

PIANO TRIENNALE DI REALIZZAZIONE 2022-2024 DELLA RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO NAZIONALE

Presentazione dei progetti di ricerca di cui all'art. 10 comma 2, lettera a) del
decreto 26 gennaio 2000

Tema di ricerca 1.4

Titolo del progetto

Materiali di frontiera per usi energetici

- Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia e lo sviluppo economico sostenibile [ENEA]
- Università degli Studi di Milano-Bicocca [UniMiBicocca]
- Università degli Studi di Napoli Federico II [UniNapDipFisica]
- Università degli Studi di Napoli Federico II [UniNapoliIngInd]
- Università degli Studi di Roma "La Sapienza" - Dipartimento di Ingegneria Meccanica e Aerospaziale [UniRoma1IngInd]
- Università degli Studi di Roma "La Sapienza" [UniRoma1Chi]
- Università degli Studi di Roma Tor Vergata [UniRoma2]
- Università degli Studi di Salerno [UniSalerDipFisi]
- Università del Salento – Dipartimento di Ingegneria dell'Innovazione – Laboratorio di Elettrochimica Applicata [UniSalenIngInd2]
- Università del Salento – Dipartimento di Ingegneria dell'Innovazione (DII) [UniSalenIngInd1]
- Università di Bologna - Alma Mater Studiorum [UniBo]

Durata del progetto: 36 mesi

Costo proposto: 3.400.000,00 €

2. DATI GENERALI DEL PROGETTO

2.1 Dati progetto

Titolo del progetto

Materiali di frontiera per usi energetici

Durata del progetto

36 mesi

2.2 Descrizione progetto

Abstract del progetto

Nell'ambito Piano Triennale di Ricerca (PTR) 2022-2024 della Ricerca di Sistema Elettrico (RdS), il Progetto "Materiali di Frontiera per usi energetici" prevede lo sviluppo di materiali innovativi per un utilizzo in ambito energetico. In particolare, nel WP1 e WP2 sono sviluppati materiali per l'energy harvesting, quali termo- e piro-elettrici e relativi microgeneratori e dispositivi dimostratori di interesse per il sistema elettrico. Nel WP3 e WP4 sono sviluppati materiali e dimostratori prototipali per applicazioni nel settore della produzione energetica, utilizzando tecniche di additive manufacturing. Nel WP5 verranno studiati e sviluppati nuovi catalizzatori.

WP1

Questo WP prevede la progettazione e lo sviluppo di materiali innovativi ed alternativi ai tellururi (di tipo inorganico e trasparente, silicio e organici ibridi a base di PEDOT:PSS) e la realizzazione di dispositivi TEG, anche operanti in regime dinamico, per l'ottimizzazione della conversione del calore a bassa temperatura in energia elettrica. È prevista inoltre l'analisi dell'accoppiamento dei dispositivi TEG ai materiali a cambiamento di fase (PCM) finalizzato all'incremento del rendimento del sistema di alimentazione del nodo sensore.

WP2

Questo WP intende promuovere l'uso di tecnologie innovative, sostenibili e a basso costo per il recupero di energia attraverso lo sviluppo di materiali e dispositivi piroelettrici e dei relativi metodi di fabbricazione. Saranno realizzati dispositivi piroelettrici prototipali in grado di recuperare energia dall'ambiente esterno e di accumularla per l'impegno in diverse applicazioni. A tale scopo sarà ottimizzato il circuito di carica sfruttando anche la parte a polarità inversa del ciclo per realizzare, in modo passivo, l'accumulo di energia. Nei dispositivi piroelettrici saranno integrati componenti cilindrici a spessore sottile in materiale ceramico a base di Ossido di Zinco (ZnO). I componenti saranno realizzati sia mediante pressatura convenzionale che tecnologie additive (AM), in particolare il Digital Light Processing (DLP). Saranno, inoltre, sintetizzate polveri con struttura wurzittica nanostrutturate di ZnO e di ZnO con un drogaggio inferiore al 10%. Saranno, inoltre, sviluppati e realizzati dispositivi piroelettrici a film sottile stampati a base di PVDF, con l'intento di migliorare i risultati ottenuti nel precedente PTR. Allo scopo, saranno utilizzati materiali avanzati e sarà sviluppato il processo produttivo, anche mettendo a punto tecniche di poling ad hoc, validando, su scala laboratorio, l'impiego delle convenzionali tecniche di stampa nella fabbricazione industriale di futuri generatori piroelettrici.

Verrà progettato e realizzato un dimostratore PENG, utilizzando i materiali piroelettrici prodotti, che consenta di estendere l'autonomia di un sistema sensore low power wireless autoalimentato.

WP3

Questo WP intende promuovere le tecnologie di Additive Manufacturing (AM) e lo sviluppo di metodi e materiali per la riduzione dell'impatto energetico sia per la produzione di specifici componenti per impianti di produzione di energia sia nel successivo esercizio. Le tecnologie additive consentono la produzione di componenti con notevole riduzione dell'utilizzo delle materie prime, con la potenziale riduzione del consumo di energia e la possibilità di realizzare geometrie complesse, difficilmente realizzabili con le tecnologie convenzionali, quali quelle sottrattive e di fonderia. È inoltre possibile realizzare componenti che non richiedono l'assemblaggio di più pezzi. La maggiore flessibilità della manifattura additiva, rispetto a quella tradizionale, consente di adeguare, semplicemente agendo su modelli CAD, anche sulla base di ottimizzazioni ottenute mediante simulazioni numeriche, la geometria dei componenti. Partendo dai risultati ottenuti nel precedente PTR, all'interno del WP3, verranno implementati alcuni componenti per applicazioni nel campo dello scambio termico e della produzione di energia. Da una parte verranno infatti progettati e realizzati scambiatori di calore, utilizzabili in particolare in macchine ad assorbimento e in caldaie domestiche, con nuove geometrie, mirate alla riduzione del peso e il conseguente minor consumo di materiale e massimizzando lo scambio di calore, individuando i limiti dei processi AM nella realizzazione di questo tipo di componenti, dall'altra verranno sviluppate turbine, in lega metallica, per impianti per la produzione di energia di tipo ORC (Organic Rankine Cycle). Verrà inoltre sviluppata una nuova lega metallica per la realizzazione di scambiatori di calore ottimizzati per macchine ad assorbimento a ciclo acqua/ammoniaca, utilizzate in impianti di condizionamento all'interno di ambienti sia industriali che domestici. La tecnologia del plasma termico verrà utilizzata per la produzione di materiali innovativi per processi AM. È prevista quindi la progettazione secondo metodologie AM di una turbina per pico-generazione da energia pulita e sostenibile. Verranno inoltre progettati e realizzati,

mediante stampa 3D, tubi di calore, ovvero sistemi passivi per lo scambio termico, che trovano applicazione in settori quali la telefonia mobile, il raffreddamento delle CPU, l'efficientamento energetico degli edifici e l'ingegneria satellitare.

WP4

Le attività previste nel WP4 saranno finalizzate allo sviluppo di una feedstock ceramica destinata alla realizzazione, mediante additive manufacturing (AM), di un componente ceramico operante in ambito energetico, in particolare, in una microturbina a gas (MTG).

Lo sviluppo della feedstock comporterà l'individuazione delle materie prime più idonee (quali polvere ceramica, monomeri, disperdenti, fotoiniziatori) e l'esecuzione di prove sperimentali, finalizzate all'ottimizzazione della composizione della feedstock.

Verrà messo a punto il processo innovativo di formatura mediante AM del ceramico avanzato selezionato, in base alla tecnica DLP e alle caratteristiche della feedstock sviluppata; verrà, inoltre, ottimizzato il restante ciclo di fabbricazione, comprendente degasaggio e sinterizzazione.

Si effettuerà una campagna di caratterizzazione per la definizione delle proprietà del ceramico realizzato mediante AM, che saranno confrontate con quelle ottenute con tecnica di formatura convenzionale.

L'individuazione di una MTG commerciale sarà funzionale al processo di reverse engineering che consentirà la produzione di un modello CAD ottimizzato per il ceramico individuato.

Un componente ceramico dimostrativo verrà quindi realizzato, a partire dal disegno CAD, mediante la stampa 3D della feedstock sviluppata. Verifiche sperimentali su un banco preliminare e lo sviluppo di un modello di simulazione consentiranno di valutare il potenziale miglioramento delle prestazioni, reso possibile dall'utilizzo del componente ceramico. Verrà infine progettato un banco prova per una futura e accurata verifica sperimentale delle prestazioni della microturbina ceramica.

WP5

Questo WP è dedicato allo sviluppo di catalizzatori sostenibili in termini di materie prime e consumo di energia. Le attività si inquadrano nel contesto più generale della catalisi, fondamentale sia nella produzione della clean energy (es. celle a combustibile) che nei processi industriali (es. industria chimica).

Nel settore della clean energy, la ridotta disponibilità e l'elevato costo dei tradizionali elettrocatalizzatori a base metalli nobili, limitano l'implementazione diffusa delle tecnologie di conversione e immagazzinamento dell'energia. Pertanto, lo sviluppo di elettrocatalizzatori economici e robusti derivati da elementi abbondanti sulla Terra, quale il carbonio e alcuni metalli di transizione, alternativi al Pt, è fondamentale. Nel settore industriale, è importante pervenire ad una riduzione dei costi energetici, specialmente nei processi produttivi che, nel caso dei processi chimici industriali, sono costituiti al 90% da reazioni catalizzate. Tale riduzione può essere conseguita attraverso l'utilizzo di reattori ad induzione elettromagnetica in cui vengono usati materiali catalitici adeguati alla trasformazione di energia elettrica in calore.

Le attività previste nel WP5 saranno quindi dedicate: (i) all'ottenimento di elettrocatalizzatori Pt.free, a base carbonio, possibilmente attivi per più di una reazione, derivati da risorse ampiamente disponibili e ottenuti attraverso tecnologie sostenibili, da impiegare come elettrocatalizzatori economici per reazioni in dispositivi per l'accumulo e la conversione dell'energia.; (ii) alla sintesi di nanoparticelle magnetiche (leghe a base Ni e Co) su supporti (g. Al₂O₃) da utilizzare come catalizzatori in processi termochimici alimentati mediante induzione elettromagnetica per la produzione distribuita di idrogeno (in ottica power to chemical) con particolare riferimento al processo di bi-reforming.

Abstract del progetto ENG

As part of the 2022-2024 Three Year Research Plan (TRP) of the Electricity System Research (ESR), the "Frontier Materials for Energy Uses" involves the development of innovative materials, suitable for application in the energy field. Specifically, in WP1 and WP2 materials for energy harvesting, such as thermo- and pyro-electrics and related microgenerators and demonstrator devices of interest for the electrical system are developed. In WP3 and WP4, materials and prototype demonstrators are developed for applications in the field of energy production, using additive manufacturing techniques. In WP5, new catalysts will be investigated and developed.

WP1

The project, within WP1, aims to contribute to the design and development of innovative and alternative materials to tellurides (inorganic and transparent type, silicon and organic hybrids based on PEDOT:PSS) and thermoelectric device, including those operating in dynamic regime, for the optimization of the conversion of low temperature heat into electricity. It is also planned to analyze the coupling of TEG devices to phase change materials (PCMs) aimed at increasing the efficiency of the sensor node power system.

WP2

WP2 aims to promote the use of innovative, sustainable and low-cost energy recovery technologies through the development of pyroelectric materials and devices and related fabrication methods. Prototype pyroelectric devices capable of recovering energy from the external environment and storing it to produce clean energy for various applications will be fabricated. For this purpose, the charging circuit will be optimized by also exploiting the reverse polarity part of the cycle to realize, in a passive way, energy storage. Thin thickness cylindrical components made of Zinc Oxide (ZnO) based ceramic material will be integrated into the pyroelectric devices. The components will be made by both conventional pressing and additive technologies (AM), particularly Digital Light Processing (DLP). Nano

structured ZnO and ZnO with a doping of less than 10 percent powders, with wurtzitic structure, will be synthesized. PVDF based printed thin film pyroelectric devices will also be developed and manufactured, with the aim of improving the results obtained in the previous PTR. For this purpose, advanced materials will be used and the production process will be developed, also by applying ad hoc poling techniques, validating, on a laboratory scale, the use of conventional printing techniques in the industrial manufacture of future pyroelectric generators. A PENG demonstrator, using the pyroelectric materials produced, will be designed and fabricated to extend the range of a self-powered wireless low-power sensor system.

WP3

Additive technologies enable the production of components with significantly reduced use of raw materials, with the potential reduction of energy consumption and the possibility of realizing complex geometries that are difficult to achieve with conventional technologies, such as subtractive and foundry technologies. It is also possible to make components that do not require the assembly of multiple parts. The greater flexibility of additive manufacturing, compared with conventional manufacturing, makes it possible to adapt, simply by acting on CAD models, even based on optimizations obtained through numerical simulations, the geometry of components. Thus, starting from the results obtained in the previous TRP, within WP3, some components for applications in the field of heat exchange and power generation will be implemented. In fact, on the one hand, heat exchangers, which can be used in particular in absorption machines and in domestic boilers, will be designed and realized with new geometries, considering in particular the reduction of weight and the consequent lower consumption of material, and identifying the limits of AM processes in the realization of this type of components; on the other hand, turbines, in metal alloy, will be developed for ORC (Organic Rankine Cycle) type power generation plants. A new metal alloy will also be developed for the realization of heat exchangers for water-ammonia cycle absorption machines used in air conditioning systems inside both industrial and domestic environments. Thermal plasma technology will be used for the production of innovative materials for AM processes. The design of a turbine for pico-generation from clean and sustainable energy according to AM methodologies is therefore envisaged. Heat pipes, or passive heat exchange systems, will also be designed and fabricated by 3D printing, which have applications in areas such as mobile telephony, CPU cooling, building energy efficiency, and satellite engineering.

WP4

The activities foreseen in WP4 will be aimed at the development of a ceramic feedstock for the production, by means of additive manufacturing (AM), of a ceramic component operating in the energy field, in particular in a micro gas turbine (MTG). The development of the feedstock will involve identifying the most suitable raw materials (such as ceramic powder, monomers, dispersants, photoinitiators) and carrying out experimental tests, aimed at optimising the feedstock composition. The innovative AM forming process of the chosen advanced ceramic will be developed, based on the chosen AM technique (DLP) and the characteristics of the developed feedstock; the remaining manufacturing cycle, including degassing and sintering, will also be optimised. A characterisation campaign will be carried out to define the properties of ceramics made by AM, which will be compared with those obtained by conventional forming techniques. The identification of a commercial MTG will be useful in the reverse engineering process that will allow the production of a CAD model, optimised for the identified ceramic. A demonstration ceramic component will be produced from the CAD drawing by 3D printing the developed feedstock. Experimental tests on a preliminary bench and the development of a simulation model will make it possible to assess the potential performance improvement made possible using the ceramic component. Finally, a test bench will be designed for future accurate experimental verification of the ceramic microturbine's performance.

WP5

This WP is dedicated to the development of sustainable catalysts in terms of raw materials and energy consumption. The activities are framed in the more general context of catalysis, which is fundamental in both clean energy production (e.g., fuel cells) and industrial processes (e.g., chemical industry). In the clean energy sector, the reduced availability and high cost of traditional noble metal-based electrocatalysts limit the widespread implementation of energy conversion and storage technologies. Therefore, the development of inexpensive and robust electrocatalysts derived from elements abundant on Earth, such as carbon and some transition metals, as alternatives to Pt, is critical. In the industrial sector, it is important to achieve a reduction in energy costs, especially in production processes, which, in the case of industrial chemical processes, consist of 90 percent catalyzed reactions. This reduction can be achieved through the use of electromagnetic induction reactors in which suitable catalytic materials are used to convert electrical energy into heat. The activities planned in WP5 will therefore be devoted to: (i) obtaining Pt-free, carbon-based electrocatalysts, possibly active for more than one reaction, derived from widely available resources and obtained through sustainable technologies, to be used as inexpensive electrocatalysts for reactions in energy storage and conversion devices; (ii) to the synthesis of magnetic nanoparticles (Ni- and Co-based alloys) on substrates (γ -Al₂O₃) to be used as catalysts in thermochemical processes powered by electromagnetic induction for distributed hydrogen production (from a power-to-chemical perspective) with special reference to the bi-reforming process.

2.3 TRL progetto

TRL iniziale: 3

TRL finale: 6

WP1

Nel WP1 le azioni proposte consentono un incremento da TRL 3 a TRL 4-5: (1) lo sviluppo di materiali TE e l'ottimizzazione delle prestazioni includendo analisi di riproducibilità e stabilità nel tempo [LA1.1, LA1.3-1.4, LA1.8] anche in condizioni operative [LA1.2]; (2) l'implementazione di modelli teorico-analitici e per la definizione layout geometrico del dispositivo [LA1.2 e LA1.5], validazione della metodica di contattatura [LA1.6] e sviluppo set up sperimentale per la misurazione in condizioni sia controllate che reali e dinamiche [LA1.6 e LA1.7]; (3) realizzazione e caratterizzazione dispositivi in termini di fattore di efficienza [LA1.2], densità di potenza generata ed affidabilità e tempo di vita [LA1.6]. Inoltre, sarà studiato l'accoppiamento di un TEG commerciale con i materiali a cambiamento di fase (PCM) finalizzato all'incremento del rendimento del sistema di alimentazione di un sensore [LA1.7].

WP2

Le attività proposte per il WP2 prevedono il raggiungimento di un TRL finale pari a 4. In particolare nelle LA 2.1 e 2.2 verranno realizzati dimostratori piroelettrici prototipali in grado di recuperare energia dall'ambiente esterno e di accumularla per la produzione di energia pulita. Nei dispositivi verranno integrati componenti ceramici a spessore sottile a base di ZnO ottenuti sia da processo convenzionale che da stampa 3D. Verranno testate sia polveri commerciali che di sintesi. Considerando lo stato dell'arte e soprattutto i risultati raggiunti nel precedente PTR si prevede di raggiungere un TRL 4 sia nella sintesi di rilevanti quantitativi dell'ordine del centinaio di grammi delle nanopolveri di ZnO sia nei dispositivi piroelettrici che verranno testati per temperature fino a 200°C per generare corrente dell'ordine del nA e per immagazzinarla utilizzando condensatori grazie ai risultati ottenuti nel PTR precedente. Per quanto riguarda la realizzazione del componente ceramico, il valore incrementale delle attività proposte è duplice: da una parte la riduzione dello spessore consente di ottenere un incremento dell'efficienza nella produzione di corrente e l'immediata integrazione nel dispositivo senza necessità di successivi trattamenti; dall'altra l'utilizzo di una tecnica innovativa come la DLP consente di semplificare il processo tradizionale eliminando le fasi finali di rettifica e finitura superficiale, di ridurre il consumo di materie prime e di energia

LA 2.3 e 2.4: partendo dalla dimostrazione del concetto di dispositivo piroelettrico realizzato per stampa rotocalco (TRL 3), si svolgeranno attività finalizzate alla convalida su scala di laboratorio di questa tecnologia (TRL 4), attraverso lo sviluppo dei processi di deposizione per stampa, l'impiego di nuovi materiali e processi per aumentare le prestazioni dei generatori stampati e la sperimentazione di più condizioni di test al fine di stimare la raccolta energetica.

LA 2.5 e 2.6: Si prevede inoltre la realizzazione e misura di un prototipo da laboratorio di un dimostratore piroelettrico in grado di estendere l'autonomia di un sensore low power wireless autoalimentato.

WP3

Le attività del WP3 prevedono il raggiungimento di un TRL finale pari a 6, comprendendo attività che arrivano a TRL intermedi. Le attività incentrate sulle tecnologie additive porteranno infatti alla realizzazione di componenti, previo opportuna progettazione, per impianti reali (quali scambiatori utilizzabili anche in caldaie domestiche, LA 3.2, e giranti per impianti idroelettrici alla pico-scala per la produzione di energia elettrica, LA 3.10). Nelle LA 3.5 e 3.6 verranno progettate e realizzate turbine per impianti ORC con il raggiungimento di TRL 4.5. Partendo da un TRL 2 verranno progettati dei prototipi di tubi di calore con geometria complessa (ad esempio di tipo bended). I prototipi saranno successivamente testati in laboratorio tramite opportuni apparati sperimentali (TRL4) (LA 3.7). In ultimo verranno svolte attività finalizzate alla produzione di filamenti e/o paste da utilizzare per la stampa 3D di elementi elettrochimici per la produzione di idrogeno su scala di laboratorio raggiungendo il TRL 4 (LA 3.3-3.4 e LA 3.8-3.9).

WP4

Il TRL del WP4 è in partenza pari a 2, avendo individuato nella formulazione del progetto stesso un concept tecnologico per la dimostrazione degli effetti positivi dati dall'introduzione dei materiali ceramici in componenti operanti nel settore energetico, in particolare nelle microturbine a gas. La verifica delle potenzialità del concept sarà effettuata attraverso lo sviluppo di feedstock ceramiche innovative per AM e test sperimentali in ambiente di laboratorio sui nuovi materiali ceramici sviluppati. Verrà effettuata la messa a punto del processo di fabbricazione per AM di componenti/parti e dimostratori prototipali ceramici per microturbine, così da ottenerne la validazione tecnologica in ambiente di laboratorio. Si effettueranno, inoltre, l'implementazione di codici di simulazione delle performance della microturbina e test sperimentali, in grado di dimostrare le capacità di resistenza del materiale ceramico avanzato sviluppato alle più severe condizioni di utilizzo. Verrà inoltre valutato il beneficio che tali condizioni di funzionamento permettono di ottenere in termini di efficienza di conversione della potenza termica in potenza meccanica prima ed elettrica poi.

Il conseguimento di tali obiettivi permetterà quindi di raggiungere un TRL atteso pari a 4.

WP5

L'uso di elettrocatalizzatori Pt-free è ancora limitato in quanto si è ancora nella fase di studio finalizzato all'individuazione dei materiali più efficienti e maggiormente stabili (TRL2). L'attività proposta concentra gli sforzi nella direzione di una classe di materiali, quelli carboniosi, puntando a massimizzarne la funzionalità elettrocatalitica (TRL4).

