. V. Biju and M. A. Khadar (2001) *Mater. Res. Bull.* 36 21
55. Sutheertha S. Nair & M. Abdul Khadar “Dc conductivity of consolidated nanoparticles of zinc sulfide”, *Science and Technology of Advanced Materials*, 9:3, (2008) 035010, Birringer E 1997 *Phil. Mag. B* 75 209
56. G N Mathur (2002) *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* 45 167
57. G. Aliprandi, F. Savioli., “Introduzione ai ceramici avanzati”, (1989) Pubblicazione interna ENEA
58. M.N. Rahaman “Ceramic Process and Sintering” (2003) Marcel Dekker Inc., CRC Press, New York
59. K.G Ewsuk “Ceramic processing” in *Encyclopedia of Chemical and Physical Chemistry*, vol III Applications, Moore and Spencer Ed. (2001) Philadelphia
60. J.H. Brophy, R.M. Rose, J. Wulff, “The Structure and Properties of Materials” vol II: Thermodynamics of Structure, Wiley, 1964
61. I. Chen, X. Wang “Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth”. *Nature* 404 (2000) 168–71
62. G. Pinto Ferreira, J. Silva Jr, R. do Nascimento, U. Umbelino, A. Eduardo “Two-step sintering applied to ceramics”. Chapter 19 in book *Sintering of Ceramics - New Emerging Techniques*, (2012) 423-436
63. U. Sutharsini, M. Thanhaichelvan, R. Singh “Two-step sintering of ceramics” Chapter 1 in book: *Sintering of Functional Materials*, InTech (2018) 3-21