L'utilizzo dell'induzione elettromagnetica per alimentare energeticamente i processi termochimici può considerarsi, in contesti internazionali, a livello TRL3. Le ricerche proposte mirano allo sviluppo di materiali da testare in sistema prototipo di laboratorio (TRL4) su processi di produzione di idrogeno di interesse industriale.

2.4 Inquadramento del progetto nello stato dell'arte

a) Stato dell'arte nazionale e internazionale relativamente alle attività previste nel progetto

WP1

La crescente applicazione dell'Internet of Things (IoT) nei centri urbani (Smart city) e lo sviluppo delle reti di sensori wireless (WSN) nei contesti residenziali/industriali per l'efficientamento energetico richiede un'accelerazione sulle tecnologie di microgenerazione distribuita di potenza elettrica nell'ordine del milliwatt. L'utilizzo di generatori termoelettrici (TEG) per il recupero di calore a bassa temperatura liberamente disperso nell'ambiente potrebbero già oggi consentire l'autoalimentazione dei singoli nodi di una rete di sensori wireless di ultima generazione [WP1.1], con vantaggi rispetto all'uso delle batterie in termini di costi di manutenzione/sostituzione e gestione del rifiuto a fine vita, ma richiede ulteriori sforzi di ricerca e sviluppo sia in termini di materiali per sostituire/affiancare le leghe di tellurio (senza generare nuove forme di dipendenza dell'importazione di materie prime [WP1.2]) sia per abbassare i costi di installazione al di sotto della soglia del 1.3€/watt necessari per assicurare un significativo sviluppo di mercato [WP1.3, WP1.4].

Tra i termoelettrici di tipo inorganico, particolare interesse registrano i materiali trasparenti per la possibile integrazione all'interno di una finestra che potrebbe mitigare le basse prestazioni grazie all'elevata area superficiale della struttura a vetri. Tra i diversi materiali studiati in letteratura la coppia di materiali AZO/CuI riporta a temperatura ambiente prestazioni paragonabili (pari a $zT=0.21$ per il CuI [WP1.5, WP1.6] e $zT>0.1$ per AZO [WP1.7]) e pertanto risulta essere potenzialmente adatta alla realizzazione di dispositivi TEG totalmente trasparenti. Obiettivo delle attività proposte saranno (1) migliorare le prestazioni implementando strategie di nanostrutturazione, quali la deposizione ad angolo radente mai applicata ai materiali termoelettrici, e trattamenti di post deposizione di annealing termico e drogaggio con iodio (quest'ultimo applicato non come strategia di miglioramento della conducibilità elettrica ma per la formazione di CuI partendo da film sottili di rame) (LA1.1) e (2) presentare una possibile strategia di integrazione tramite l'uso di dispositivi a struttura verticale con architettura origami sviluppati da Rosch et al [WP1.8] per le tecniche di stampa di materiali organici e nella presente proposta progettuale adattata a tecniche di deposizione PVD per materiali inorganici (LA1.2).

Tra i TE inorganici non trasparenti si assiste ad un ritorno di interesse verso il silicio, il cui incremento dell'efficienza è perseguito (a) attraverso la nanostrutturazione (nanofili e nanopillars), (2) l'incremento del fattore di potenza di materiali policristallini (attraverso strategie di energy filtering e modulation doping); e (3) lo sviluppo di geometrie circuitali innovative, che hanno mostrato la possibilità di ottenere potenze elettriche dell'ordine delle decine di mW anche utilizzando Si monocristallino, caratterizzato da figure di merito notoriamente basse [WP1.9, WP1.10]. Le attività LA1.5-1.6 si inseriscono in questa direzione di sviluppo, concorrendo alla realizzazione di materiali e dispositivi a base silicio ad alta efficienza termoelettrica unitamente a soluzioni dispositivi che fortemente innovative. Una valida alternativa ai materiali è rappresentata dai polimeri conduttivi, quali PEDOT:PSS e PANI, grazie alle caratteristiche di bassa conducibilità termica, buona flessibilità chimica, ridotti costi di produzione ed elevata lavorabilità in soluzione con tecniche a basso costo, quali stampa, che li rendono potenziali candidati per applicazioni su grandi aree e bassa potenza. [WP1.11- WP1.13] Inoltre le caratteristiche meccaniche di flessibilità ed estensibilità e di biocompatibilità permettono la realizzazione di dispositivi termoelettrici indossabili (WTEG) destinati anche ad applicazioni in ambito biomedicale [WP1.14]. Negli ultimi 5 anni, l'avanzamento nella progettazione e fabbricazione di dispositivi termoelettrici indossabili (WTEG) ha registrato notevoli miglioramenti in termini di flessibilità ed estensibilità, arrivando ad esempio a tolleranze alla deformazione dal 3% al 20% con TEG flessibili in grado di generare energia da Δ a $\sim 693,5$ nW (13 coppie np, $\Delta T = 24$ K) a $\sim 7,02$ mW (220 coppie np, $\Delta T = 40$ K). Esempi più rilevanti sono la e-skin basata su nanotubi di carbonio (SWCNT-based e-skin TEG, [WP1.15]), o le integrazioni organico-nanofili di Argento [WP1.16].

Diversi approcci sono stati sviluppati per migliorare le prestazioni termoelettriche [WP1.17- WP1.19], in termini di conducibilità elettrica e coefficiente di Seebeck, tramite la miscela con nanostrutture inorganiche (ad es. nanoparticelle di Bi₂Te₃, CNT, grafene) [WP1.17, WP1.20] e strategie di sintesi per il controllo del livello di drogaggio, dalla morfologia della catena e della struttura chimica dei monomeri [WP1.18]. I materiali TE polimerici di tipo p hanno raggiunto conducibilità elettriche di oltre 1000 S cm⁻¹ e fattori di potenza di circa 500 μ W m⁻¹ K⁻² mentre pochissimi materiali TE polimerici di tipo n presentano conduttività elettriche superiori a 10 S cm⁻¹ e fattori di potenza superiori a 10 μ W m⁻¹ K⁻² [WP1.21, WP1.22]. Per migliorare tali prestazioni dei polimeri di tipo n recenti studi riportano

strategie per la modifica chimica del tradizionale polimero di tipo n [WP1.23], la progettazione di nuovi polimeri coniugati di tipo n [WP1.24] e lo sviluppo di n-dopanti più efficienti [WP1.25]. Le attività proposte in LA1.3-1.4 concorrono in questa direzione di sviluppo. L'opportunità di effettuare un salto di qualità nelle prestazioni energetiche, poggia su osservazioni recentissime circa la capacità di macromolecole a guscio aperto contenenti radicali liberi, a differenza dei convenzionali semiconduttori organici che mostrano forti intramolecolari e appaiamento di elettroni, di raggiungere elevate prestazioni termoelettriche (sistemi a guscio aperto) [WP1.26]. Tale direzione di sviluppo sarà perseguita all'interno della LA1.8.

In riferimento alla realizzazione di dispositivi a base di materiali organici la ricerca riporta la realizzazione di un generatore termoelettrico mediante tecnica di stampa del tipo roll-to-roll, in cui, in ogni coppia n-p, il materiale di tipo n è composto da grafene mentre quello di tipo p è a base di PEDOT:PSS. Tali dispositivi generano una potenza di $0.24 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2}$ con ΔT di 10°C [WP1.27]. Come polimeri di tipo n sono spesso utilizzati polimeri metallo-organici che, generalmente non solubili, hanno bisogno di ulteriori processi macchinosi per ottenere una soluzione stampabile. In letteratura viene riportato un dispositivo stampabile costituito da BBL:PEI (tipo n) e PEDOT-PSS (tipo p) costituito da una sola coppia che produce una potenza di 15 nW con ΔT di 50°C . [WP1.28]

Particolare attenzione meritano i molti lavori presenti in letteratura relativi all'effetto positivo dell'accoppiamento di TEG con PCM in termini di energia prodotta [WP1.29, WP1.31]. Parametri progettuali decisivi per l'ottimale funzionamento del sistema sono la temperatura di fusione, la conducibilità termica e il volume di PCM. La prima, in particolare, deve essere opportunamente scelta sulla base del ciclo termico al quale il PCM è esposto, mentre le altre due determinano la velocità di risposta ai transitori termici nonché la stazionarietà di funzionamento. Tale direzione di sviluppo sarà perseguita all'interno della LA1.7.

WP2

LA 2.1,2.2,2.5.2.6: I materiali piroelettrici, inizialmente studiati e introdotti con lo scopo iniziale di realizzare bolometri e sensori ad infrarossi, possono operare con un'elevata efficienza termodinamica ed in assenza di scambiatori di calore, che invece risultano fondamentali nell'applicazione di generatori termoelettrici.

Allo stato attuale, i generatori piroelettrici sono ancora lontani dalla prototipazione, considerate le basse potenze generate ($\text{nW} - \mu\text{W}$). Tuttavia, il recupero di energia da cascami termici può rappresentare una soluzione utile per alimentare completamente o parzialmente dispositivi elettronici a bassa potenza o caricare dispositivi di accumulo, come supercapacitori o batterie.

Le ricerche più moderne, in un ambito comunque molto giovane [WP2.1] come quello dei generatori piroelettrici (PENGs), si prefiggono sia un aumento della potenza di uscita erogabile da questi generatori e, contemporaneamente, la possibilità di utilizzare per la loro realizzazione materiali a basso impatto ambientale (lead-free), [WP2.2], in linea con i programmi "Clean Energy Materials". La caratterizzazione di tali materiali è invece un campo più maturo e si basa su tecniche sia statiche che dinamiche, utilizzando stimoli sia elettrici che ottici [WP2.3].

C'è un crescente interesse nello sviluppare dispositivi che recuperino energia ad alte temperature per utilizzi in sistemi quali impianti elettrici o turbine a gas. Lo sviluppo di ceramici piroelettrici va in questa direzione [WP2.4]. Nei dispositivi piroelettrici, l'efficienza di conversione del calore in energia dipende non solo dalle proprietà intrinseche del materiale del componente ceramico ma anche dalla geometria. In particolare, componenti a base di ZnO mostrano un incremento delle proprietà elettriche al diminuire dello spessore.

Uno degli obiettivi delle attività proposte sarà lo sviluppo di materiali attivi sia mediante processo ceramico convenzionale che con tecniche di stampa 3D, note anche come Additive Manufacturing (AM) [WP 2.5, 2.6]. Tali attività saranno finalizzate alla realizzazione di componenti da integrare nei generatori piroelettrici. L'AM è una tecnologia in forte espansione nello scenario dei processi produttivi nel rispetto dei principi di sostenibilità ed economia circolare, dal momento che consente una considerevole riduzione degli scarti di lavorazione e delle materie prime utilizzate [WP 2.7, 2.8, 2.9].

Tra le diverse tecniche di stampa 3D, la Digital Light Processing (DLP) è una delle più promettenti per lo stampaggio di componenti ceramici, soprattutto per la realizzazione di oggetti di piccole dimensioni, con un alto grado di dettaglio ed elevata finitura superficiale, che si presta facilmente anche al trasferimento su scala industriale [WP 2.10]. Come i processi ceramici convenzionali, la DLP è un processo multi-step che prevede, dopo la realizzazione del pezzo, un successivo trattamento termico di sinterizzazione ad elevata temperatura per il consolidamento e l'ottenimento delle specifiche caratteristiche richieste. Rispetto ai processi convenzionali, però, l'AM offre tra i principali vantaggi quello di ottenere componenti near net-shape anche di geometria complessa, con elevata velocità di produzione e risparmio sui relativi costi energetici [WP 2.11, 2.12, 2.13, 2.14]. Le lavorazioni di finitura dei componenti ceramici possono infatti contribuire fino al 30.50% del costo complessivo di produzione [WP 2.15, 2.16]. Nel presente PTR, considerando i risultati raggiunti nel PTR 2019.2021, Progetto 1.3, [WP 2.17] si vuole aumentare il valore del coefficiente piroelettrico sia ottimizzando il processo di sintesi sia drogando opportunamente lo ZnO per aumentare la band gap del semiconduttore. I provini ottenuti verranno caratterizzati dal punto di vista funzionale misurando i coefficienti piroelettrici e la corrente al variare della temperatura in intervalli da ambiente a 200°C . I provini più performanti verranno utilizzati nel dispositivo piroelettrico per accumulo di carica.

LA 2.3 e 2.4: L'impiego dei materiali piroelettrici per il recupero di cascami termici è una delle proposte più recenti nell'ambito dell'energy harvesting e pertanto ancora poco esplorata. Allo stato, sebbene siano già stati depositati alcuni brevetti, i generatori piroelettrici sono ancora in fase di studio e lontani dalla prototipazione [WP2.18-29], non risultando dispositivi generatori disponibili sul mercato. Nei casi

che appaiono industrialmente più rilevanti, vengono impiegati in strutture di generatori ibridi, ovvero dispositivi basati sull'utilizzo simultaneo di varie forme di energy harvesting per massimizzare la potenza elettrica raccolta [WP2.30, 2.31]. Infatti, sebbene l'interesse verso lo studio di dispositivi piroelettrici sia continuo, questo è per la maggior parte dedicato al loro utilizzo come sensori di radiazione infrarossa, più che per la raccolta di energia [WP2.32-2.35]. Inoltre, i metodi di fabbricazione di questi dispositivi, specialmente se riguardano materiali ceramici, si basano su processi con ridotta scalabilità industriale, in termini di costi e dimensioni dei dispositivi, che possono coinvolgere alto vuoto e/o alte temperature e/o pressioni e/o scarti di materiali, limitando anche la scelta dei substrati. Ciononostante, i generatori piroelettrici risultano teoricamente molto promettenti grazie alla loro elevata efficienza termodinamica, ingombri e peso ridotti [WP2.36]. Queste caratteristiche li rendono potenzialmente competitivi rispetto ai generatori termoelettrici, essendo più adatti ad applicazioni su piccola scala, dal momento che il loro funzionamento dipende dalle fluttuazioni termiche nel tempo e non da un gradiente termico spaziale, condizione più difficile da realizzare su scala micrometrica [WP2.37]. Inoltre, l'architettura a film sottile si presenta particolarmente efficace potendo raggiungere elevate efficienze volumetriche, grazie alle basse inerzie termiche attese, indipendenza della corrente generata dallo spessore che risulta proporzionale soltanto all'area attiva del dispositivo [WP2.38]. Queste particolari caratteristiche fisiche e funzionali dei dispositivi piroelettrici li rendono potenzialmente compatibili con i convenzionali processi industriali di stampa per la loro fabbricazione in forma di film sottili, con una serie di vantaggi in termini di costo, migliore integrazione in una varietà di forme e substrati, sviluppo di dispositivi flessibili e conformabili di piccole e grandi aree, minor impatto ambientale con un basso spreco di materiale [WP2.39, WP2.40]. Allo stato, sono pochissimi gli esempi in letteratura sull'uso delle tecniche di stampa per la deposizione di film con funzionalità piroelettriche e comprendono, da un lato, l'impiego di materiali ceramici depositati con tecnica screen-printing e poi sottoposti ad elevate temperature di lavorazione [WP2.41-44] e, dall'altro, gli incoraggianti risultati preliminari ottenuti da ENEA con tecnica rotocalco durante lo scorso PTR 2019-2021 (Progetto 1.3) sui film stampati polimerici in Polivinilidenefluoruro (PVDF) [WP2.45]. Tali dispositivi stampati hanno esibito una corrente generata pari a 0,1 nA/cm² sotto l'effetto di una fluttuazione termica di 2,5 K/s. Dal confronto con la letteratura, tale prestazione risulta inferiore allo stato dell'arte di dispositivi simili realizzati però mediante tecniche più consolidate e costose rispetto alla stampa, che risulta innovativa per quest'applicazione e caratterizzati in condizioni tra loro disomogenee [WP2.29].

La maggior parte dei materiali piroelettrici studiati appartiene alla sottoclasse dei ferroelettrici, presentando un coefficiente piroelettrico maggiore di quello dei non-ferroelettrici [WP2.37, 2.38]. Tra i ferroelettrici più studiati per applicazioni piroelettriche, occupa una posizione preminente la famiglia del Piombo-Zirconato di Titanio (PZT), già largamente impiegata nella fabbricazione di alcuni componenti elettronici, quali attuatori, trasduttori ultrasonici ed anche sensori termici per via della sua piroelettricità [WP2.38]. Tuttavia, nonostante sia utilizzato già in molte applicazioni, il PZT è un materiale altamente tossico, cancerogeno, e inquinante [WP2.46]. Stesse considerazioni valgono anche per la famiglia del Niobato di Piombo e Magnesio-Titanato di Piombo (PMN-PT) [WP2.38,2.47]. Tra i materiali piroelettrici ceramici non-ferroelettrici si distinguono quelli a base di wurzite come AlN, GaN, CdS e ZnO che, tuttavia mostrano un coefficiente piroelettrico piuttosto basso se confrontato con quello dei ferroelettrici [WP2.28, 2.38]. Tra i materiali piroelettrici ferroelettrici non ceramici, il Polivinilidenefluoruro (PVDF) ed i suoi copolimeri posseggono le migliori proprietà elettroattive e sono stati molto studiati principalmente per applicazioni piezoelettriche; più di recente, anche se in misura molto inferiore, sono stati proposti anche in campo piroelettrico [WP2.29, 2.36]. Rispetto ai ceramici, questi possiedono i vantaggi tipici dei polimeri come la processabilità a bassa temperatura, la flessibilità, la resistenza meccanica e chimica ed il basso costo che li rendono attraenti per la raccolta di energia piroelettrica, ma anche per applicazioni combinate di recupero di energia piroelettrica e piezoelettrica [WP2.36]; inoltre, i polimeri elettroattivi possono essere prodotti semplicemente in strati, film e fili. Le performance elettriche sono fortemente dipendenti dalla loro struttura macromolecolare, conformazione delle catene polimeriche, orientazione dei dipoli nelle regioni cristalline [WP2.48]. I dipoli molecolari possono essere spontaneamente polarizzati ed orientati attraverso l'applicazione di un campo elettrico, stretching meccanico ed interazioni con nanoparticelle [WP2.53].

Ad oggi esistono esempi di dispositivi a base di copolimeri del PVDF depositati con tecniche diverse dalla stampa rotocalco. Tra essi si citano i lavori sul PVDF-TrFE [WP2.49] in cui il copolimero, depositato in film sottili da soluzione attraverso spin coating ha raggiunto il coefficiente piroelettrico di $p = 24 \mu\text{C}/\text{m}^2\text{K}$. Di notevole importanza è anche il lavoro su copolimeri e compositi stampati per screen printing [WP2.50] in cui si raggiunge un coefficiente piroelettrico di $11.9 \mu\text{C}/\text{m}^2\text{K}$. Esiste poi un caso di dispositivo piroelettrico sensore (non considerato generatore di potenza elettrica depositato sia per screen printing che per bar-coating [WP2.51]). Di particolare interesse sono anche i contributi [WP2.52-54], riguardanti rispettivamente, un dispositivo in PVDF/graphene depositato per serigrafia che ha erogato 23 V e con un densità di corrente di 14 nA/cm² sotto una variazione di 5°C, un dispositivo in PVDF-PZT depositato per serigrafia che ha erogato 0.4 mA e una carica di 10 mC sotto una differenza di temperatura di 60°C e un dispositivo in PVDF-TrFE depositato per spin coating capace di erogare 110 mW/cm³ sotto una differenza di temperatura di 80°C.

WP3

L'additive manufacturing è una tecnologia che ha visto negli ultimi anni un'enorme crescita, rappresentando di fatto una vera e propria rivoluzione industriale [WP3.1]. Nel 2020 il mercato relativo alla tecnologia AM era stimato pari a 20 miliardi di dollari, mentre si pensa possa raggiungere i 27 miliardi di dollari nel 2023. Si ritiene che queste tecnologie possano sostituire le tecniche di produzione tradizionale con lo sviluppo di nuovi modelli di business anche sulla grande scala. Tra i principali settori coinvolti ci sono quello dell'elettronica, veicolare, quello medico e dentale, dei macchinari per l'industria e quello aerospaziale. Negli anni '80 furono sviluppate le

prime tecnologie di manifattura additiva mediante processi di stereolitografia [WP3.2,3]. Si sono poi sviluppati processi basati non solo sulla polimerizzazione, mediante la luce, di resine, ma anche sull'estrusione a caldo di filamenti in materiali polimerici e compositi. Nel campo dei metalli e delle leghe metalliche sono state poi realizzate le prime macchine a letto di polvere che utilizzano il laser o un fascio elettronico per la fusione delle particelle. Anche se il concetto di manifattura additiva, ottenuta mediante la sovrapposizione di strati successivi di materiale, è antecedente agli anni '80, lo sviluppo maggiore si è avuto con l'aumento della capacità di calcolo dei computer, che hanno permesso la gestione di sistemi di movimentazione sincronizzati e l'utilizzo di software CAD/CAM (Computer-Aided Design e Computer-Aided Manufacturing). Tra i principali settori nei quali l'AM si è inserita è possibile citare quello aerospaziale, della produzione di energia, il settore dei trasporti, in particolare automobilistico e il settore biomedicale [WP3.4-7]. Tra i benefici attesi nell'utilizzo delle tecnologie di AM è possibile elencare la riduzione dei consumi energetici e la riduzione delle emissioni [WP3.8-11]. Alcuni processi produttivi, quali le lavorazioni meccaniche, quelli di fonderia, con fusione e colata, la fucinatura etc., sono particolarmente energivori. Le tecnologie additive, che rappresentano un ventaglio di processi con le loro peculiarità, vantaggi e svantaggi, possono integrare e, per alcuni prodotti, sostituire i processi produttivi tradizionali. Al momento uno degli svantaggi delle tecnologie additive risiede nella limitata velocità di produzione. Per questo motivo le prime applicazioni dei processi di stampa erano finalizzate alla prototipazione. Attualmente sono sempre più le aziende che puntano alla realizzazione di macchine con una notevole velocità di stampa per cercare di superare questi limiti e arrivare a una produzione su larga scala. Basti citare l'azienda Desktop Metal che dichiara una velocità pari a 12.000 cc/hr (732 in³/hr), con strati di spessore pari a 65 micron, mediante tecnologie di tipo a getto di legante (binder jetting o similari) [WP3.12]. Molte importanti aziende stanno sviluppando macchine per la stampa 3D, tra queste GE, EOS, DMGMori, Desktop Metal, e altre sono impegnate nello sviluppo di materiali Oerlikon, Kymera Int., Hana AMT etc.. Anche il panorama italiano presenta importanti realtà industriali nel settore della produzione di materiali e servizi per l'AM: CSM, Numanova, Progol3D, Legor, Lati S.p.A., Beam-IT e Zare, e nel settore delle macchine per la stampa 3D: Prima Industrie, WASP, DWS, SISMA, Roboze. WASP ha di recente sviluppato stampanti 3D per la realizzazione di unità abitative di piccole dimensioni a partire da materiali sostenibili [WP3.13]. Partendo da questo contesto il progetto, all'interno del WP3, intende realizzare componenti per applicazioni nel settore energetico. La possibilità di realizzare geometrie complesse e canali interni ai componenti rende la stampa 3D particolarmente interessante per la realizzazione di scambiatori di calore. In questo nuovo PTR si intende approfondire alcuni aspetti critici relativi alla produzione di scambiatori mediante stampa 3D, indagando soprattutto gli aspetti relativi agli spessori delle pareti dei canali, alla riduzione del peso e dell'utilizzo delle materie prime, alla progettazione di nuove geometrie interne che consentono la stampa anche mediante tecnologie additive poco idonee alla realizzazione di componenti con canali interni.

I Paesi dell'Unione Europea si sono impegnati affinché l'Europa raggiunga, entro il 2030, livelli di emissioni di gas a effetto serra inferiori del 55% rispetto ai dati del 1990. Per fare ciò sono necessari interventi per potenziare la produzione di energia da risorse rinnovabili e poco impattanti e il miglioramento dei rendimenti dei sistemi di produzione dell'energia.

La Commissione Europea ha proposto di portare al 40% la percentuale di energie rinnovabili nel mix energetico dell'UE. Ha inoltre proposto interventi che portano all'aumento dei rendimenti dei sistemi di produzione dell'energia per ridurre il consumo energetico e di conseguenza le emissioni e il costo dell'energia.

Dalla proposta per un Green Deal europeo emerge anche la volontà di sostenere la transizione verso le energie rinnovabili attraverso incentivi e sgravi fiscali per i soggetti che scelgono soluzioni di questo tipo. [WP3.14]

L'impiego di risorse quali eolico, fotovoltaico, solare, idrico, geotermico e la combustione di biomasse potrebbe rappresentare inoltre un vantaggio in termini di costi dell'energia: le crisi economiche e geopolitiche portano a rincari sui prezzi del combustibile. Perciò lo sfruttamento di risorse disponibili sul territorio Nazionale sarebbe un passo avanti verso l'indipendenza energetica e rappresenterebbe una riduzione dei costi, sia di produzione dell'energia che, in cascata, dei beni di largo consumo.

Esistono diverse soluzioni tecnologiche per lo sfruttamento delle risorse rinnovabili, tra queste, di grande interesse è l'impiego di impianti ORC (Organic Rankine Cycle). Tali impianti permettono infatti la produzione di energia elettrica (per potenze fino a qualche decina di kW) a partire da fonti di calore a bassa temperatura. Possono quindi essere impiegati per sfruttare energia termica che andrebbe persa (a valle di un impianto a gas), per sfruttare il calore geotermico o derivante dalla combustione di biomasse, o in combinazione con impianti di riscaldamento residenziale che impiegano collettori solari come fonte di calore. Come fluidi di lavoro vengono impiegati fluidi organici quali: HFC-M1, HCFC134a, HFE 7000, HFE 7100, HCFC-123, n-pentane, R245fa, R123, Acetone, NOVEC649, Toluene. Tali fluidi portano diversi vantaggi rispetto all'impiego di acqua (fluido di lavoro nei principali impianti a vapore che si basano su cicli Hirn, o Rankine surriscaldato): elevato valore della massa molecolare (che porta ad una riduzione delle portate volumetriche); basse temperature critiche (la sorgente di calore può essere a temperature inferiori); basse pressioni critiche (l'impianto lavora con pressioni massime non superiori a 30 bar, con conseguenti vantaggi in termini di sicurezza e di gestione dell'impianto: i componenti sono meno sollecitati e necessitano quindi di minor manutenzione); la forma della campana di Gibbs garantisce un'espansione secca anche senza surriscaldamento (meno problemi di usura dei componenti meccanici).

I rendimenti elettrici globali dell'impianto si aggirano intorno a 8.12% [WP3.15]. Tali rendimenti, non particolarmente elevati, sono giustificati dalla possibilità di impiegare impianti ORC per sfruttare energia termica altrimenti persa, o dalla possibilità di realizzare impianti combinati (per la generazione di energia elettrica e calore) di piccola taglia per uso residenziale.

Per quanto riguarda questa seconda categoria di impianti si può pensare di impiegare collettori solari, già in uso per il riscaldamento

dell'acqua, come fonte di calore per l'evaporatore dell'impianto a vapore. In sostanza in questo tipo di impianti si ha una generazione di energia elettrica e contemporaneamente la produzione di acqua calda. Come illustrato in [WP3.16] il collettore solare fornisce l'energia necessaria all'evaporazione del fluido di lavoro che poi espande in turbina per produrre energia elettrica (245 W), il fluido all'uscita della turbina è ad una temperatura di 60°C, nel condensatore scambia calore con acqua che può essere impiegata per il riscaldamento o come acqua sanitaria. Il rendimento elettrico è del 6.65 %, ma quello di globale è del 56.35 %, tale da giustificare l'impiego di un sistema di questo tipo. Il ciclo combinato permette anche di sfruttare meglio l'energia nei mesi estivi, quando il fabbisogno di acqua calda è inferiore ma la radiazione è maggiore: l'impianto continuerebbe a funzionare per produrre energia elettrica.

Per quanto riguarda i componenti di un impianto di questo tipo si hanno:

- Un evaporatore
- Un espansore
- Un condensatore
- Una pompa

Uno degli elementi principali di questo tipo di impianti è la turbina, dove avviene l'espansione del fluido di lavoro. Il dimensionamento della turbina deve essere fatto sulla base della potenza dell'impianto e di conseguenza personalizzato a seconda delle esigenze tecnologiche. L'enorme flessibilità delle tecnologie additive consente in tempi rapidi la messa a punto di turbine per impianti di taglia diversa. Visto l'interesse in questo tipo di impianti dovuta sia alla concezione relativamente semplice, alla possibilità di utilizzare fonti di energia rinnovabili e cascami di calore, nel progetto si intende progettare e realizzare, mediante AM, turbine di tipo radiale per impianti ORC di taglie idonee a coprire le esigenze di abitazioni residenziali (< 10kW) [WP3.17]. Se da una parte sono presenti diversi lavori in letteratura che descrivono impianti di tipo ORC per il settore residenziale, è estremamente limitato il numero di articoli dedicati alla stampa di turbine di piccole dimensioni, mediante AM. Dal punto di vista tecnologico questa attività presenta diverse sfide da risolvere che riguardano in primis i materiali, le strategie di stampa e i processi di finitura post-stampa.

I materiali (polimeri, metalli e ceramici) utilizzati per la stampa 3D devono possedere caratteristiche dimensionali e chimico/fisiche di livello elevato, per garantire alte prestazioni ai manufatti da realizzare. Allo stesso modo, prodotti quali catalizzatori, reattori, sistemi elettrochimici e/o di stoccaggio energetico richiedono materiali funzionali attivi o di supporto, con geometrie e forme strutturate. Tipicamente le polveri utilizzate in AM sono sferoidali ed ottenute per gas atomizzazione. Queste polveri nel periodo pre-Industria 4.0 erano impiegate con successo nei processi di sinterizzazione, stampaggio e formatura a caldo (MIM, HIP, SPS, ecc.) che ne sfruttavano le proprietà in termini di scorrevolezza, compattazione e densità. A seguito del crescente interesse verso le applicazioni di AM, i processi e le soluzioni esistenti sono stati indirizzati verso questa specifica applicazione; tipicamente le polveri prodotte con queste tecniche sono metalliche. Nei periodi successivi l'atomizzazione al plasma (PA) è diventata uno dei metodi più adoperati per la produzione di tali polveri. In questo modo partendo da fili e barre si potevano ottenere anche polveri ceramiche. Negli anni recenti ha preso piede la plasma spheroidization (PS) che, accanto ai materiali citati agisce su polveri irregolari, consente di ottenere polveri sferoidali di qualità superiore, ovvero regolari e senza "satelliti". Le tecnologie del plasma termico erano già presenti negli anni '90 come tecnica di sintesi ad alta temperatura, dove la sferoidizzazione era in realtà un effetto secondario [WP3.18,19: "Esempi di applicazione del plasma termico negli anni 90"]. La tecnologia DC però non ha avuto la stessa evoluzione di quella RF, essendo quest'ultima meno energetica e con caratteristiche più idonee all'obiettivo finale, come possibilità di iniezione polveri assiale e tempi di permanenza più elevati delle stesse polveri all'interno del plasma. Tuttavia, molti ricercatori hanno iniziato a studiare il problema ed a trovare soluzioni adeguate ad avere un prodotto vicino a quello ottenuto da RF [WP3.20-22: "Esempi di sferoidizzazione mediante plasma termico con tecnologia DC"]. Infatti, grazie ai recenti passi avanti fatti nella tecnica di fabbricazione delle torce, si sta rendendo concreto l'interesse verso le nuove torce basate su tecnologia DC. Gli impianti al plasma DC offrono infatti densità di energia maggiore rispetto ai sistemi RF, ed una maggiore "scalabilità". Ai fini della trasposizione dei processi in scala industriale, la potenza delle moderne torce al plasma ad arco DC raggiunge i 3.5 MW con una durata fino a 103 h (vedi sistemi Westinghouse), mentre la potenza dei plasmatron RF esistenti non supera 1 MW. Infine, produrre 1 kW di potenza con sistemi RF e MW costa circa 3 volte il prezzo speso impiegando torce ad arco DC. Questi nuovi sistemi DC appaiono quindi interessanti per l'alta efficienza energetica e possono essere utilizzate per la realizzazione di processi ad alta temperatura su scala industriale. [WP3.23].

I nuovi generatori di plasma ad arco DC che operano in atmosfera inerte per Argon ed impiegano fabbricazioni tipo V-shaped DC Plasmatron, ovvero con elettrodi di tungsteno a forma allungata e a punta (detti a V) di nuova formulazione, limitano fortemente la presenza di impurezze, dovute al consumo dell'elettrodo, nel flusso di plasma termico garantendo una elevata purezza nel materiale trattato. In questo modo viene minimizzata la contaminazione introdotta dall'erosione dell'elettrodo azzerando uno dei punti di forza che portano all'impiego di plasmatron RF, ovvero sistemi senza la presenza di elettrodi. Queste nuove soluzioni, che nascono per i processi di spruzzatura e saldatura, sono già ampiamente diffuse al livello commerciale e quindi immediatamente disponibili.

In questa direzione si muovono le attività sperimentali che saranno intraprese presso ENEA Portici (Laboratorio SPPT-PROMAS-NANO). A partire dai risultati conseguiti nel precedente triennio, con lo sviluppo di un impianto prototipo per la produzione di polveri sferoidali basato sulla tecnologia del plasma termico DC, si sposterà l'attenzione al miglioramento della produzione e alla selezione del prodotto finale. Le polveri selezionate saranno testate nell'ambito di processi di fabbricazione energetica, ad esempio per la realizzazione di

elementi per processi elettrochimici (la produzione di reattori chimici o di elettrodi), dove la tecnologia additiva è ancora poco sperimentata.

Tra le possibili strade da percorrere per realizzare obiettivi quali l'utilizzo ridotto di combustibili fossili e la loro sostituzione con fonti di energia rinnovabile, vi è anche lo sviluppo di materiali/elettrodi di nuova generazione per l'elettrochimica per applicazioni di conversione e immagazzinamento dell'energia. La produzione di elementi per processi elettrochimici (elettrolizzatori) può essere considerata un'applicazione estremamente interessante della manifattura additiva [WP3.24]. Anche in questo ambito, l'utilizzo della stampa 3D può decisamente ampliare il ventaglio delle applicazioni, consentendo la produzione di oggetti di proprietà molto differenti, per geometria, rigidità, porosità e dimensioni, e realizzando rapidamente elettrodi strutturati con geometrie programmabili, spessore maggiorato e dettagli strutturali multiscala.

In letteratura [WP3.25], tra le tecniche di stampa 3D per la fabbricazione di elementi per applicazioni elettrochimiche, è riportata anche la modellazione a deposizione fusa (Fused Filament Fabrication (FFF) o Fused deposition modeling (FDM)), soprattutto con l'utilizzo di filamenti plastici caricati con particelle carboniose (es: filamenti PLA/grafene). Tramite Metal Material Extrusion (MMEX), una tecnica simile alla FDM, è anche possibile stampare filamenti ad alto carico di polveri metalliche successivamente sinterizzabili. La tecnica è ancora poco sviluppata ma il suo utilizzo si sta iniziando a diffondere anche su materiali caricati con particelle ceramiche.

L'esame di questa tecnica interessante era stato iniziato già nel triennio precedente, come possibile strada per l'utilizzo delle polveri prodotte tramite plasma. Nel precedente PTR 2019.2021 erano stati esaminati alcuni filamenti caricati esistenti sul mercato, effettuando una comparazione delle dimensioni tra le polveri utilizzate e le polveri prodotte al plasma; inoltre erano stati realizzati primi saggi di stampa e processamento con le apparecchiature disponibili.

Anche la SLS/SLM (selective laser sintering/melting) trova applicazioni in questo campo [WP3.25], tuttavia con esperienze limitate e circoscritte prevalentemente ai metalli e con prodotti che necessitano comunque di trattamenti successivi per migliorarne l'efficienza. Rispetto alla SLS/SLM, la MMEX è probabilmente una tecnica meno precisa, ma certamente più economica, più rapida e facilmente accessibile ad un numero maggiore di utenti con particolare riguardo al tessuto delle PMI Nazionali. Inoltre, rispetto all'obiettivo prefissato, va evidenziato che al momento, non sono presenti esempi di fabbricazione di elementi elettrochimici che utilizzano filamenti caricati con metalli.

Saranno formulati filamenti contenenti le polveri prodotte al plasma, che saranno successivamente impiegati, in particolare, nella stampa MMEX per ottenere un componente elettrochimico dimostratore, come ad esempio elettrodi a forma complessa per la produzione elettrochimica di idrogeno dall'elettrolisi dell'acqua.

Tipicamente i tubi di calore utilizzati ad esempio per la gestione termica dell'elettronica dei computer, hanno un involucro in rame e utilizzano acqua come fluido di lavoro. La conduttività termica può raggiungere valori di 10.000 W/m/K, in contrasto con il rame che ha una conduttività termica di circa 400 W/m/K. Un tipico tubo di calore è costituito da un involucro esterno in metallo, un fluido di lavoro in equilibrio con la sua fase vapore e da una struttura capillare responsabile del ritorno del liquido dal condensatore all'evaporatore. Grazie al calore latente di evaporazione del fluido di lavoro, grosse quantità di calore vengono assorbite e trasportate da un'estremità all'altra con estrema semplicità. Di solito i tubi di calore hanno forma cilindrica ed il trasporto del calore è monodimensionale ma sempre più spesso le applicazioni ingegneristiche richiedono geometrie e forme complesse. Un esempio classico è il raffreddamento delle CPU dove il corretto utilizzo di tubi di calore di tipo piano, anche detti vapour chamber, ottimizzano sia l'integrazione con il sistema che lo smaltimento del calore dalle CPU che hanno una forma quadrata ed una geometria piana.

Nell'ambito della tecnologia dei tubi di calore le tecniche di AM possono trovare applicazione nell'implementazione di due aspetti fondamentali: lo sviluppo di strutture capillari avanzate sia omogenee che composite, sviluppo di prototipi di scambiatori di calore con forme e geometrie relativamente semplici.

La tecnologia AM sarà applicata anche per la realizzazione di un dimostratore relativo alla realizzazione di pico turbine per generatori idroelettrici. Infatti, numerosi sono i tentativi di sfruttamento localizzato delle risorse idriche del territorio. A livello di letteratura scientifica la progettazione di una girante Pelton costituisce un argomento ampiamente conosciuto. Crescente interesse viene dedicato alle centrali di piccola taglia. A testimonianza di ciò l'Organizzazione delle Nazioni Unite per lo Sviluppo Sostenibile ha classificato ulteriormente le centrali di piccola taglia in piccoli impianti (< 10 MW), mini impianti (< 1 MW), micro impianti (< 100 kW), pico impianti (< 5 kW). Proprio a quest'ultima categoria si indirizza il presente progetto, in quanto le metodologie in merito alla progettazione e le informazioni relative alle installazioni sono piuttosto incomplete. È noto che una turbina Pelton richiede grandi salti ma, quando la potenza è così ridotta, il salto e la portata sono eccezionalmente ridimensionate andando a interessare zone di funzionamento che generalmente sono associate ad altre turbine come la Banki, la Turgo, o persino la VLH (Very Low Head) vale a dire anche pochi metri. Stesso discorso è associato alla portata che, nel caso della Pelton, permette anche molto margine di manovra poiché il rendimento è pressoché indipendente da questa variabile. Va detto che poche sono le pubblicazioni aventi come oggetto quest'ultima classe. Nel 1991, ad esempio, Markus Eisenring ha pubblicato un contributo dedicato alle microturbine in cui si poteva contestualizzarne la progettazione e la costruzione. Essendo l'interesse massimo si possono trovare articoli scientifici in International Journal di interesse per il presente progetto come quello edito nel 2017 in cui l'istituto di tecnologia di Addis Abäba ha prodotto un lavoro sulla progettazione e simulazione di micro.turbine per lo sfruttamento delle risorse etiopi a livello nazionale. Non può passare inosservata l'azione governativa svizzera proprio in questo ambito ove sono stati prodotti numerosi contributi tecnici. Tuttavia, questi lavori non approfondiscono gli aspetti operativi e come le fasi di progettazione, quelle di costruzione dei componenti, le analisi di fattibilità si combinino in realtà prive dello

sviluppo e del know industriale degli esercenti. E sicuramente questo il motivo per cui l'idea senz'altro condivisa non ha trovato collocazione proprio là dove essa possa crescere ovvero dalla pubblica amministrazione locale al piccolo privato. A ciò occorre aggiungere il più importante contributo che proviene dall'adozione delle tecnologie moderne di fabbricazione additiva. Il Selective Laser Melting (SLM) è una tecnologia relativamente nuova, che è nata dall'impulso dato dalle sorgenti laser a fibra che hanno permesso di passare dalla tecnologia di sinterizzazione locale a quella di fusione completa. Conseguenza di questo è un manufatto a densità paragonabile o migliore delle tradizionali tecnologie di fabbricazione ma con le opportunità pressoché illimitate nella complessità geometrica del componente ottenibile in un solo step. Date queste possibilità si sono sviluppati interi mondi di conoscenza tecnica investigando e sviluppando strumenti di base focalizzati sui fenomeni fisici, metallurgici, di controllo e comando delle macchine. Purtroppo, queste conoscenze sottolineano quanto ancora sia difficile modificare il risultato della fabbricazione per scopi specifici e, di fatto, si trova lontana la possibilità di fornire metodologie applicabili ad ambienti non industriali. Di conseguenza, ai fini dell'idea proposta ogni attività coinvolta richiede complesse e costose progettazioni che coinvolgono numerose figure professionali e sperimentazioni atte a dimostrarne la fattibilità, di fatto, annullando le possibilità di ritorno economico su un sistema così piccolo.

WP4

Le attività previste nel WP4 sono incentrate sullo sviluppo di una feedstock ceramica per la stampa 3D di componenti ceramici per applicazioni energetiche, nell'ipotesi di incrementare il rendimento di un processo di produzione di energia elettrica mediante l'utilizzo di materiali ceramici avanzati e di tecniche di Additive Manufacturing (AM). L'applicabilità di tali materiali e tecnologie in ambito energetico verrà sperimentata sulle microturbine a gas (MTG) per la produzione di energia elettrica distribuita.

Le feedstock su cui si concentreranno le attività di ricerca sono slurry ceramici fotosensibili idonei ad essere stampati mediante tecnologia Digital Light Processing (DLP).

Tra le tecniche di AM attualmente conosciute e commercializzate, la DLP è una tecnica che permette di realizzare singoli oggetti tridimensionali impiegando particolari resine fotosensibili allo stato liquido, le quali polimerizzano e solidificano in seguito all'esposizione alla luce di un proiettore. Nella configurazione bottom-up il proiettore di una stampante DLP è posizionato al di sotto di una vaschetta con fondo trasparente, contenente il fotopolimero liquido. Sul fondo della vaschetta viene proiettata un'immagine e l'area di polimero esposto alla luce reticola, attaccandosi alla piattaforma di costruzione, che poi si solleva di qualche decina di micrometri, a seconda dello spessore dello strato che si vuole ottenere, e il processo si ripete per lo strato successivo. Questa tecnica di stampa 3D consente di ottenere oggetti di forma praticamente finita, senza lavorazioni successive, con un elevato grado di precisione e dettaglio e una buona finitura superficiale. Le feedstock per la tecnica DLP sono costituite da resine fotopolimeriche contenenti un fotoiniziatore e agenti disperdenti per mantenere l'elevato quantitativo di polvere ceramica in sospensione. Attualmente, la disponibilità commerciale di slurry ceramici fotosensibili è piuttosto limitata. I grandi produttori di stampanti 3D (Lithoz, Admatec, 3D Ceram, etc.), infatti, producono feedstock ceramiche ottimizzate esclusivamente per le proprie stampanti. La scarsità di feedstock ceramiche per la stampa 3D, unitamente all'interesse per le potenzialità di questi materiali, ha portato la ricerca scientifica a concentrare le proprie attività sullo sviluppo e messa a punto di materiali per la stampa 3D. In particolare, da un'indagine bibliografica si è potuto verificare che i materiali di partenza principalmente utilizzati per la formulazione di slurry fotosensibili ceramici sono costituiti da monomeri a base acrilica con diversi gruppi funzionali e da fotoinizzatori standard che reagiscono nel campo UV. Per esempio, Schwarzer-Fischer et al. [WP4.1] e Wang et al. [WP4.2] hanno sviluppato slurry con polveri di nitruro di silicio, Li et al. [WP4.3] con polveri di allumina e He et al. [WP4.4] con polveri a base di zirconia.

L'interesse per le feedstock ceramiche e in generale per le tecniche di Additive Manufacturing (AM) è dovuto alle enormi potenzialità di queste tecniche di fabbricazione. L'AM, anche noto come stampa 3D, infatti, si configura come una promettente alternativa alle tecniche di fabbricazione tradizionali dei materiali ceramici avanzati, che richiedono onerose lavorazioni meccaniche di finitura post processo per l'ottenimento del componente a forma finita, con un'elevata produzione di sfridi di materiale, difficilmente recuperabili. Questa metodologia di fabbricazione permette di costruire l'oggetto, anche di forma complessa, mediante addizione di materiale e senza necessità di importanti lavorazioni successive, rendendo così il processo di fabbricazione maggiormente sostenibile, sia da un punto di vista economico che energetico-ambientale. L'AM, pertanto, è potenzialmente considerata una soluzione per la maggiore diffusione dei materiali ceramici avanzati a livello industriale.

L'interesse per i materiali ceramici avanzati e conseguentemente il loro utilizzo in sistemi per la sostituzione di componenti metallici in processi per la produzione energetica, quali le microturbine a gas (MTG), è da tempo evidente. Si consideri, per esempio, la sostituzione di giranti metalliche di microturbine commerciali (mod. J-850, Sophia Precision Corp) con giranti ceramiche realizzate tramite formatura convenzionale, in nitruro di silicio (es. tipo SN235, Kyocera) [WP4.5, 6]. Nel lavoro di Newson et al. vi sono esempi applicativi delle diverse tipologie di nitruro di silicio nell'ambito dei componenti delle MTG [WP4.7]. È stata, inoltre, studiata la sostituzione di altri componenti del sistema MTG (recuperatori, combustori, compressori, etc), con componenti realizzati in ceramico, tramite formatura convenzionale [WP4.8, 9, 10].

In bibliografia sono presenti alcuni casi studio di giranti ceramiche con diametro minore di 100 mm per MTG realizzate mediante le tecnologie di AM. Lo sviluppo negli ultimi anni delle tecniche di AM ha portato la ricerca scientifica ad investire nello studio di nuove metodologie per la realizzazione di componenti ceramici di forma complessa sfruttando le tecniche di stampa 3D. Tali componenti sono tuttavia studiati solo a livello di dimostratori di fattibilità, come si evince dalla review di Cramer et al. [WP4.11]. Nella review sono riportati alcuni tentativi di fabbricazione additiva di giranti mediante "ceramic laser fusion" [WP4.12], esempi di "laser sintered SiSiC

turbine rotor" [WP4.13], di SLS di rotori di turbina in allumina [WP4.14], di giranti in SiAlON di MTG mediante la tecnica Lithography-Based Ceramic Manufacturing (LCM) [WP4.15].

Le peculiari caratteristiche dei materiali ceramici avanzati sono potenzialmente promettenti per incrementare la temperatura di lavoro della MTG, e quindi il processo di conversione dell'energia termica in elettrica, a favore della sostenibilità e dei costi di produzione di energia elettrica.

Come già noto da tempo, infatti, e riportato in letteratura, ceramici avanzati quali nitruro di silicio e carburo di silicio possiedono notevoli proprietà meccaniche, in particolare MOR e tenacità a frattura [WP4.16, 17] e un'elevata resistenza alla ossidazione e corrosione anche a temperature superiori ai 1000 °C [WP4.18, 19]. Tali materiali hanno inoltre la peculiarità di rinforzarsi mediante una preventiva pre-ossidazione che ne incrementa le proprietà, grazie ad un pretensionamento superficiale che limita il propagarsi di eventuali microfratture (fenomeno del crack healing), come evidenziano Choi et al. [WP4.20] per il nitruro di silicio e Magnani et al. per il carburo di silicio [WP4.21].

I materiali ceramici, inoltre, mantengono elevate proprietà ad alte temperature, e conseguentemente consentono l'innalzamento della temperatura in ingresso alla turbina (TIT) e quindi un significativo incremento del rendimento delle MTG. Bohn et al. hanno valutato un incremento di efficienza fino a circa il 40% con un innalzamento della TIT da 950 °C a 1500 °C [WP4.22]; Carrara et al. hanno riportato un grafico in cui si evince la possibilità di passare da un rendimento di circa il 29% ad uno di circa il 34%, innalzando la TIT da 950 a 1100 °C con un rapporto di compressione di 4,5 [WP4.23]; Mc Donald et al. [WP4.8] valutano invece di poter raggiungere un'efficienza della MTG ancor maggiore considerando la possibilità di realizzare in ceramico tutti i componenti della MTG, quali recuperatore di calore, camera di combustione e compressore, e quindi di poter raggiungere una TIT di circa 1200 °C. L'innalzamento della TIT, infatti, comporta un maggior carico termico anche per gli altri componenti della MTG, in particolare il recuperatore in uscita dalla turbina. L'utilizzo di materiali ceramici anche per questi componenti risulta pertanto auspicabile per aumentare e garantire la durata dei componenti stessi, e rappresenta una interessante sfida tecnologica futura.

WP5

Le attività del WP5 sono mirate allo sviluppo di elettrocatalizzatori e catalizzatori magnetici. Celle a combustibile, elettrolizzatori e batterie metallo-aria sono importanti applicazioni in cui le reazioni di evoluzione dell'idrogeno (HER), di evoluzione dell'ossigeno (OER) e di riduzione dell'ossigeno (ORR) svolgono un ruolo fondamentale. Fino ad ora, i catalizzatori più efficienti sono il Pt e le sue leghe per le reazioni HER/ORR e gli ossidi di Ir e Ru per la reazione OER. Comunque, anche a causa della scarsità e del prezzo elevato di tali materiali, la diffusa commercializzazione ed uso dei dispositivi citati sopra è ancora lontana. La richiesta di elettrocatalizzatori durevoli, a basso costo e ad alta attività, che siano attivi per più di una reazione, è giustificata non solo per motivi economici ma anche per una semplificazione dei processi di preparazione e di lavorazione. Tuttavia, poiché le reazioni in gioco avvengono in condizioni diverse, solo pochi materiali possono agire come elettrocatalizzatori multifunzionali (come ad esempio il nanocarbonio poroso co-drogato con composti bimetallici (Fe/Co) e non metallici (N/S) [WP5.1]), e spesso rivelano differenti attività per le diverse reazioni. In letteratura sono riportati molti esempi di catalizzatori bifunzionali o trifunzionali per HER, OER e ORR: perovskiti a base di metalli di transizione hanno dimostrato di essere buoni elettrocatalizzatori a basso costo per batterie metallo-aria [WP5.2], mentre solfuri, fosfuri e idrossidi di tipo Co., Ni. e Fe hanno presentato ottime prestazioni elettrocatalitiche nella scissione dell'acqua [WP5.3]. I nanomateriali di carbonio drogati con azoto, fosforo o zolfo sono una promettente alternativa; recenti lavori riportano di attività catalitiche efficienti sia per HER che per ORR da parte di C drogato N incorporato in metalli di transizione, Pt o Co [WP5.4, WP5.5]. Ai fini dell'attività catalitica, anche la struttura è fondamentale: i materiali in forma di fibra hanno un'elevata area superficiale specifica e architetture controllabili e pertanto si prestano ad essere ottimi catalizzatori. Fibre in carbonio hanno dimostrato di avere una buona attività catalitica se drogate con eteroatomi (ad esempio N, B, S, P, O, F). Inoltre, la fibra di carbonio può anche essere usata come substrato per materiali cataliticamente attivi (singoli atomi, metalli e loro composti) [WP5.6]. L'interesse verso questo tipo di elettrocatalizzatori è dimostrato anche dalla produzione scientifica che nell'ultimo decennio ha avuto un incremento di oltre il 600%. Tuttavia, permangono molte incertezze sui corrispondenti meccanismi di reazione, a causa della complessa chimica tra le strutture carboniose e gli atomi droganti.

La UE ha finanziato progetti che hanno o hanno avuto come obiettivo la minimizzazione dell'uso del Pt (v. ad esempio Progetto HyCat, IMPACT, <https://cordis.europa.eu/>) o la sostituzione con composti di metalli di transizione (PhotocatH2ode, PRODUCE H2, APOLLON.B, NOVEL, <https://cordis.europa.eu/>). La frontiera in questo settore è quella di sviluppare nuovi elettrocatalizzatori a base di carbonio. La sfida è quella di ottenere una buona attività e stabilità, ottimizzando sia la composizione (è necessario un drogaggio del carbonio con eteroatomi perché il carbonio sia elettroattivo) che la nanostruttura (massimizzando la forma grafittica o piridinica).

Lo sviluppo di catalizzatori magnetici è mirato alla sintesi di specifici materiali che accoppiano sinergicamente la possibilità di catalizzare e alimentare energeticamente i processi chimici [WP5.7, WP5.8], con l'obiettivo di elettrificare i processi catalitici attualmente alimentati da processi a combustione. Considerata la disponibilità di energia elettrica proveniente da fonti rinnovabili, tipicamente aleatoria, i catalizzatori magnetici potranno trovare applicazione nella produzione di intermedi/prodotti dando luogo ad accumulo chimico (power to chemicals). La catalisi magnetica è stata inizialmente proposta per processi a medio bassa temperatura ($T < 350^\circ\text{C}$) e solo successivamente si è visto che mediante un'opportuna scelta del materiale magnetico essa può essere estesa a processi endotermici che richiedono temperature elevate. A livello internazionale segnaliamo [WP5.8, WP5.9, WP5.10] (sostenuti finanziariamente da TOTAL e TOPSØE) impegnati sull'argomento. A livello nazionale solo Enea, con il supporto di UniFi per quanto concerne la caratterizzazione

magnetica dei materiali, è coinvolta in questo filone della ricerca.

Riferimenti di letteratura

Ref WP1

- [WP1.1] D. Narducci, "Thermoelectric harvesters and the internet of things: technological and economic drivers," *J. Phys. Energy*, vol. 1, no. 2, p. 024001, 2019 (DOI 10.1088/2515-7655/ab0c3a)
- [WP1.2] AIE, *The Role of Critical Minerals in Clean Energy Transitions*, versione riveduta nel maggio 2022. (<https://www.iea.org/reports/the-role-of-critical-minerals-in-clean-energy-transitions>)
- [WP1.3] T. J. Hendricks, "Thermoelectric System Economics: Where the Laws of Thermoelectrics, Thermodynamics, Heat Transfer and Economics Intersect," *MRS Adv.*, vol. 4, no. 08, pp. 457–471, 2019. <https://doi.org/10.1557/adv.2018.679>
- [WP1.4] S. K. Yee, S. Leblanc, K. E. Goodson, and C. Dames, "\$ per W metrics for thermoelectric power generation: Beyond ZT," *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, no. 9, pp. 2561–2571, 2013. (DOI <https://doi.org/10.1039/C3EE41504J>)
- [WP1.5] C. Yang et al. "Transparent flexible thermoelectric material based on non-toxic earth-abundant p-type copper iodide thin film" *Nat Commun* 8, 16076 1-7, 2017. (<https://doi.org/10.1038/ncomms16076>)
- [WP1.6] B.M. Morais Faustino, et al. "CuI p-type thin films for highly transparent thermoelectric p-nmodules" *Sci Rep* 8, 6867, 2018. (<https://doi.org/10.1038/s41598-018-25106-3>)
- [WP1.7] J. Loureiro et al. "Transparent aluminium zinc oxide thin films with enhanced thermoelectric properties" *J. Mater. Chem. A*, 2, 6649-6655, 2014. (<https://doi.org/10.1039/C3TA15052F>)
- [WP1.8] A.G Rosch et al Fully printed origami thermoelectric generators for energy-harvesting.npj Flexible Electronics 2021, 5, 1 (<https://doi.org/10.1038/s41528-020-00098-1>)
- [WP1.9] X. Zianni and D. Narducci, 'Synergy between defects, charge neutrality and energy filtering in hyper-doped nanocrystalline materials for high thermoelectric efficiency', *Nanoscale*, 11 (2019) 7667. (<https://doi.org/10.1039/C8NR09263J>)
- [WP1.10] N. Neophytou, S. Foster, V. Vargiamidis, G. Pennelli, D. Narducci, 'Nanostructured potential well/barrier engineering for realizing unprecedentedly large thermoelectric power factors', *Materials Today Physics*, 11 (2019), 100159 (<https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2019.100159>)
- [WP1.11] H. Yao, Z. Fan, H. Cheng, X. Guan, C. Wang, K. Sun, J. Ouyang, Recent Development of Thermoelectric Polymers and Composites *Macromol. Rapid Commun.*, 39 (2018), p. 1700727. (<https://doi.org/10.1002/marc.201700727>)
- [WP1.12] C.-J. Yao, H.-L. Zhang, Q. Zhang. Recent Progress in Thermoelectric Materials Based on Conjugated Polymers, *Polymers*, 11 (2019), p. 107. <https://doi.org/10.3390/polym11010107>
- [WP1.13] M. Goel and M. Thelakkat Polymer Thermoelectrics: Opportunities and Challenges *Macromolecules* 2020 53 (10), 3632-3642 (<https://doi.org/10.1021/acs.macromol.9b02453>)
- [WP1.14] Smart textiles/fabrics market worth \$9.3 billion by 2024. Grand View Research Inc.; 2015.<https://www.grandviewresearch.com/press-release/global-smarttextiles-industry>.
- [WP1.15] M.H. Kim et al.. Thermoelectric energy harvesting electronic skin (e-skin) Patch with reconfigurable carbon nanotube clays. *Nano Energy* 2021, 87, 106156 (<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.106156>)
- [WP1.16] Lee, B., et al High-performance compliant thermoelectric generators with magnetically self-assembled soft heat conductors for self-powered wearable electronics. *Nat Commun* 11, 5948 (2020). <https://doi.org/10.1038/s41467-020-19756-z>
- [WP1.17] R. Prabhakar, et al Tunneling-Limited Thermoelectric Transport in Carbon Nanotube Networks Embedded in Poly(dimethylsiloxane) Elastomer *ACS Applied Energy Materials* 2019 2 (4), 2419-2426 (<https://doi.org/10.1021/acsapem.9b00227>)
- [WP1.18] Bubnova O, Khan ZU, Malti A, Braun S, Fahlman M, Berggren M, Crispin X. Optimization of the thermoelectric figure of merit in the conducting polymer poly(3,4-ethylenedioxythiophene). *Nat Mater.* 2011 Jun;10(6):429-33. (<https://doi.org/10.1038/nmat3012>)
- [WP1.19] Kim, GH., Shao, L., Zhang, K.,K.P. Pipe Engineered doping of organic semiconductors for enhanced thermoelectric efficiency. *Nature Mater* 12, 719–723 (2013). (<https://doi.org/10.1038/nmat3635>)
- [WP1.20] C. Meng, C. Liu and S. Fan, A Promising Approach to Enhanced Thermoelectric Properties Using Carbon Nanotube Networks *Adv. Mater.*, 2010, 22(4), 535– 539. (<https://doi.org/10.1002/adma.200902221>)
- [WP1.21] Y. Sun, C.-A. Di, W. Xu, D. Zhu, Advances in n-Type Organic Thermoelectric Materials and Devices *Adv. Electron. Mater.*, 5 (2019), p. 1800825 (<https://doi.org/10.1002/aelm.201800825>)
- [WP1.22] Y. Lu, J.-Y. Wang, J. Pei, Strategies To Enhance the Conductivity of n-Type Polymer Thermoelectric Materials, *Chem. Mater.*, 31 (2019), pp. 6412-6423. (<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b01422>)
- [WP1.23] J. Liu, et al Enhancing Molecular n-Type Doping of Donor–Acceptor Copolymers by Tailoring Side Chains *Adv. Mater.* 30 (2018)

1704630

(<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/adma.201704630>)

[WP1.24] X. Yan, M. Xiong, J.-T. Li, S. Zhang, Z. Ahmad, Y. Lu, Z.-Y. Wang, Z.-F. Yao, J.-Y. Wang, X. Gu, T. Lei J. Pyrazine-Flanked Diketopyrrolopyrrole (DPP): A New Polymer Building Block for High-Performance n-Type Organic Thermoelectrics *Am. Chem. Soc.* 141 (2019) 20215–20221.

(<https://doi.org/10.1021/jacs.9b10107>)

[WP1.25] Chi-Yuan Yang et al. A thermally activated and highly miscible dopant for n-type organic thermoelectrics. *Nat Commun* 11, 3292 (2020). (<https://doi.org/10.1038/s41467-020-17063-1>)

[WP1.26] Y. Joo, L. Huang, N. Eedugurala, A. E. London, A. Kumar, B. M. Wong, B. W. Boudouris, J. D. Azoulay Thermoelectric Performance of an Open-Shell Donor–Acceptor Conjugated Polymer Doped with a Radical-Containing Small Molecule, *Macromolecules* 2018, 51, 3886–3894 (<https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b00582>)

[WP1.27] Zimeng Zhang, Jingjing Qiu, Shiren Wang, Roll-to-roll printing of flexible thin-film organic thermoelectric devices, *Manufacturing Letters*, Volume 8, 2016, Pages 6–10, (<https://doi.org/10.1016/j.mfglet.2016.04.002>)

[WP1.28] Chi-Yuan Yang, et al. A high-conductivity n-type polymeric ink for printed electronics. *Nat Commun* 12, 2354 (2021). (<https://doi.org/10.1038/s41467-021-22528-y>)

[WP1.29] W. Zhua et al., Multi-parameter optimization design of thermoelectric harvester based on phase change material for space generation, *Applied Energy* 228 (2018) 873–880 (<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.06.151>)

[WP1.30] D. Samson et al., Wireless sensor node powered by aircraft specific thermoelectric energy harvesting, *Sensors and Actuators A* 172 (2011) 240–244 (<https://doi.org/10.1016/j.sna.2010.12.020>)

[WP1.31] A. Elefsiniotis et al., A thermoelectric-based energy harvesting module with extended operational temperature range for powering autonomous wireless sensor nodes in aircraft, *Sensors and Actuators A* 206 (2014) 159–16 (<https://doi.org/10.1016/j.sna.2013.11.036>)

Ref WP2

[WP2.1]: Zhong Lin Wang, 2012, <https://doi.org/10.1002/adma.201102958>

[WP2.2]: He Hongying, Study Of Lead-Free Pyroelectric Ceramics For Infrared Sensors, 2020, orcid.org/0000-0001-5284-676X

[WP2.3]: Jachalke, How to measure the pyroelectric coefficient?, 2017, 10.1063/1.4983118

[WP2.4]: Luis A. Chavez, Fabian O. Zayas Jimenez, Bethany R. Wilburn, Luis C. Delfin, Hoejin Kim, Norman Love and Yirong Lin, Characterization of Thermal Energy Harvesting Using Pyroelectric Ceramics at Elevated Temperatures, <https://doi.org/10.1515/ehs-2018-0002>

[WP2.5] Deckers J., Vleugels J., Kruth J.-P., Additive Manufacturing of Ceramics: A Review, *J. Ceram. Sci. Tech.*, (2014) 245–260

[WP2.6] Chen Z., Li Z., Li J., Liu C., Lao C., Fu Y., Liu C., Li Y., Wang P., He Y., 3D printing of ceramics: A review, *J. Eur. Ceram. Soc.* 39 (2019) 661–687, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.11.013>

[WP2.7] Zocca A., Colombo P., Gomes C.M., Guenster J., Additive Manufacturing of Ceramics: issues, potentialities and opportunities, *J. Am. Ceram. Soc.* 98 (7) (2015) 1983–2001, <https://doi.org/10.1111/jace.13700>

[WP 2.8] Ford S., Despeisse M., Additive manufacturing and sustainability: an exploratory study of the advantages and challenges, *Journal of Cleaner Production* 137 (2016) 1573–1587

[WP 2.9] Yang L., Miyajima H., Ceramic additive manufacturing: a review of current status and challenges, *Solid Freeform Fabrication 2017: Proceedings of the 28th Annual International Solid Freeform Fabrication Symposium – An Additive Manufacturing Conference*, 652–679

[WP 2.10] Chaudhary R., Fabbri P., Leoni E., Mazzanti F., Akbari R., Antonini C., Additive manufacturing by digital light processing: a review, *Progress in Additive Manufacturing* (2022) <https://doi.org/10.1007/s40964-022-00336-0>

[WP 2.11] Moritz T., Maleksaeedi S., Additive manufacturing of ceramic components *Addit. Manuf.* (2018) 105–161, <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-812155-9.00004-9>

[WP 2.12] Wang J.-C., Dommati H., Hsieh S.-J., Review of additive manufacturing methods for high-performance ceramic materials, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 103 (2019) 2627–2647, <https://doi.org/10.1007/s00170-019-03669-3>

[WP 2.13] Lakhara Y., Tucka C., Binner J., Terryb A., Goodridge R., Additive manufacturing of advanced ceramic materials, *Progress in Materials Science* 116 (2021), <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100736>

[WP 2.14] Valera-Jiménez J.F., Marín-Rueda J.R., Pérez-Flores J.C., Castro-García M., Canales-Vázquez J., Additive Manufacturing of Functional Ceramics in: A. Tarancón, V. Esposito (Eds.), *Additive Manufacturing of Functional Ceramics*, The American Ceramics Society, John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey, 2021, pp. 32–61, <https://doi.org/10.1002/9781119560807.ch2>

[WP 2.15] Tofail S.A.M., Koumoulos E.P., Bandyopadhyay A., Bose S., O'Donoghue L., Charitidis C., Additive manufacturing: scientific and technological challenges, market uptake and opportunities, *Materials Today*, 21 (2018)

[WP 2.16] *Ceramics Additive Manufacturing Production Markets: 2019–2030*, SmarTech Analysis, Smartech Publishing, 2020

- [WP 2.17] *Nanomaterials* 2021, 11, 715. <https://doi.org/10.3390/nano11030715>
- [WP2.18] Scott R. Hunter, Nickolay V. Lavrik, Thirumalesh Bannuru, Salwa Mostafa, Slo Rajic, Panos G.. Datskos, "Development of MEMS based pyroelectric thermal energy harvesters," *Proc. SPIE 8035, Energy Harvesting and Storage: Materials, Devices, and Applications II*, 80350V (17 May 2011).
- [WP2.19] Y. Yang, W. Guo, K. C. Pradel, G. Zhu, Y. Zhou, Y. Zhang, Y. Hu, L. Lin, Z. L. Wang, "Pyroelectric nanogenerator for harvesting thermoelectric energy", *Nano Letters*, 12 (2012), pp.2833-2838.
- [WP2.20] W. Poprawski, Z. Gnutek, J. Radojewski, R. Poprawski, "Pyroelectric and dielectric energy conversion – a new view of the old problem", *Applied Thermal Engineering*, 90 (2015), pp. 858-868.
- [WP2.21] H. Zhang, Y. Xie, X. Li, Z. Huang, S. Zhang, Y. Su, B. Wu, L. He, W. Yang, Y. Lin, "Flexible pyroelectric generators for scavenging ambient thermal energy and as self-powered thermosensors", *Energy*, 101 (2016), pp. 202-210.
- [WP2.22] Chauhan, A., et al. (2018). Pyroelectric energy harvesting: Progress, challenges, and future directions. *Applied Energy*, 222, 772-789.
- [WP2.23] Marathe, R. R., et al. (2018). A comprehensive review on pyroelectric energy harvesting. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82, 3060-3073.
- [WP2.24] Benammar, M., et al. (2020). Recent advances in pyroelectric materials for energy harvesting applications: A review. *Journal of Materials Science & Technology*, 50, 26-39.
- [WP2.25] Zhang, X., et al. (2019). Advances in flexible and stretchable pyroelectric materials and devices. *Materials Horizons*, 6(3), 468-493.
- [WP2.26] Huang, X., et al. (2018). Recent advances in printed flexible pyroelectric materials and devices. *Materials Today Physics*, 6, 83-97.
- [WP2.27] Shi, J., et al. (2019). Development of pyroelectric materials for high-performance energy harvesting. *Energy Technology*, 7(1), 24-35.
- [WP2.28] R. A. Kishore, S. Priya, "A review on low-grade thermal energy harvesting: materials, methods and devices", *Materials*, 11 (2018), pp. 1-45.
- [WP2.29] H. Ryu, S.-W. Kim, "Emerging pyroelectric nanogenerators to convert thermal energy into electrical energy", *Small*, 2019, pp. 1903469-21.
- [WP2.30] T. Rodrigues-Marinho, N. Perinka, P. Costa, S. Lanceros-Mendez, "Printable lightweight polymer-based energy harvesting systems: materials, processes, and applications", *Materials Today Sustainability* 21 (2023) 100292
- [WP2.31] Li, F.; Peng, W.; Wang, Y.; Xue, M.; He, Y. Pyro-Phototronic Effect for Advanced Photodetectors and Novel Light Energy Harvesting. *Nanomaterials* (2023), 13, 1336.
- [WP2.32] Lehman, J.; Theocharous, E.; Eppeldauer, G.; Pannell, C. Gold-black coatings for freestanding pyroelectric detectors. *Meas. Sci. Technol.* 2003, 14, 916.
- [WP2.33] S. A. Kuznetsov, A. G. Paulish, M. Navarro-Cía, and A. V. Arzhannikov, "Selective pyroelectric detection of millimetre waves using ultra-thin metasurface absorbers," *Sci. Rep.* 6, 21079 (2016).
- [WP2.34] G. Velarde, S. Pandya, J. Karthik, D. Pesquera, L. W. Martin, "Pyroelectric thin films-past, present, and future", *APL Mater.* 9, 010702 (2021).
- [WP2.35] R. Mondal, M. A. Mahadi Hasan, R. Zhang, H. Olin, Y. Yang, "Nanogenerators-based self-powered sensors", *Adv. Mater. Technol.* 2022, 7, 2200282
- [WP2.36] P. Costa, J. Nunes-Pereira, N. Pereira, N. Castro, S. Goncalves, S. Lanceros-Mendez, "Recent progress on piezoelectric, pyroelectric, and magnetoelectric polymer-based energy-harvesting devices", *Energy Technology*, 7 (2019) pp. 1800852-19.
- [WP2.37] 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), pp. 229-245.
- [WP2.38] 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), pp. 3836-3856.
- [WP2.39] P. Rong, S. Ren, Q. Yu, "Fabrications and applications of ZnO nanomaterials in flexible functional devices - a review", *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 49 (2019), pp. 336-349.
- [WP2.40] W. Scheideler, V. Subramanian, "Printed flexible and transparent electronics: enhancing low-temperature processed metal oxides with 0D and 1D nanomaterials, *Nanotechnology*, 30 (2019), pp. 272001-15.
- [WP2.41] Takamatsu, K.; Kobayashi, N.; Tsujimura, T.; Matsumoto, K.; Takada, K.; Ichimura, H. Ceramic Films of Pb_{4.95}Ba_{0.05}Ge₃O₁₁ by Printing Technique and Their Pyroelectric Characteristics. *Jpn. J. Appl. Phys.* 1985, 24, 175.
- [WP2.42] Futakuchi, T.; Tanino, K. Pyroelectric Properties of La-Modified PbTiO₃ Thin Films Prepared by Screen Printing. *Jpn. J. Appl. Phys.* 1994, 33, 5294.
- [WP2.43] Menil, F.; Debeda, H.; Lucat, C. Screen-printed thick-films: From materials to functional devices. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2005, 25, 2105-2113.
- [WP2.44] Noh, H.-J.; Lee, S.-G.; Nam, S.-P. Dielectric and Pyroelectric Properties of Dy-doped BSCT Thick Films by Screen-printing Method. *J. Electr. Eng. Technol.* 2009, 4, 527-530.G.

- [WP2.45] Sico, M. Montanino, F. Loffredo, C. Borriello, R. Miscioscia, "Gravure Printing for PVDF Thin-Film Pyroelectric Device Manufacture", *Coatings*, 12 (2022), 1020.
- [WP2.46] C.-C. Hsiao, S.-Y. Yum, "Rapid deposition process for zinc oxide film applications in pyroelectric devices", *Smart Materials and Structures*, 21 (2012), pp. 105012-7.
- [WP2.47] G. Sebal, E. Lefevre, D. Guyomar, "Pyroelectric energy conversion: optimization principles", *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, 55 (2008), pp. 538-549.
- [WP2.48] C. Wan, C. R. Bowen, "Multiscale-structuring of polyvinylidene fluoride for energy harvesting: the impact of molecular-, micro- and macro-structure", *Journal of Materials Chemistry A*, 5 (2017), pp. 3091-3128.
- [WP2.49] Mahdi, R.I.; Gan, W.C.; Majid, W.H.A. Hot Plate Annealing at a Low Temperature of a Thin Ferroelectric P(VDF-TrFE) Film with an Improved Crystalline Structure for Sensors and Actuators. *Sensors* 2014, 14, 19115-19127.
- [WP2.50] T. A. Ali, J. Groten, J. Clade, D. Collin, P. Schäffner, M. Zirkl, A.-M. Coclite, G. Domann, B. Stadlober, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2020, 12, 34, 38614–38625.
- [WP2.51] G. Scheipl et al. *Sensors*, 2009 IEEE, Christchurch, New Zealand, 2009, pp. 1252-1255
- [WP2.52] D. Zabek, et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9 (10) (2017).
- [WP2.53] A. Cuadras, et al., *Sensor Actuator A Phys.* 158 (1) (2010) 132. [WP2.54] G. Cha, Y.S. Ju, *Sensor Actuator A Phys.* 189 (2013) 100.

Ref WP3

- [WP3.1] Final AM Roadmap, AM Motion Project
- [WP3.2] Hull, C.W. Apparatus for Production of Three-Dimensional Objects by Stereolithography. US Patent 4,575,330 A, 11 March 1986.
- [WP3.3] Hull, C.W. The Birth of 3D Printing. *Res. Technol. Manag.* 2015, 58, 25–30.
- [WP3.4] DOE, Quadrennial Technology Review. Additive Manufacturing Roadmap 2016. USA Department of Defense
- [WP3.5] Srivatsan, T.S.; Sudarshan, T.S. (Eds.) *Additive Manufacturing: Innovations, Advances, and Applications*; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 2015.
- [WP3.6] AA.VV., 3D Printing and Additive Manufacturing State of the Industry. Annual Worldwide Progress Report. Wohlers 2018
- [WP3.7] L. Columbus, "The state of 3D Printing", *Forbes* 2019 [WP3.8] [Kellens, K.; Baemers, M.; Gutowski, T.G.; Flanagan, W.; Lifset, R.; Dufloy, J.R. Environmental dimensions of additive manufacturing: Mapping application domains and their environmental implications. *J. Ind. Ecol.* 2017, 21, S49–S68.
- [WP3.9] Paris, H.; Mokhtarian, H.; Coatanéa, E.; Museau, M.; Ituarte, I.F. Comparative environmental impacts of additive and subtractive manufacturing technologies. *CIRP Ann.-Manuf. Technol.* 2016, 65, 29–32
- [WP3.10] Liu, Z.; Jiang, Q.; Li, T.; Dong, S.; Yan, S.; Zhang, H.; Xu, B. Environmental benefits of remanufacturing: A case study of cylinder heads remanufactured through laser cladding. *J. Clean. Prod.* 2016, 133, 1027–1033
- [WP3.11] Liu, Z.; Ning, F.; Cong, W.; Jiang, Q.; Li, T.; Zhang, H.; Zhou, Y. Energy Consumption and Saving Analysis for Laser Engineered Net Shaping of Metal Powders. *Energies* 2016, 9, 763 1-12.
- [WP3.12] <https://www.desktopmetal.com/products/production>
- [WP3.13] <https://www.3dwasp.com/stampante-3d-per-case-crane-wasp/>
- [WP3.14] https://ec.europa.eu/info/strategy/priorities-2019-2024/european-green-deal/delivering-european-green-deal_it
- [WP3.15] Schuster A, Karellas S, Kakaras E, Spliethoff H. Energetic and economic investigation of Organic Rankine Cycle applications. *Appl Therm Eng* 2009;29(8):1809–17.
- [WP3.16] Leal-Chavez, D.; Beltran-Chacon, R.; Cardenas-Terrazas, P.; Islas, S.; Velázquez, N., Design and Analysis of the Domestic Micro-Cogeneration Potential for an ORC System Adapted to a Solar Domestic Hot Water, *Entropy* 2019, 21(9), 911
- [WP3.17] Do-Yeop Kim a, You-Taek Kim, Preliminary design and performance analysis of a radial inflow turbine for organic Rankine cycles, *Applied Thermal Engineering* Volume 120, 25 June 2017, Pages 549-559
- [WP3.18] S. Bhattacharjee, U. Syamaprasad, R.K. Galgali, B.C. Mohanty, *Materials Letters*, 1991, 11 (1-2), 59-62. Preparation of calcia stabilised zirconia using a DC plasma
- [WP3.19] N. Rao, S. Girshick, J. Heberlein, P. McMurry, S. Jones, D. Hansen & B. Micheel, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 1995, 15, 581–606. Nanoparticle formation using a plasma expansion process
- [WP3.20] A. V. Samokhin, A. A. Fadeev, M. A. Sinayskiy, N. V. Alekseev, Yu. V. Tsvetkov & O. A. Arzhatkina 2017, 7, 547-553. DOI: 10.1134/S0036029517070138. Fabrication of high-alloy powders consisting of spherical particles from ultradispersed components.
- [WP3.21] H. Itagaki, K. Hanada and S. Hirose. 2020, *Jpn. J. Appl. Phys.* 59 SJJG01. DOI 10.35848/1347-4065/ab8282. Spherical particles with and without attached nanoparticles formed by DC-arc spheroidization of irregularly shaped stainless-steel powder
- [WP3.22] P. Iovane, C. Borriello, S. Portofino, A. De Girolamo Del Mauro, G. Magnani, C. Minarini & S. Galvagno, 2019, *Plasma Chem Plasma Process* 39, 1397–1411.
- <https://doi.org/10.1007/s11090-019-10011-y>. Thermal Plasma Synthesis of Zirconia Powder and Preparation of Premixed Ca-Doped

Zirconia.

[WP3.23] S. Galvagno, C. Borriello, S. Portofino, G. Pandolfi, P. Iovane Processi di produzioni polveri per Additive Manufacturing: Ricerca e sviluppo - Report RdS/PTR(2019)/183

[WP3.24] M. P. Browne, E. Redondo, and M. Pumera, Chem. Rev. 2020, 120, 2783–2810.

<https://dx.doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00783> 3D Printing for Electrochemical Energy Applications

[WP3.25] A. Ambrosi, R. D. Webster, M. Pumera; Adv. Funct. Mater. 2016, 26, 698–703. Helical 3D-Printed Metal Electrodes as Custom-Shaped 3D Platform for Electrochemical Devices

Ref WP4

[WP4.1] E. Schwarzer-Fischer, E. Zschippang, W. Kunz, C. Koplin, Y. Marian L'ow, U. Scheithauer, A. Michaelis, CerAMufacturing of silicon nitride by using lithography-based ceramic vat photopolymerization (CerAM VPP), J Eur Ceram Society 43 (2023) 321–331,

[WP4.2] Wang M, Xie C, He R, et al. Polymer-derived silicon nitride ceramics by digital light processing based additive manufacturing. J Am Ceram Soc. 2019;102:5117–5126,

[WP4.3] X. Li, K. Hua, Z. Lu, Effect of light attenuation on polymerization of ceramic suspensions for Stereolithography, J Eur Ceram Society 39 (2019) 2503–2509

[WP4.4] R. He, W. Liu, Z. Wu, D. An, M. Huang, Ha. Wu, Q. Jiang, X. Ji, S. Wu, Z. Xie, Fabrication of complex-shaped zirconia ceramic parts via a DLP stereolithography-based 3D printing method, Ceramics International 44 (2018) 3412–3416,

[WP4.5] Yoshida H., Matsunuma T., Iki N., Akimune Y., "Micro gas turbine with ceramic rotor" Proceedings of ASME Turbo Expo 2004, GT2004-53493,

[WP4.6] Matsunuma T., Yoshida H., Iki N., Ebara T., Sodeoka S., Inoue T., Suzuki M., "Micro gas turbine with ceramic nozzle and rotor" Proceedings of ASME Turbo Expo 2005, GT2005-68711

[WP4.7] Newson D.D., Pollinger J.P., Twait D.J. Status of Silicon Nitride Material Properties, Component Fabrication and Applications for Small Gas Turbines Proceedings of ASME Turbo Expo 2000, 2000-GT-533

[WP4.8] McDonald C.F., C. Rodgers C. Small recuperated ceramic microturbine demonstrator concept, Applied Thermal Engineering 28 (2008) 60–74,

[WP4.9] Vick M., Young T., Kelly M., Tuttle S., Hinnant K., A simple recuperated ceramic microturbine: design concept, cycle analysis, and recuperator component prototype tests, Proceedings of ASME Turbo Expo 2016, GT2016-57780

[WP4.10] S. Kang, J. P. Johnston, T. Arima, M. Matsunaga, H. Tsuru, H. Tsuru, Micro-scale radial flow compressor impeller made of silicon nitride - manufacturing and performance, Proceedings of ASME Turbo Expo 2003 GT2003-38933

[WP4.11] C. L. Cramer, E. Ionescu, M. Graczyk-Zajac, A. T. Nelson, Y. Katoh, J. J. Haslam, L. Wondraczek, T. G. Aguirre, S. LeBlanc, H. Wang, M. Masoudi, E. Tegeler, R. Riedel, P. Colombo, M. Minary-Jolandan, Additive manufacturing of ceramic materials for energy applications: Road map and opportunities, J Eur Ceram Society 42 (2022) 3049–3088, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.01.058>

[WP4.12] H.-H. Tang, H.-C. Yen, Ceramic parts fabricated by ceramic laser fusion, Mater. Trans. 45 (8) (2004) 2744–2751.

[WP4.13] M. Ahlhelm, H.-J. Richter, K. Haderk. Selective Laser Sintering as an Additive Manufacturing method for manufacturing ceramic components. J Ceram Sci Tech [Internet]. 2013;4(1):33–40

[WP4.14] M. Huang, D.Q. Zhang, Z.H. Liu, J. Yang, F. Duan, C.K. Chua, et al., Comparison study of fabrication of ceramic rotor using various manufacturing methods, Ceram. Int 40 (8) (2014) 12493–12502

[WP4.15] A.A. Altun, T. Prochaska, T. Konegger, Schwentenwein M. Dense, Strong, and Precise Silicon Nitride-Based Ceramic Parts by Lithography-Based Ceramic Manufacturing. Appl Sci 2020, Vol 10 (3), Page 996

[WP4.16] W. Dressler, R. Riedel, Progress in silicon-based non-oxide structural ceramics, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Volume 15, Issues 1–3, 1997, 13-47, ISSN 0263-4368, [https://doi.org/10.1016/S0263-4368\(96\)00046-7](https://doi.org/10.1016/S0263-4368(96)00046-7).

[WP4.17] Wang X, Li Y, Liu B, Li S, Duan W, Wang G, et al. Preparation of Si₃N₄ ceramic based on digital light processing 3D printing and precursor infiltration and pyrolysis. Int J Appl Ceram Technol. 2023;20:1017–1027. <https://doi.org/10.1111/ijac.14229>

[WP4.18] S. Pereira Taguchi, S. Ribeir, Silicon nitride oxidation behaviour at 1000 and 1200 °C, Journal of Materials Processing Technology 147 (2004) 336–342

[WP4.19] R. G. Munro and S. J. Dapkunas, Corrosion Characteristics of Silicon Carbide and Silicon Nitride, J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. 98, 607 (1993)

[WP4.20] S. R. Choi, V. Tikaren, R. Pawlik, Crack Healing in Silicon Nitride Due to Oxidation, Ceram. Eng. Sci. Proc. 12(9-10) pp. 2190-2202 (1991)

[WP4.21] G. Magnani, L. Beaulardi, Alida. Brentari, T. Toyoda, K. Takahashi, Crack healing in liquid-phase-pressureless-sintered silicon carbide–aluminum nitride composites, Journal of the European Ceramic Society 30 (2010) 769–773

[WP4.22] Bohn D., 2005 "Micro Gas Turbine and Fuel Cell a Hybrid Energy Conversion System with High Potential", VKI/LS on "Micro Gas Turbines", March 2005 [WP4.23] Carrara S., "Small-scale biomass power generation", PhD Thesys in Energy and Environmental Technology, 2010

Ref WP5

- [WP5.1] Li C, Liu H, Yu Z. Novel and multifunctional inorganic mixing salt-templated 2D ultrathin Fe/Co-N/S-carbon nanosheets as effectively bifunctional electrocatalysts for Zn-air batteries, *Appl Catal B Env.* 2019;241:95–103
- [WP5.2] Oku T. Crystal structures of perovskite halide compounds used for solar cells, *Rev Adv Mater Sci.* 2020;59(1):264–305.
- [WP5.3] Lu Y, Li Z, Xu Y, Tang L, Xu S, Li D, et al. Bimetallic Co-Mo nitride nanosheet arrays as high-performance bifunctional electrocatalysts for overall water splitting, *Chem Eng J.* 2021;411:128433
- [WP5.4] Sun J, Lowe SE, Zhang L, Wang Y, Pang K, Wang Y, et al. Ultrathin Nitrogen-Doped Holey Carbon@Graphene Bifunctional Electrocatalyst for Oxygen Reduction and Evolution Reactions in Alkaline and Acidic Media, *Angew Chem, Int Ed.* 2018;57(50):16511–5
- [WP5.5] T. Li, J. Liu, Y. Song and F. Wang, Photochemical Solid-Phase Synthesis of Platinum Single Atoms on Nitrogen-Doped Carbon with High Loading as Bifunctional Catalysts for Hydrogen Evolution and Oxygen Reduction Reactions, *ACS Catal.*, 2018, 8, 8450–8458
- [WP5.6] Lan Y, Chen J, Zhang H, Zhang W-X, Yang J. Fe/Fe₃C nanoparticle-decorated N-doped carbon nanofibers for improving the nitrogen selectivity of electrocatalytic nitrate reduction, *J Mater Chem A* 2020;8:15853
- [WP5.7] Kuhwald, C.; Türkhan, S.; Kirschning, A. Beilstein. Inductive heating and flow chemistry – a perfect synergy of emerging enabling technologies, *J. Org. Chem.* 2022, 18, 688–706. doi:10.3762/bjoc.18.70
- [WP5.8] Wang, W.; Tuci, G.; Duong-Viet, C.; Liu, Y.; Rossin, A.; Luconi, L.; Nhut, J.-M.; Nguyen-Dinh, L.; Pham-Huu, C.; Giambastiani, G. Induction Heating: An Enabling Technology for the Heat Management in Catalytic Processes, *ACS Catal.* 2019, 9, 7921–7935. doi:10.1021/acscatal.9b02471
- [WP5.9] Vinum, M. G.; Almind, M. R.; Engbæk, J. S.; Vendelbo, S. B.; Hansen, M. F.; Frandsen, C.; Bendix, J.; Mortensen, P. M., Dual-Function Cobalt–Nickel Nanoparticles Tailored for High-Temperature Induction-Heated Steam Methane Reforming, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2018, 57, 10569–10573
- [WP5.10] Bordet, A.; Lacroix, L.-M.; Fazzini, P.-F.; Carrey, J.; Soulantica, K.; Chaudret, B., Magnetically Induced Continuous CO₂ Hydrogenation Using Composite Iron Carbide Nanoparticles of Exceptionally High Heating Power, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2016, 55, 15894–15898. doi:10.1002/anie.201609477

b) Attività svolte nel triennio precedente

WP1

L'attività condotta da ENEA nel precedente PTR 2019-2021 ha permesso di acquisire competenze relative sia allo sviluppo di un'ampia varietà di materiali termoelettrici (inorganici, organici e ibridi) ottenuti mediante metodologie di sintesi/deposizione rispondenti a criteri di sostenibilità energetica ed ambientale (WP1 LA1.1-1.3) che alla realizzazione di dispositivi tramite tecnologie con elevato scale up industriale (WP2 LA2.1-2.3).

In riferimento ai materiali inorganici, gli studi hanno permesso di individuare l'ossido di zinco drogato alluminio (AZO) e lo ioduro di rame (CuI) come coppia di materiali atossici, economici e geodisponibili con proprietà funzionali equiparabili e potenzialmente accoppiabili nella realizzazione di un dispositivo tipo TEG (thermoelectric generator). L'attività sperimentale ha permesso di mettere a punto diversi processi di deposizione PVD (evaporazione e sputtering) realizzando film sottili con elevata trasparenza nell'intervallo del visibile ($T > 70\%$) e prestazioni funzionali in linea con quanto riportato in letteratura (WP1 LA1.1-1.3). Inoltre, le attività svolte in WP2 LA2.1-2.3 del precedente PTR hanno permesso di effettuare i primi studi per lo sviluppo tramite tecniche di deposizione PVD di una variante generatore termoelettrico del tipo verticale compatto compatibile con un accoppiamento ortogonale alla sorgente di calore. In particolare, sono stati realizzati dispositivi di tipo proof of concept con una architettura detta "Origami", poiché ottenuta dalla piegatura ("folding"), di multistrati piani e flessibili ottenuti da una deposizione in serie di una coppia di materiali di prova (Ag-Ni) ottenendo fattori di efficienza $\Phi = 0.28 \times 10.3 \mu\text{W}/\text{cm}^2\text{K}^2$ in linea con i valori riportati in letteratura nel caso di TEG a film sottili. I risultati ottenuti hanno consentito di dimostrare l'efficacia della procedura di realizzazione evidenziando i vantaggi in termini di semplicità, versatilità ad un'ampia varietà di materiali e costituisce il know-how di base per la realizzazione di dispositivi TEG a base di materiali trasparenti oggetto di studio della presente proposta progettuale.

In riferimento allo studio dei materiali organici ed ibridi, le attività hanno visto lo sviluppo di film di PANI e PEDOT-PSS sia tal quale sia con dispersione di grafite e nanotubi di carbonio (CNT) a percentuali crescenti (WP1 LA1.1-1.3) e la sperimentazione in scala laboratorio di processi di stampa serigrafica per la realizzazione e caratterizzazione di semplici dispositivi con accoppiamento planare al gradiente di temperatura fissato (WP2 LA2.1-2.3). I dispositivi sono stati caratterizzati elettricamente mediante un sistema di misura realizzato ad hoc ed i risultati ottenuti sono stati in linea con lo stato dell'arte, ottenendo i risultati migliori utilizzando il PEDOT-PSS con dispersione di CNT al 10% in peso e successivo trattamento in Etilen-glicole.

Le attività dal cobeneficiario UNINA, Prof Pezzella, (WP2 LA2.13-2.15) hanno consentito la ottimizzazione delle proprietà elettriche delle miscele PEDOT:PSS/eumelanina ottenute per polimerizzazione in fase solida del 5,6-diidrossindolo (DHI) e del suo 2-carbossis derivato (DHICA), i precursori delle melanine. In particolare, sono state effettuate le misure di conducibilità dei film PEDOT-PSS/DHICA-melanina (C-EuPH) ed è stato avviato uno studio di annealing delle miscele PEDOT-PSS/DHI-melanina (EuPH). I dati raccolti hanno dimostrato come la presenza del DHICA (polimerizzato) è associata ad un marcato aumento della conduttività dei film. Tale effetto è abbastanza regolare su una gamma piuttosto ampia di contenuto di DHICA, nonostante il basso livello di conducibilità della melanina da DHICA rispetto al

PEDOT: PSS, che suggerirebbe un decadimento della conducibilità del C-EuPH.

Su questa base è stato avviato uno studio di modificazione chimica della eumelanina sia da DHICA che da DHI (precursori indolici delle melanine). Per il DHI particolare ci si è posti l'obiettivo di ottenere, attraverso opportune modificazioni del pigmento, un polimero polianionico, in analogia con il polimero del DHICA, ma con una articolazione della catena carboniosa non più lineare come nel caso del polimero del DHICA. L'impiego dei pigmenti melanici, anche attraverso processi di fabbricazione economici e sostenibili, ha consentito di arrivare ad un nuovo materiale competitivo dal punto di vista delle proprietà termoelettriche ed innovativo dal punto di vista della sostenibilità ed ecocompatibilità.

I risultati ottenuti rappresentano un concreto miglioramento rispetto allo standard attuale delle prestazioni del PEDOT:PSS con nanotubi di carbonio e, in prospettiva, aprono all'utilizzo di materiali (pigmenti) di origine naturale per la costruzione di dispositivi termoelettrici, prospettando un risparmio sia nella fase di produzione che di esercizio e smaltimento (fine ciclo) dei dispositivi termoelettrici di recupero energetico. Inoltre, hanno costruito la base per la investigazione del ruolo dei materiali a "guscio aperto" oggetto del prossimo programma di attività.

Nell'ambito dell'attività condotta dal co-beneficiario Università degli Studi di Milano Bicocca, del quale è referente il Prof. D. Narducci (WP2 LA2.10-2.12), sono state valutate comparativamente geometrie circuitali convenzionali ed innovative, anche in rapporto alla possibile semplificazione del processo di fabbricazione del generatore termoelettrico. In particolare, è stato verificato come le geometrie antarafacciali consentano di ottenere generatori termoelettrici con efficienza comparabili con quelli basati sulla tradizionale geometria Π , con il vantaggio di abilitare processi di fabbricazione pienamente compatibili con gli standard planari. È stato inoltre possibile dimostrare come film sottili di silicio nanocristallino completamente privi di idrogeno (disciolto nel materiale nel ciclo di deposizione per CVD) possano sviluppare fattori di potenza termoelettrica fino a 30 mW/mK², fortemente competitivi con gli attuali standard di mercato (Bi₂Te₃ e sue leghe). Durante il 2022 è stata ulteriormente sviluppata una attività di ricerca finalizzata a validare i risultati conseguiti su silicio nanocristallino utilizzando tecniche di co-sputtering, tecniche che non implicano la presenza di idrogeno nell'ambiente di crescita dei film. Inoltre, nel biennio 2021-2022 UNIMIB ha messo a punto una metodologia per la realizzazione di nanopillar di silicio impiegando tecniche di metal-assisted chemical etching che consentono la realizzazione di nanopillar di silicio su superfici ampie e a basso costo. Da ultimo, UNIMIB ha iniziato una attività di analisi relativa all'efficienza a massima potenza (EMP) di dispositivi termoelettrici operanti in regime dinamico, ovvero pre-modulando il flusso di calore in ingresso nel dispositivo. I risultati parziali fin qui ottenuti mostrano un importante margine di miglioramento dell'EMP, che è stimato poter essere incrementato di un fattore due.

WP2

LA2.1 e LA2.2: Per quanto riguarda lo sviluppo di materiali e i dispositivi piroelettrici oggetto del WP2, durante il precedente PTR 2019-2021 le attività svolte hanno consentito di acquisire competenze specifiche in tre diversi ambiti: sviluppo di materiali e componenti ceramici ottenuti mediante processo convenzionale (WP1), realizzazione di dispositivi piroelettrici (WP2), impiego di tecniche di stampa 3D (WP3 e WP4). Il know-how acquisito costituisce la base per l'incremento del TRL previsto nell'attuale PTR in relazione alla fabbricazione di componenti a base di ZnO per dispositivi piroelettrici. L'attività svolta nel triennio precedente (PTR 2019-2021, Progetto 1.3 "Materiali di frontiera per usi energetici", con riferimento alle LA6 dei WP1 e WP2), ha evidenziato come il materiale ceramico avanzato con struttura wurtzite a base di ossido di zinco (ZnO), sia promettente per lo sviluppo di micro-generatori piroelettrici. Per i dispositivi piroelettrici, i valori di corrente misurati, per un'area del campione compresa tra 30 e 97 mm², sono stati dell'ordine delle decine di pA, in particolare si è arrivati a 480 pA a 150 °C. È stata verificata inoltre la possibilità di accumulare la carica prodotta per effetto piroelettrico. La nanopolvere di ZnO di struttura esagonale di wurtzite, costituita da nanoparticelle sferiche con una dimensione di circa 10 nm, è stata ottenuta in condizioni di sintesi blande (temperatura di lavoro di 60°C per 2 ore). Utilizzando la procedura del riciclo chimico è aumentata la resa di produzione di nanopolveri di wurtzite ZnO.

Per quanto riguarda lo sviluppo dei componenti ceramici a base di ZnO da integrare nei dispositivi piroelettrici, il precedente PTR 2019-2021 ha consentito di consolidare il knowhow relativo alla loro produzione mediante processo convenzionale e di acquisire competenze sull'impiego di tecniche di additive manufacturing su diversi materiali.

LA 2.3 e 2.4: durante lo scorso PTR 2019-2021 Progetto 1.3, è stata esplorata la possibilità di impiegare le tecniche di stampa per la potenziale fabbricazione industriale di dispositivi piroelettrici a basso costo. Le attività svolte hanno consentito la dimostrazione del concetto, realizzando, mediante la tecnica rotocalco, in una piccola scala di test, dispositivi stampati in PVDF capaci di generare una corrente di cortocircuito $i_P \approx 0,1$ nA/cm² sotto l'effetto di una fluttuazione termica di 2,5 K/s.

WP3

Nel PTR 2019-2021 sono state avviate alcune attività sperimentali inerenti materiali innovativi per l'AM e la realizzazione di componenti e dimostratori di interesse del sistema elettrico. In particolare, le attività sono state avviate su diversi fronti: progettazione di scambiatori di calore e produzione di una lega metallica per macchine ad assorbimento a ciclo acqua-ammoniaca; implementazione dell'impianto plasma termico per la produzione di polveri per processi additivi; progettazione di turbine per impianti idroelettrici. Le attività condotte hanno permesso di individuare alcune criticità dei processi AM e alcune nuove opportunità offerte nella produzione di componenti per impianti di produzione di energia (turbine). L'attività sugli scambiatori di calore ha permesso ad esempio di dimostrare la possibilità di produrre scambiatori mediante AM sia in materiale composito polimerico che in lega metallica. I limiti degli scambiatori in materiale

polimerico derivano principalmente dalla bassa conducibilità termica di questi materiali (circa 0.2 W/m/K), ma è stato dimostrato, nel precedente PTR, come con un incremento di un fattore 10 della conducibilità termica di questi materiali, ottenibile ad esempio disperdendo nella matrice polimerica opportune particelle di materiale ad alta conducibilità, consentirebbe di avere una potenza scambiata, a parità di dimensione e di geometria interna con gli scambiatori realizzati, dell'ordine della decina di kW. I vantaggi in questo caso sono una drastica riduzione del peso dello scambiatore a parità di ingombro (densità polimeri compositi pari a circa 1.09-1,76 g/cm³ rispetto alla densità dell'AISI 316 pari a 8.06 g/cm³), e la possibilità di utilizzo degli stessi in ambienti corrosivi. La stampa 3D degli scambiatori invece richiede ulteriori miglioramenti. Uno degli aspetti critici nella realizzazione di questi componenti è la presenza di difetti, che potrebbe in alcuni casi portare alla messa in comunicazione dei canali dove scorrono i diversi fluidi, e alla rimozione della polvere, per gli scambiatori realizzati mediante i sistemi a letto di polvere. Inoltre, risulta di particolare interesse verificare la possibilità di realizzare questi componenti in materiali differenti. Risultano particolarmente promettenti le leghe di alluminio, per l'elevata conducibilità termica (prossima a 200 W/mK), la bassa densità e il basso costo, e quelle di titanio, per la buona resistenza alla corrosione. Riveste particolare importanza, nel settore delle tecnologie additive, lo sviluppo di nuove leghe che possono essere processate per la realizzazione di componenti. Nel precedente PTR sono state effettuati i primi studi per lo sviluppo di una nuova lega da utilizzare in processi a letto di polvere per la realizzazione di scambiatori per utilizzo all'interno di macchine ad assorbimento a ciclo acqua/ammoniaca. Le attività condotte richiedono un'ulteriore implementazione, con l'affinamento della composizione della lega, e la produzione di quantità idonee alla realizzazione, in scala reale, di scambiatori di calore, mediante processi di stampa 3D a letto di polvere (WP3. LA 3.1-3.2).

Per la realizzazione delle polveri, materiali di partenza delle stampanti metalliche, è stato realizzato un sistema prototipo basato sul plasma termico DC per la produzione di polveri sferoidali. Il sistema è stato positivamente testato sul trattamento di Allumina e SS316L. Le attività svolte hanno consentito di dimostrare l'efficacia del sistema nella produzione di polveri sferoidali di qualità ed hanno anche fornito spunti per il miglioramento della tecnologia per realizzare applicazioni di interesse (WP3. LA 3.3-3.4).

Nell'ambito dell'attività condotta dal co-beneficiario Dipartimento di Ingegneria Industriale Università Degli Studi di Napoli Federico II, sono state analizzate diverse tipologie di tubi di calore attualmente presenti sul mercato, con particolare attenzione ai dispositivi normalmente utilizzati per il raffreddamento delle componenti elettroniche ed in particolare delle CPU. Sono stati analizzati i requisiti necessari per l'applicazione dei sistemi bifase nel raffreddamento delle CPU dei data Centers. Sono stati analizzati, inoltre, i diversi dispositivi per lo scambio termico bifase sviluppati tramite tecniche di Additive Manufacturing. Successivamente è stata disegnata e stampata in 3D un prototipo di scambiatore di calore in lega d'alluminio utilizzando la tecnica Selective Laser Melting (SLM). I risultati sperimentali hanno messo in evidenza la possibilità di realizzare dei prototipi di scambiatori di calore muniti di strutture capillari con raggi idraulici dell'ordine di 350 µm (WP3-LA 3.7).

Nell'ambito dell'attività condotta dal co-beneficiario Università "La Sapienza" di Roma, Dipartimento Ingegneria Meccanica e Aerospaziale, hanno riguardato lo studio dei principali aspetti di fabbricazione, mediante tecnologie additive di tipo SLM, di giranti per impianti idroelettrici di piccola taglia. La presente proposta intende quindi, partendo dai precedenti risultati, progettare e realizzare la turbina per pico-impianti idroelettrici mediante stampa 3D, dimostrandone quindi le potenzialità e l'applicabilità tecno-economica (WP3-LA 3.10)

WP4

Nell'ambito del Piano Triennale di Realizzazione 2019.2021 della Ricerca di Sistema Elettrico Nazionale, progetto 1.3 Materiali di frontiera per usi energetici (WP3 e WP4), è stata sviluppata una pasta ceramica adatta ad essere stampata mediante una tecnica AM, che è stata poi utilizzata per la realizzazione di un dimostratore di gassificatore per impianti di produzione di energia elettrica da biomasse. La configurazione dell'impianto di gassificazione scelto per la progettazione è stata down.draft, che risulta essere la più efficiente in impianti di cogenerazione di piccola taglia che sono quelli più utilizzati per la trasformazione termochimica delle biomasse. In particolare, è stato studiato il caso di un gassificatore che può essere inserito in un impianto cogenerativo con microturbina a gas, basato su di un ciclo a gas rigenerativo che comprende un compressore, una turbina, un recuperatore, un alternatore e una parte elettrica di interfacciamento per la cessione della potenza alla rete elettrica.

In questo contesto, si colloca la scelta delle microturbine a gas come ambito applicativo dei materiali sviluppati nel WP4 del presente progetto, a completamento dello studio dei componenti dell'impianto cogenerativo preso in esame nel triennio precedente. La configurazione down draft del gassificatore, infatti, è la più utilizzata per gli impianti in accoppiamento con le microturbine nella produzione di energia elettrica. Le attività del presente WP4 verranno pertanto perseguite a partire dal know-how metodologico, maturato nel precedente PTR. Analogamente a quanto fatto in precedenza, infatti, verrà sviluppata una feedstock ceramica per la realizzazione mediante tecnica AM di componenti finalizzati ad aumentare l'efficienza di un processo di produzione energetica.

WP5

Le attività previste nel WP5 sugli elettrocatalizzatori non sono state specificatamente argomento di altri progetti; tuttavia, in passato ENEA ha condotto attività collegate indirettamente a quelle della presente proposta, che hanno permesso di acquisire competenze nella preparazione di materiali porosi mediante elettrospinning (Progetto MAIND) e materiali per elettrodi di sistemi di immagazzinamento energetico (supercapacitori) (Progetto EMERA).

Per quanto riguarda i Co-beneficiari coinvolti, nel triennio precedente, il gruppo di Elettrochimica Applicata del Dipartimento di

Ingegneria dell'Università del Salento (DII-Unisalento) ha svolto numerose attività nell'ambito di progetti finanziati su tematiche correlate a quelle del presente progetto. In particolare ha ottenuto i finanziamenti per l'utilizzo di diversi beamtime: presso Sincrotrone Diamond Light Source di Didcot Oxfordshire (UK) nell'ambito del progetto CALIPSOplus (Horizon 2020) dal titolo "Space resolved in operando study of morphochemical evolution of gas diffusion electrodes (GDE) in an alkaline metal air battery", presso Sincrotrone Elettra di Trieste nell'ambito del progetto CALIPSOplus (Horizon 2020), dal titolo "In operando SPEM study of chemical state and morphological changes at the electrode/electrolyte interfaces of a LiMnO₂/LAGP/Li solid state battery", e del progetto dal titolo "In operando microspectroscopy of an all solid state rechargeable Zn microbattery". I risultati delle attività svolte sono testimoniati dalle numerose pubblicazioni su riviste internazionali.

Per quanto riguarda i catalizzatori magnetici, nel triennio 2017-2019 i ricercatori ENEA hanno dimostrato le potenzialità della catalisi magnetica nella reazione altamente endotermica del dry reforming aprendo nuove opportunità per lo sviluppo di materiali con migliorate performances. I materiali sviluppati erano polveri microcristalline nanostrutturate di lega NiCo miscelate a silice pirogenica. Quella è stata l'occasione per maturare esperienza relativamente allo sviluppo di materiali magnetici compositi attivabili mediante induzione. Tale attività ha anche prodotto un banco di prova per lo studio di processi termochimici mediante induzione che può essere opportunamente utilizzato nel triennio 2022-2024.

c) Obiettivi scientifici e tecnologici e progressi attesi rispetto allo stato dell'arte

WP1

Le attività proposte nel WP1 hanno l'obiettivo principale di sviluppare le soluzioni tecnologiche oggetto dell'AdP 2019-2021, e realizzare sistemi di recupero di calore a bassa temperatura basati su materiali atossici, geo-disponibili e a basso costo.

In riferimento alle attività LA1.1 si punterà a ottimizzare le prestazioni funzionali e migliorare il power factor dei film sottili della coppia di materiali semiconduttori inorganici AZO e CuI, selezionati come promettenti durante lo scorso PTR2019-21. A tale scopo verranno messi a punto trattamenti di post deposizione (annealing termico e drogaggio con lo iodio) ed in maniera innovativa per il campo dei materiali termoelettrici sarà applicata e studiata la tecnica di deposizione ad angolo radente (GLAD) per controllare la nano strutturazione dei film sottili. È noto come la presenza di nanostrutture permetta di disconnettere il legame tra trasporto termico ed elettrico introducendo nuovi meccanismi di diffusione ma ad oggi non è ancora stato applicato alla modulazione delle proprietà termoelettriche e pertanto l'attività progettuale consentirebbe un significativo aumento delle conoscenze nell'ambito dei materiali termoelettrici inorganici. Partendo dalle configurazioni individuate e sottoposte a test preliminari e progettazione nel PT 2019-2021, nell'attività condotta in LA1.2 verranno sviluppati per la prima volta dispositivi di tipo origami, anche di tipo trasparente, e verrà presentata una strategia di integrazione all'interno di una struttura a vetri.

Sul piano del materiale inorganico di silicio nanocristallino fortemente drogatosi (LA1-5 e LA1.6), si procederà alla realizzazione di film sottili di silicio privi di idrogeno, che è stato dimostrato essere responsabile della de-attivazione dei meccanismi di energy filtering responsabili dell'incremento del fattore di potenza del materiale. L'approccio prevede la deposizione di film sottili in ambienti privi di idrogeno (diversamente dalla tecnica standard di crescita, per CVD, che prevede l'impiego di SiH₄ in presenza di H₂ gassoso). Le tecniche di sputtering costituiscono una metodologia idonea, sia nella forma di co-sputtering (Si + B) sia per sputtering a partire da target di Si:B. La sperimentazione condotta nel 2022 ha dimostrato la possibilità di realizzare film con livelli di drogaggio adeguati ma richiederà l'affinamento delle condizioni di deposizione per garantire l'omogeneità composizionale del film. In parallelo, UNIMIB ha messo a punto tecniche per ottenere nanopillar di Si monocristallino e per realizzare la loro contattatura per via elettrochimica. In questo caso la strategia prevista punta all'impiego di materiali pristinamente caratterizzato da fattori di potenza elevati la cui conducibilità termica viene ridotta per nanostrutturazione. Sono già stati ottenuti nanopillar con figure di merito superiori a 0.5 che saranno impiegati per la realizzazione di dispositivi termoelettrici con geometria convenzionale (Π). Nell'un caso (film sottili) e nell'altro (nanofili), il prototipo che sarà realizzato trarrà beneficio (in termini di potenza convertita) dal suo utilizzo in modalità dinamica, ovvero modulando nel tempo calore in ingresso al generatore. Tale modalità è attesa comportare un aumento di efficienza di un fattore due che porterebbe l'EMP del sistema nella regione 10.15% sotto l'applicazione di una differenza di temperatura media di 50 K.

Nell'ambito dei materiali organici (LA1.3) si procederà con la sperimentazione di nuove formulazioni del tipo matrice polimerica (PEDOT:PSS e/o PANI) drogata con nano particelle inorganiche e/o grafite e/o CNT, compatibili con tecniche di deposizione di tipo low cost con l'obiettivo di incrementare la qualità dei materiali stampati, di validare sia il processo di realizzazione sia le prestazioni dei dispositivi generatori e di aumentare il numero di elementi dei dispositivi per incrementare l'area di contatto e quindi l'energia raccolta. Inoltre, si procederà allo studio della stabilità dei materiali organici (o basati su organici) di tipo n per la realizzazione di dispositivi termoelettrici completamente organici (LA1.4).

Ad oggi la letteratura riporta valori del fattore di potenza per materiali organici quale il polimero conduttore PEDOT, drogato con tosilato (PEDOT:Tos [1]), che raggiungono 460mWm⁻¹K⁻² che è circa la metà del fattore di potenza per i classici sistemi a singolo cristallo SnSe. I polimeri coniugati sono quindi tra i candidati più promettenti per la conversione termoelettrica a causa della loro bassa conducibilità termica e degli alti coefficienti di Seebeck. Tuttavia, in molti materiali, la bassa conducibilità elettrica limita la figura di merito termoelettrica (ZT) e, quindi, le applicazioni del mondo reale.

Gli obiettivi scientifici e tecnologici dell'attività condotta nella LA1.8 mirano a migliorare la conducibilità elettrica, in maniera

disaccoppiata da quella termica, in questi materiali attraverso:

- controllo delle proprietà elettroniche dei materiali attraverso la integrazione di conduttori classici (PEDOT:PSS) e macromolecole a guscio aperto;
- miglioramenti nella morfologia del film e nelle tecniche di drogaggio;
- Integrazione di nanomateriali inorganici nei film polimerici.

Lo sviluppo e la acquisizione della tecnologia necessario per il miglioramento fino ad un ordine di grandezza rispetto agli attuali della figura di merito può consentire di ottenere dispositivi elettronici organici a basso costo e flessibili per applicazioni indossabili quali ad esempio sistemi di rilevamento autoalimentato flessibile che, basandosi sull'assemblaggio di singoli dispositivi multifunzionali, con dispositivi termoelettrici possono utilizzare il calore corporei per svolgere la loro funzione. [2].

Infine, in riferimento alle attività di studio sull' accoppiamento TEG_PCM (LA1.7) si ritiene che l'utilizzo di materiali PCM accoppiati con TEG permetterà di: (1) incrementare (target: +100%) l'energia disponibile per alimentare un sensore di temperatura a parità di dispositivo TEG e gradiente termico; in questo modo sarà possibile alimentare nodi sensori richiedenti potenze maggiori, o che permettano la misura contemporanea di più grandezze (umidità, pressione, ecc...); (2) ridurre le dimensioni del dispositivo TEG per alimentare il sensore di temperatura a parità di potenza richiesta e gradiente termico; in questo modo sarà possibile disporre di nodi sensori più economici e compatti; ed infine (3) ridurre il gradiente termico necessario per alimentare il sensore di temperatura a parità di dispositivo TEG e potenza richiesta; in questo modo sarà possibile disporre di nodi sensori con maggiore versatilità di installazione.

WP2

Nel WP2 LA 2.1 e 2.2 l'obiettivo è la produzione di nanopolveri di ZnO da impianto esistente e produzione di componenti ceramici in ZnO per i dispositivi piroelettrici usando nanopolveri prodotte in ENEA o commerciali e valutando le funzionalità più appropriate, arrivando alla realizzazione di dispositivi piroelettrici funzionanti ed in grado di recuperare energia dall'ambiente esterno e accumularla per la produzione di energia pulita.

I principali obiettivi relativi alla realizzazione dei componenti ceramici di ZnO da integrare nei dispositivi piroelettrici riguardano la produzione di provini ad elevato rapporto superficie/spessore. I principali progressi rispetto allo scorso PTR 2019-2021 Progetto 1.3, sono duplici: da una parte la riduzione dello spessore dei provini ottenuti con processo ceramico convenzionale, che consente sia l'immediata integrazione nel dispositivo senza necessità di successivi trattamenti sia di massimizzare l'efficienza piroelettrica; dall'altra, l'utilizzo di una tecnica innovativa come la DLP, che è un processo produttivo versatile, a basso costo e sostenibile in quanto consente un risparmio anche in termini di quantità di materie prime utilizzate.

LA 2.3 e 2.4: i principali obiettivi riguardanti i generatori piroelettrici stampati sono rappresentati dallo sviluppo e dalla sperimentazione di dispositivi allo stato solido e dalla loro validazione su scala di laboratorio. In particolare, si punterà a migliorare i risultati ottenuti durante lo scorso PTR 2019-2021 (Progetto 1.3) raddoppiando il valore fornito dai precedenti dispositivi a base di PVDF stampati (cioè raggiungendo, $iP \geq 0,2 \text{ nA/cm}^2$ sotto l'effetto di una fluttuazione termica di 2,5 K/s). L'obiettivo sarà raggiunto attraverso sia l'utilizzo di materiali avanzati sia mediante lo sviluppo del processo produttivo, anche attraverso nuove tecniche di poling. La dimostrazione della tecnologia di stampa applicata ai dispositivi piroelettrici risulta essere innovativa nel campo rispetto alle tecniche "convenzionali", costituendo un significativo avanzamento nelle conoscenze tecnologiche. A supporto dello sviluppo dei materiali innovativi, sarà svolta la verifica della raccolta energetica dei dispositivi preparati in alcuni casi significativi, consentendo il consolidamento della prova del concetto sperimentale e la convalida della tecnologia su scala laboratorio.

Dal punto di vista degli obiettivi scientifici che si vuole conseguire all'interno delle WP2 LA5 e LA6, è prevista la realizzazione di un prototipo di nanogeneratore in grado di realizzare harvesting energetico sfruttando variazioni temporali di calore disperso. Tali dispositivi, potranno essere customizzati, mediante una scelta opportuna del materiale piroelettrico da impiegare quali anche mediante l'utilizzo di materiali innovativi e a basso impatto ambientale come, ad esempio, gli ossidi e idrossidi metallici bivalenti e trivalenti, per essere utilizzati alle temperature di lavoro caratteristiche dei diversi ambienti operativi in cui è previsto il loro impiego.

WP3

Le attività del WP3 si pongono l'obiettivo di superare i risultati raggiunti nel precedente PTR attraverso una maggiore conoscenza dei processi di manifattura additiva. La stampa 3D, oltre a numerosi vantaggi, presenta alcuni aspetti critici. Questi riguardano principalmente la possibile presenza di difetti, la rugosità superficiale dei componenti, la produttività, la velocità di produzione, la presenza in commercio di un numero limitato di materiali. In primis, quindi, riveste enorme importanza lo sviluppo di nuovi materiali per questi processi e l'individuazione di casi studio nei quali l'applicazione di queste tecnologie può risultare vincente. Uno di questi casi è sicuramente quello degli scambiatori di calore. Questi richiedono la realizzazione di componenti con geometrie complesse e con canali interni che consentano un efficace scambio termico. Nel presente PTR l'attività si concentrerà quindi sugli aspetti critici della produzione degli scambiatori di calore, sia in materiale composito che in lega metallica, per applicazioni nel campo delle caldaie domestiche e delle macchine ad assorbimento. La presenza di difetti, che in condizioni non ottimali di stampa, possono essere dell'ordine della dimensione dello spessore delle pareti dei canali (decimi di mm), possono portare alla miscelazione dei fluidi che scorrono nello scambiatore. Verranno quindi studiate nuove geometrie interne che presentano una maggiore "stampabilità" e che consentono un migliore scambio termico. Un'ulteriore implementazione, rispetto a quanto realizzato nel precedente PTR, sarà quella di ridurre il peso e l'ingombro dello

scambiatore, con conseguente riduzione del materiale utilizzato per la sua realizzazione, partendo dal concetto che il materiale deve essere presente solamente dove serve. Verrà quindi dimostrata la possibilità, partendo da una modifica del modello CAD e successivamente stampando lo scambiatore, di ridurlo almeno del 20% il peso rispetto a quello di riferimento. Altro aspetto critico riguarda la possibilità di realizzare componenti con canali interni mediante alcuni processi produttivi additivi. E' il caso, ad esempio, della stampa mediante processi a letto di polvere di tipo EBM, nel caso delle leghe metalliche, e dei processi SLS, per i materiali polimerici e compositi. In questi casi i componenti stampati devono essere sabbiati dopo la stampa per rimuovere la polvere parzialmente sinterizzata. Questo processo risulta però inefficiente nella rimozione della polvere da canali interni al componente. Per questo motivo verrà progettato un tipo di scambiatore che può essere stampato anche mediante EBM. I vantaggi di questa tecnologia, infatti, rispetto ad altre tecnologie di stampa per metalli, risiedono nella maggiore velocità di stampa (circa 80 cm³/h), in una limitata presenza di difetti nei componenti, seppur con una maggiore rugosità superficiale rispetto ai processi laser, e nell'assenza di tensioni residue, che causano forti distorsioni nei componenti e che richiedono trattamenti termici energivori di distensione (WP3. LA3.1-3.2). A partire dai risultati sperimentali ottenuti nel precedente triennio, saranno definiti geometrie e forme di un nuovo prototipo di tubo di calore avente una forma complessa. Particolare attenzione sarà data alla possibilità di utilizzare materiali e leghe diverse col fine di ampliare sia il campo di funzionamento del dispositivo in termini di temperature, sia la possibilità di utilizzare altri fluidi di lavoro non compatibili con l'alluminio come l'acqua quali ad esempio le leghe di rame e/o di titanio (WP3. LA3.7).

Oltre all'attività nel WP3 sullo sviluppo di scambiatori di calore e di una nuova lega metallica per ad elevata conducibilità termica e resistente alla corrosione in ambiente alcalino, è prevista la progettazione e la realizzazione mediante AM di turbine per impianti per la produzione di energia di tipo ORC. Questi presentano alcuni vantaggi legati all'accoppiamento con impianti basati su fonti rinnovabili di energia, quali ad esempio quelli solari, geotermici e di combustione delle biomasse. E' possibile infatti, mediante impianti ORC, recuperare calore di scarto a bassa temperatura, inferiore a 200°C, per la produzione di energia. Inoltre, sono semplici dal punto di vista realizzativo e richiedono poca manutenzione. Elemento cardine di questi impianti è rappresentato dalla turbina, dove avviene l'espansione del fluido di lavoro, appunto un fluido organico. La stampa 3D permette una enorme flessibilità nella realizzazione di turbine per impianti di diversa taglia. E' stata stimata infatti la realizzazione di impianti ORC da 3.3 kWh elettrici utilizzando sorgenti di calore a 100°C, con portate del fluido di qualche centinaio di kg/h e con dimensione massima della turbina inferiore ai 100 mm. Le dimensioni in oggetto, considerando la dimensione dei piatti di stampa delle principali macchine per produzione additiva presenti in commercio, permettono di considerare il processo di stampa 3D particolarmente idoneo alla produzione di turbine, con geometrie ottimizzate, che richiederebbero numerose ore di lavoro per la loro realizzazione mediante macchine a controllo numerico. Un'ulteriore vantaggio ottenibile dalla stampa 3D delle turbine è correlato alla possibilità di stampare facilmente componenti con materiali che sono molto difficili da lavorare e sagomare con le macchine utensili, quali ad esempio le leghe di titanio, in particolare la lega Ti6Al4V. Queste leghe sono particolarmente interessanti, perché presentano un ottimo rapporto resistenza meccanica/densità, elevata resistenza alla corrosione e alla fatica e buone proprietà alle alte temperature. Trovano quindi applicazione nel settore energetico, aeronautico e aerospaziale [1]. Inoltre la lega Ti6Al4V trova applicazione nel settore biomedicale essendo un materiale biocompatibile [2]. Alcuni studi recenti hanno dimostrato che il V presente in queste leghe può presentare problemi di tossicità, si ritiene quindi opportuno la sua sostituzione con il niobio [3]. La bassa densità (4.43 g/cm³) consente di realizzare turbine con un peso ridotto, rispetto ad esempio agli acciai, a parità di dimensioni, che offrono una minore inerzia alla rotazione. Tra gli obiettivi del progetto quindi c'è quello di indagare gli aspetti relativi alla progettazione di impianti di tipo ORC per la produzione di energia elettrica da fonti rinnovabili, evidenziando le potenzialità dei processi di stampa 3D, non solo di tipo EBM o SLM, ma anche di tipo ADAM, rispetto ai processi convenzionali, nella realizzazione delle turbine, e dall'altra di evidenziare gli aspetti critici dei processi produttivi additivi in termini di difetti del componente con l'intento di migliorarne le sue caratteristiche, quale ad esempio la rugosità superficiale (WP3.LA3.5-3.6).

Tutti gli aspetti citati sono descritti in maniera limitata in letteratura, in particolare l'applicazione dei sistemi di stampa 3D per casi applicativi, quale quelli della realizzazione di scambiatori di calore e di turbine per impianti per la produzione di energia da fonti rinnovabili.

Nell'ambito del progetto saranno sviluppati filamenti e/o paste da utilizzare per la stampa 3D, impiegando prima le polveri commerciali e successivamente quelle prodotte al plasma. Una volta ottenuti i materiali stampabili con le caratteristiche ottimali, sarà realizzato un componente elettrochimico dimostratore, come ad esempio elettrodi per la produzione elettrochimica di idrogeno. Allo stato attuale esistono diversi esempi di elettrodi prodotti per stampa 3D con le varie tecniche di stampa ma in tutti i casi sono necessari trattamenti successivi.

Non sono presenti esempi di elettrodi prodotti per Metal Material Extrusion (MMEX), ovvero stampa FDM da filamenti ad alto carico di filler e successiva sinterizzazione. Verranno pertanto prodotti i primi esempi di elettrodi per stampa MMEX con filamenti caricati e sinterizzati. L'applicazione della tecnologia di stampa MMEX ai dispositivi elettrochimici risulta essere innovativa nel campo rispetto alle tecniche "convenzionali", consentendo una notevole versatilità in quanto è possibile modificare una varietà di proprietà associate a geometria, rigidità, porosità e dimensioni, creando rapidamente elettrodi strutturati con geometrie programmabili in modo rapido ed economico. Inoltre, poiché la tecnica utilizza apparecchiature di stampa e processamento convenzionali, la possibilità di disporre di un sistema di produzione largamente accessibile agli utenti, fornisce potenzialmente un rilevante vantaggio economico rispetto all'impiego di tecniche più costose come quelle di potenza (SLM/SLS).

Rispetto al triennio precedente si cercherà di sviluppare materiali innovativi a base di polveri prodotte al plasma termico DC mediante

test di miglioramento della produttività e selezione/classificazione del prodotto finale. Tali polveri troveranno applicazione nello sviluppo di elementi elettrochimici per la produzione di idrogeno (WP3 LA 3.3-3.4-3.8-3.9).

Nel precedente TRL si sono sviluppati degli strumenti su due piani integrati ma diversi: la progettazione parametrica di una turbina Pelton, la fabbricazione di superfici utili alla funzionalità di una turbina Pelton. Entrambi questi aspetti hanno permesso di semplificare drammaticamente il processo di sviluppo del prodotto. In breve, si sono semplificati gli input richiesti per la generazione di un modello solido del componente (input indiscutibilmente necessario per la fabbricazione mediante le moderne tecnologie additive), la verifica ed eliminazione degli annosi errori connessi con il formato digitale di interscambio, l'identificazione dei parametri di esposizione laser per permettere la fabbricazione di una superficie utile alla funzionalità fluidodinamica della turbina. Al momento si tratta della conoscenza più avanzata direttamente rivolta a questi componenti idroelettrici. Va detto che le tecnologie additive non si prestano bene a fabbricare componenti per accoppiamenti meccanici specie se con altri componenti fabbricati con tecnologie di tipo tradizionale. Tra i risultati attesi vi è il superamento di queste mancanze scientifiche e tecniche. Altro obiettivo, ma di livello operativo più elevato, è quello di usare le nuove conoscenze di base per modificare la progettazione della girante. Al raggiungimento di questo obiettivo si integreranno queste metodologie con i vincoli e desiderata reali del sito responsabile, spesso, di limitazioni di natura ambientale, geografica, tecnica, territoriale, ambientale, etc. Questo tipo di progresso atteso permetterà di conoscere in anticipo i rischi e i benefici di una micro-installazione che troppo spesso non viene considerata a causa delle risorse professionali necessarie solo a preventivare la fattibilità. Non si può escludere che la carenza di professionalità ha generato i molteplici fallimenti che hanno contribuito a generare l'idea che il pico-idroelettrico non è mai conveniente (WP3.LA 3.10).

Riferimenti bibliografici

[1] ASM Aerospace Specification Metals. Titanium Ti-6AL-4V-AMS-4911. 2015

[2] Vandenbroucke B, Kruth J.P. Selective laser melting of biocompatible metals for rapid manufacturing of medical parts. Rapid Prototyp J2007;13:196-203.

[3] Frazier WE. Metal additive manufacturing: a review. J Mater Eng Perform 2014;23:1917-28.

WP4

Uno dei principali obiettivi scientifici e tecnologici da conseguire nel WP4 è lo sviluppo di nuove formulazioni di materie prime ceramiche stampabili e adatte alla tipologia di tecnologia AM scelta, poiché commercialmente non vi è ad oggi una vasta gamma di feedstock ceramiche adatte. Il raggiungimento di tale obiettivo comporterà, quindi, l'ottenimento di un'innovativa materia prima (feedstock) stampabile per AM, che potrà in futuro essere disponibile in commercio, con conseguente ampliamento degli ambiti di applicazione. La messa a punto di tali nuove formulazioni, inoltre, essendo mirata a tecnologie di AM ceramico low cost, favorirà una maggiore accessibilità delle nuove tecnologie di stampa 3D a livello industriale.

Un ulteriore obiettivo scientifico e tecnologico da conseguire nel WP4 è dimostrare come i materiali ceramici avanzati, ottenuti per AM, possano essere applicati in ambito energetico; il raggiungimento di tale obiettivo porterà ad un potenziale aumento delle temperature di esercizio degli impianti di generazione di energia, rispetto a quelle consentite attualmente con componenti metallici. Questo comporterà un aumento dell'efficienza dei processi di produzione di energia.

Dimostrare che la tecnologia AM possa essere utilizzata per la fabbricazione di componenti in ceramico avanzato, inoltre, costituisce di per sé un obiettivo tecnologico che comporterà, come ulteriore vantaggio, un aumento della sostenibilità ambientale ed economica dell'energia prodotta; questo è principalmente dovuto alla possibilità di realizzare componenti minimizzando l'utilizzo di materiale e le lavorazioni di post.formatura, con un aumento della sostenibilità del processo e una riduzione di costi e di tempi di fabbricazione. Per il conseguimento degli obiettivi del WP4, verrà utilizzato il percorso metodologico dello scorso Piano Triennale, dimostrandone quindi l'applicabilità ad altre tecniche di AM, materiali e ambiti di utilizzo.

La scelta delle microturbine a gas come ambito applicativo di feedstock ceramiche innovative oggetto di studio del WP4 del presente progetto costituisce, inoltre, l'implementazione dello studio dei componenti dell'impianto cogenerativo preso in esame nel precedente Piano triennale.

La simulazione della sostituzione del componente metallico con l'analogo ceramico consentirà di individuare il range di temperatura ottimale in funzione delle caratteristiche del materiale ceramico utilizzato e della tecnologia di AM scelta, e permetterà di apportare nuovi dati di riferimento relativamente all'incremento dell'efficienza di conversione energetica, rispetto alle attuali MTG in materiale metallico.

WP5

In questo workpackage, di nuova concezione rispetto al precedente PT 20219-2021 verranno sviluppati nuovi materiali di frontiera per applicazioni nella catalisi, secondo due linee tematiche.

Elettrocatalizzatori: si intende ottenere dei materiali elettroattivi per 1 o più reazioni, a partire da risorse facilmente e largamente disponibili, quali i polimeri. Materiali di elezione sono i polimeri elettrofilabili (come ad esempio PLA, PVP, PVA, PVDF) che dovranno essere opportunamente funzionalizzati (eventualmente anche con composti a base di metalli di transizione) in maniera da avere un'attività elettrocatalitica. Rispetto allo stato dell'arte, questi materiali hanno il vantaggio di una facile reperibilità, un basso costo ed un basso impatto ambientale. Funzionale all'ottimizzazione di questi materiali è lo studio dei meccanismi di catalisi cui danno luogo.

Catalizzatori magnetici: obiettivo principale è lo sviluppo di materiali a migliorata efficienza di riscaldamento, ovvero materiali che a parità

di campo magnetico applicato siano in grado di dissiparne l'energia in modo più efficace ed ottenere pertanto temperature di esercizio più elevate rispetto a quanto ottenuto in passato. Obiettivo secondario è l'estensione dell'utilizzo dei catalizzatori magnetici a processi di produzione dell'idrogeno più sostenibili del reforming del metano quale ad esempio il processo di bi-reforming che vede, oltre al vapore, la CO₂ quale co-reagente. Lo studio della composizione dei campioni e della morfologia delle particelle metalliche supportate al variare del contenuto dei metalli potrà fornire un miglioramento della conoscenza dei parametri che determinano le proprietà di riscaldamento magnetico e della reattività catalitica dei campioni con particolare attenzione all'attivazione della CO₂ quale co-reagente.

d) Eventuali collegamenti con altri progetti relativamente alle attività previste nel progetto

WP1

Nell'ambito della tematica dell'energy harvesting e con particolare riferimento allo sviluppo dei materiali e dispositivi termoelettrici, si riportano i progetti di riferimento che hanno permesso l'acquisizione di competenze e di strumentazioni che verranno sfruttate in questo progetto:

- CLOSE to the earth (Progetto di ricerca industriale e sviluppo sperimentale nelle 12 Aree di specializzazione individuate dal PNR 2015-2020) ENEA si è occupata di studio di sistemi innovativi per generazione ed accumulo di energia e recupero di calore in orbite VLEO (< 150 km). In particolare, Enea ha studiato potenzialità fattibilità e convenienza di trattamenti superficiali inorganici che modifichino le proprietà termo-ottiche di parti opportune del satellite ed effettuato un'analisi teorica preliminare dell'accoppiamento TEG ai materiali a cambiamento di fase. L'attività condotta ha permesso di potenziare la strumentazione e maturare competenze sullo sviluppo dei materiali inorganici e configurazioni di sistemi TEG-PCM che si ritiene possano essere utili per le attività previste in LA1.1 e LA1.7.

- MALET . Sviluppo di tecnologie per la propulsione ad alta quota e lunga autonomia di velivoli non abitati (PON2007/13) avente come obiettivo la dimostrazione di varie tecnologie per l'incremento della potenza erogata in quota e dell'autonomia di sistemi di propulsione per UAV. Nella fattispecie, il co-beneficiario UNISAL-DII si è occupata di quantificare il recupero energetico ottenibile mediante TEG dalla potenza termica scaricata da un motore termico in varie condizioni operative e a varie altitudini (progettando sistemi per lo scambio termico tra dispositivo e pozzi termici [1]. L'unità di ricerca ha partecipato al progetto. Si ritiene che il know-how maturato nell'ambito di questo progetto, in particolare circa la progettazione dei sistemi per lo scambio termico tra dispositivo e pozzi termici, possa essere utile per il raggiungimento degli obiettivi previsti nell'ambito della LA1.7.

Inoltre, ai fini del raggiungimento degli obiettivi previsti nell'ambito del presente progetto si ritiene potranno avere potenziali ricadute positive (1) l'attivazione da parte del cobeneficiario UNIMIB di una borsa di dottorato di ricerca REACT-EU relativa allo sviluppo di dispositivi termoelettrici basati su nanofili di silicio [LA1.5-LA1.6] e (2) l'affiancamento nel dipartimento di Fisica del cobeneficiario UNINA ad una linea di intervento PNRR [2] dedicato alla identificazione di nuovi materiali per la transizione energetica [LA1.8].

WP2

WP2: L'attività svolta nel triennio precedente (PTR 2019-2021, Progetto 1.3 "Materiali di frontiera per usi energetici", con riferimento alle LA6 dei WP1 e WP2), ha evidenziato come il materiale ceramico avanzato con struttura wurtzite a base di ossido di zinco (ZnO), sia promettente per lo sviluppo di micro-generatori piroelettrici. E' stata verificata inoltre la possibilità di accumulare la carica prodotta per effetto piroelettrico. Per quanto riguarda lo sviluppo dei componenti ceramici a base di ZnO da integrare nei dispositivi piroelettrici, il precedente PTR 2019-2021 ha consentito di consolidare il know-how relativo alla loro produzione mediante processo convenzionale e di acquisire competenze sull'impiego di tecniche di additive manufacturing su diversi materiali.

WP3

ENEA è membro di ETN (European Turbine Network) un'associazione no profit che ha creato una rete di stakeholders nel campo della produzione di energia e in particolare nella progettazione e realizzazione di turbine, collegando tutta la catena del valore su questi componenti. La divisione PROMAS partecipa a tale Network all'interno del gruppo di lavoro sull'AM. La finalità di ETN, oltre a quella di realizzare studi nell'ambito della catena del valore della produzione di turbine, anche quella di creare connessioni con gli altri membri e insieme di partecipare a bandi per la presentazione di proposte progettuali.

WP4

All'interno dei progetti AMACO (Additive MANufacturing di CORONE dentali ceramiche) e PRODE (Tecnologie innovative per la produzione di PROtesi DEntali ceramiche), finanziati dai bandi VOUCHER DIGITALI I4.0 . Anno 2017/2018 della Camera di Commercio di Ferrara, sono state sviluppate nei laboratori ENEA delle corone dentali ceramiche mediante la tecnica DLP. Il progetto ha previsto attività inerenti alla messa a punto di slurry fotosensibili caricati con polvere di zirconia per la realizzazione di componenti dentali generalmente ottenute tramite tecniche convenzionali di tipo sottrattivo (es. lavorazioni CAD/CAM con fresa a controllo numerico su blocchetto ceramico presinterizzato). Il processo di stampa 3D mediante tecnica Digital Light Process ha previsto una fase di ottimizzazione dei parametri di stampa utilizzando le feedstock fotosensibili messe a punto. Il know-how maturato sarà di supporto per lo sviluppo dei materiali e la messa a punto del nuovo processo di fabbricazione, previsti nel WP4.

Come riportato in precedenza, all'interno del PTR 2019-2021, è stata sviluppata una pasta ceramica adatta ad essere stampata mediante

una tecnica AM, che è stata poi utilizzata per la realizzazione di un dimostratore di gassificatore per impianti di produzione di energia elettrica da biomasse. Il know-how metodologico è sicuramente servito per l'impostazione del presente progetto. Inoltre, anche all'interno di questo progetto si fa riferimento all'impianto di produzione di energia elettrica (MTG) considerato nel precedente progetto, potendo considerare il presente progetto come un ideale seguito del precedente, in cui si vuole verificare la possibilità di utilizzare i materiali ceramici avanzati per realizzare mediante AM un altro componente dello stesso impianto MTG considerato.

Nell'ambito del progetto AMCER, finanziato dal programma Proof of Concept dell'ENEA, lo studio effettuato in collaborazione con Palazzetti Lelio SpA, azienda leader per sistemi di riscaldamento domestico a biomassa legnosa, ha riguardato lo sviluppo di una innovativa pasta ceramica a base di tialite (titanato di alluminio), destinata alla stampa 3D di un prototipo di braciere per stufe a pellet. La pasta ceramica, a base acquosa e ad elevato contenuto solido, ha permesso di sviluppare un processo di produzione dei bracieri sostenibile con emissioni e consumi energetici limitati. Il prototipo di braciere in tialite è ottimizzato con strumenti di Design for Additive Manufacturing (DfAM), ha superato i test preliminari in condizioni reali di esercizio in stufa a pellet. Il medesimo approccio utilizzato per la produzione sostenibile di bracieri tramite la tecnica di AM nota come Liquid Deposition Modeling (LDM) può essere applicato a componenti ad elevata inerzia chimica, elevato rapporto resistenza/peso specifico e resistenza agli shock termici come bruciatori e microturbine per la produzione di energia, soluzioni alleggerite per l'automotive e l'aerospazio, filtri o supporti catalitici.

Nell'ambito degli Ecosistemi per l'Innovazione (PNRR) il Progetto ECOSISTER prevede lo studio dell'applicazione di componenti ceramici realizzati mediante AM e l'utilizzo di feedstock in diversi settori industriali quali il biomedicale e quello energetico.

Nell'ambito dei motori con ciclo turbogas è in corso di realizzazione, da parte dell'Università di Bologna un progetto PNRR (MOST) di conversione di un motore aeronautico da elicottero, attualmente alimentato con kerosene avio, per alimentazione ad idrogeno. Il progetto prevede il montaggio della motorizzazione nella sala prove motori presso la sede forlivese del Dipartimento di Ingegneria Industriale. Le modifiche principali che permetteranno la realizzazione del progetto riguarderanno la gestione della combustione con diverso combustibile nella turbina aeronautica, e gli aspetti di gestione impiantistica (principalmente in termini di stoccaggio, distribuzione e sicurezza della linea di alimentazione di idrogeno) della sala prove nella quale la turbina verrà testata. Le esperienze sviluppate da parte dell'Università di Bologna nella conversione della turbina aeronautica, sia in termini di alimentazione dell'idrogeno, che di gestione della sua combustione, potranno essere di grande interesse per un eventuale sviluppo del presente progetto proposto, combinando l'elevato livello di efficienza raggiunto grazie all'utilizzo dei materiali ceramici, con l'impiego di un combustibile a bassissimo impatto ambientale, quale l'idrogeno.

WP5

Elettrocatalizzatori per elettrolizzatori e fuel cell

Non si ravvisano sovrapposizioni nelle attività sperimentali con il Progetto 1.3, quanto piuttosto la possibilità di mettere a fattor comune i risultati ottenuti per valutare eventuali azioni future da mettere in campo. L'attività del progetto 1.4 prevede principalmente lo sviluppo di materiali, in particolare a base carbonio, per l'implementazione dell'efficienza delle reazioni ORR, di interesse sia per le celle a combustibile (utilizzo di idrogeno) che degli elettrolizzatori (produzione di idrogeno).

Catalizzatori per bi-reforming

Non sono presenti attività sperimentali analoghe. Nel progetto 1.3 sono presenti attività di ENEA sul dry reforming, ma queste non si intersecano con le attività del progetto 1.4 di ENEA che sono incentrate sull'utilizzo di catalizzatori magnetici innovativi a base Ni/Co per processi di bi-reforming. Non si ravvisano quindi sovrapposizioni nelle attività sperimentali, quanto piuttosto la possibilità di mettere a fattor comune i risultati ottenuti per valutare eventuali azioni future da mettere in campo. Nel progetto 1.3 non verranno sviluppati catalizzatori per il dryreforming, in quanto il processo termochimico di produzione di idrogeno prevede pirolisi di biomasse su letti liquidi (sali o metalli fusi).

2.5 Obiettivi e risultati

a) Obiettivi finali del progetto

WP1

La disponibilità di materiali TE alternativi ai tellururi unito all'implementazione di processi, anche a basso costo quali la stampa, rappresenta un'opportunità di sviluppo dei dispositivi termoelettrici per il recupero di calore (e la gestione termica) e si ritiene potrà promuovere sia nuova imprenditoria manifatturiera sia spin-off da parte di aziende già in possesso di know-how maturato in altri contesti (es. microelettronica, fotovoltaico ecc.) come nel caso delle tecniche di deposizione PVD applicate ai materiali inorganici (LA1.1, LA1.2, LA1.6). Inoltre, la messa a punto di nuovi processi per la preparazione di film organici a base di PEDOT:PSS, che consentano il controllo della organizzazione supramolecolare, costituisce di per sé un approccio innovativo sia al problema del controllo delle conducibilità elettrica e termica sia dell'impatto ambientale dei materiali a fine vita. Infatti l'interazione del PEDOT:PSS con polimeri poliindolici bioispirati, al posto dei nanotubi di carbonio, comporta una forte ricaduta positiva per i passaggi industriali legati a produzione, utilizzo e smaltimento dei dispositivi termoelettrici per recupero energetico. I poliindoli rappresentano infatti un materiale più economico e a minor

impatto ambientale rispetto ai nanotubi di carbonio (LA1.8).

Lo sviluppo di generatori termoelettrici a film sottile, con le loro caratteristiche di basso differenziale termico di funzionamento (specie in alcuni materiali polimerici), basse potenze generate (nell'intervallo μW - mW) ed alta affidabilità di funzionamento, realizzati con costi inferiori e processabili in maniera semplificata rispetto agli attuali materiali presenti sul mercato potrebbero promuovere lo sviluppo di reti di sensori/attuatori sia per l'IoT o una rete di sensori wireless (WSN) per la ottimizzazione dell'efficienza energetica degli edifici sia per lo sviluppo nazionale ed europeo di Industry 4.0 e delle tecnologie mediche di tele Diagnostica distribuita. Infine, lo studio condotto in riferimento all'accoppiamento TEG PCM (LA1.7), realizzazione prototipo e caratterizzazione in condizioni controllate e reali renderà possibile disporre di: 1) nodi sensore più potenti, che quindi offriranno la possibilità di misurare più grandezze (umidità, pressione, ecc...) in corrispondenza di uno stesso nodo sensore; 2) sensori più compatti, che quindi offriranno una maggiore versatilità di installazione; 3) sensori che potranno funzionare correttamente anche con gradienti termici più limitati (e quindi anche in questo caso più versatili in termini di installazione).

WP2

Le LA1 e LA2 del WP2 hanno come obiettivo la realizzazione di dispositivi piroelettrici prototipali in grado di recuperare energia dall'ambiente esterno e di accumularla per la produzione di energia pulita. Per realizzare in modo passivo l'accumulo di energia, verrà ottimizzato il circuito di carica, sfruttando anche la parte a polarità inversa del ciclo e inserendo un raddrizzatore a ponte di diodi a bassa caduta di tensione. Nei dispositivi verranno integrati componenti ceramici di forma cilindrica a spessore sottile, realizzati a partire da polvere di ZnO sia mediante processo ceramico convenzionale che tecniche di formatura di Additive Manufacturing (AM), in particolare Digital Light Processing (DLP). Entrambe le tipologie di componenti verranno caratterizzate dal punto di vista chimico-fisico e morfologico al fine di ottimizzare il processo produttivo.

Saranno, inoltre, sintetizzate polveri nanostrutturate di ZnO e di ZnO con un drogaggio inferiore al 10% atomico, utilizzando l'impianto pilota acquisito nel precedente PTR 2019-2021 (Progetto 1.3 "Materiali di frontiera per usi energetici"), opportunamente modificato per permettere un processo di sintesi più efficiente e semplice. La struttura della polvere sarà wurziticca e i campioni ottenuti saranno sottoposti a caratterizzazione chimico-fisica e microstrutturale.

LA 2.3 e LA 2.4: obiettivo delle attività è lo sviluppo sia di materiali e dispositivi piroelettrici sia dei relativi metodi di fabbricazione, allo scopo di promuovere l'uso della tecnologia a film sottile e delle lavorazioni di materiali e strutture mediante i processi di stampa. Scopo delle attività è quello di innalzare il grado di maturità della tecnologia, in particolare acquisendo controllo sulla microstruttura, cristallinità e polarizzabilità del film stampati massimizzandone le prestazioni, ottimizzando il processo produttivo di stampa e verificando la raccolta energetica dei dispositivi prodotti in risposta a differenti fluttuazioni termiche in ambiente laboratorio.

Obiettivo delle WP2 5 e WP2 LA6 è la realizzazione e misura di un prototipo da laboratorio di un dimostratore PENG in grado di estendere l'autonomia di un sensore low power wireless autoalimentato con lo scopo di aumentare l'operatività del sensore e rendere meno frequenti le attività di manutenzione.

WP3

La stampa 3D, essendo una tecnologia produttiva relativamente nuova, presenta, a fronte di una serie di vantaggi, anche alcune criticità. Prima tra tutte è quella dei materiali. Le tecnologie additive sono infatti un ventaglio di processi. Ognuno di questi richiede lo sviluppo di nuovi materiali, non ancora presenti in commercio, che siano in una forma idonea ad essere processati e che presentino, dopo la stampa, le proprietà richieste dal punto di vista tecnologico. Inoltre le conoscenze richieste nel campo dei materiali sono necessariamente trasversali. Sono necessarie competenze nella metallurgia, e in particolare metallurgia delle polveri, per lo sviluppo di nuove leghe metalliche e dei parametri di processo per i processi di stampa di metalli con stampanti a letto di polvere; sono richieste competenze nel campo delle paste ceramiche, della sinterizzazione e della formatura per lo sviluppo di componenti in materiali ceramici avanzati. Stesso discorso vale per i materiali polimerici e compositi che richiedono conoscenze nel campo dei materiali termoplastici, dei processi di miscelazione (mixing e blending) e di estrusione a caldo. La presenza di pochi materiali in commercio per i processi di stampa 3D ne limita le potenzialità e riduce i benefici ottenibili da queste tecnologie. Tra i materiali metallici per AM presenti attualmente sul mercato è possibile elencare: alcuni tipi di acciai inossidabili, leghe di Ni, di Al, di Cu e di Ti, leghe Co-Cr. Tra le attività del WP3 vi è quindi, a partire dai risultati promettenti del triennio precedente, quella di sviluppare un acciaio ferritico, non presente in commercio, in una forma idonea all'utilizzo in macchine a letto di polvere, che possa essere utilizzata per la produzione di scambiatori di calore per macchine ad assorbimento con ciclo acqua-ammoniaca. L'approccio nello sviluppo della lega, in un'ottica di sostenibilità, è quello di limitare totalmente il nichel, riducendo quindi la richiesta di materie prime e il costo della lega, di implementare la conducibilità termica e ridurre il coefficiente di dilatazione termica rispetto all'acciaio inossidabile di riferimento (AISI 316), mantenendo le proprietà meccaniche idonee per l'utilizzo nelle condizioni di esercizio delle macchine ad assorbimento. In ultimo la lega verrà realizzata in una forma idonea all'utilizzo in stampanti 3D a letto di polvere, con tecnologia laser, per la produzione di scambiatori. In parallelo verranno affrontate alcune criticità del processo produttivo additivo, sia con sorgente laser che a fascio elettronico. Tra queste: la presenza dei difetti, lo spessore minimo ottenibile delle pareti interne degli scambiatori, la geometria interna che consente un'elevata efficienza di scambio ma anche una buona stampabilità, quindi pochi difetti e minimo numero di stampe fallite, la progettazione di scambiatori in lega metallica con geometrie interne che possano essere stampate con processi additivi generalmente non idonei alla realizzazione di componenti con setti interni,

quali l'EBM, lo sviluppo di materiali compositi ad elevata conducibilità termica. Sulla base di queste attività sperimentali verranno prodotti scambiatori di calore di tipo compatto in lega metallica e in materiale composito per utilizzo in particolare in caldaie domestiche e in macchine ad assorbimento per impianti di condizionamento di ambienti domestici e industriali (WP3 . LA 3.1-3.2).

L'attività dell'Università di Napoli, nella LA 3.7 del WP3, ha come obiettivo quello di analizzare le prestazioni ed i limiti della stampa 3D e di realizzare scambiatori di calore, di tipo heat pipe, di forma complessa, capaci di adattarsi alle particolari esigenze dell'applicazione considerata. In base agli attuali limiti della stampa 3D, sarà sviluppato un prototipo di scambiatore di calore utilizzando tecniche AM. La fedeltà del processo di stampa sarà analizzata mediante tecniche ottiche mentre, il corretto funzionamento del dispositivo sarà analizzato sperimentalmente attraverso delle misure di resistenza termica (WP3 . LA3.7).

Nel settore della produzione di energia, ENEA invece si occuperà di progettare e realizzare, mediante tecnologie di AM, delle turbine per impianti ORC per il settore residenziale. L'AM consente un'enorme flessibilità nella progettazione e nella realizzazione dei componenti, potendo da una parte modificare il modello CAD, sulla base di un opportuno dimensionamento dell'impianto che risponde a specifiche richieste energetiche e del sito di installazione, e dall'altra facendo leva su diverse tecnologie che possono integrarsi al fine della produzione dei diversi componenti. Nel progetto verranno valutati casi applicativi, anche sulla base di condizioni reali di lavoro, e verrà realizzato e testato uno dei componenti più importante di questo tipo di impianti: la turbina. Gli aspetti critici di questa attività sperimentale sono: la progettazione del componente, l'ottimizzazione delle condizioni di stampa per le diverse tecnologie, al fine di evitare deformazioni, dovute all'apporto termico per la fusione delle particelle, e a eventuali trattamenti termici successivi alla stampa, e alla finitura superficiale (WP3 . LA 3.5-3.6).

L'interesse rinnovato per la produzione di polveri di qualità nasce dal fatto che l'AM inizia ad avere applicazione sempre più diffusa nell'industria aerospaziale, biomedicale e robotica, trovando in questi settori industriali nuovi spazi per la stampa 3D per la fabbricazione di parti metalliche con geometrie complesse, o a minor peso. Trovare quindi soluzioni adeguate mediante tecnologia plasma DC per ottenere un prodotto vicino a quello ottenuto dalla tecnica più consolidata RF comporterebbe una apertura ed una espansione di questa tecnica anche in altri settori, essendo oggi molto utilizzata per plasma spray. In tale ambito si collocano gli obiettivi finali delle attività previste presso il Centro Ricerche ENEA Portici (Laboratorio SPPT-PROMAS-NANO) che prevedono il miglioramento della produzione e della selezione del prodotto finale ottenuto mediante prototipo plasma termico DC progettato internamente al fine di realizzare componenti per celle elettrochimiche mediante la stampa di filamenti e/o paste selezionati. Al momento non sono presenti esempi di fabbricazione di elementi elettrochimici che utilizzano filamenti caricati con metalli o ceramici. L'applicazione della tecnologia di stampa FDM ai dispositivi elettrochimici risulta essere innovativa nel campo rispetto alle tecniche "convenzionali", consentendo una notevole versatilità in quanto è possibile modificare una varietà di proprietà associate a geometria, rigidità, porosità e dimensioni, creando rapidamente elettrodi strutturati con geometrie programmabili in modo rapido ed economico (WP3 . LA 3.3-3.4-3.8-3.9).

L'attività dell'Università di Roma "La Sapienza", prevede i seguenti obiettivi finali: l'implementazione semplificata delle tecnologie additive per la fabbricazione di giranti micro-Pelton caratterizzate da semplicità di assemblaggio, efficienza, resistenza all'usura; la sperimentazione e le prove di laboratorio atte a determinare la capacità di rispondere alle specifiche esigenze; lo studio tecnico-economico della fabbricazione integrata della girante tramite la tecnologia più adeguata. Mediante la produzione localizzata sarà possibile generare in modo decentrato l'energia e sfruttarla direttamente al costo di una progettazione ottimizzata ma contenuta poiché gli strumenti saranno dedicati e specializzati. La piccola amministrazione come altre piccole realtà private potranno sfruttare i piccoli corsi d'acqua anche con salti molto piccoli (WP3 . LA 3.10).

WP4

Gli obiettivi scientifici e tecnologici da conseguire nel WP4 possono essere sintetizzati come segue: lo sviluppo di nuove feedstock, ossia formulazioni di materie prime ceramiche, che siano stampabili e adatte alla tipologia di tecnologia AM scelta; la conseguente messa a punto di tutte le fasi del processo di fabbricazione e la dimostrazione dell'applicabilità dei materiali ceramici avanzati, ottenuti per AM, in ambito energetico; simulazione dei benefici ottenibili con la sostituzione del componente metallico con quello ceramico da AM sul rendimento energetico di una MTG; progettazione del banco prova per la verifica sperimentale.

Lo sviluppo e messa a punto di feedstock ceramiche stampabili e la definizione dei loro parametri caratteristici, essendo mirate a tecnologie di AM ceramico low cost, favorirà una maggiore accessibilità delle nuove tecnologie di stampa 3D a livello industriale, considerando l'esigua disponibilità sul mercato di formulazioni ceramiche per AM.

La formatura tramite tecniche di AM, che prevede minime lavorazioni meccaniche superficiali, rappresenta un processo di formatura dei materiali ceramici maggiormente sostenibile a livello ambientale ed economico, limitando notevolmente gli sprechi di materie prime, gli scarti di lavorazione e il consumo di energia elettrica grazie alla minimizzazione delle operazioni di finitura.

L'introduzione sul mercato di nuove formulazioni ceramiche per AM, unitamente ai vantaggi dell'utilizzo delle tecniche AM per la realizzazione di componenti ceramici, potrà ampliare la diffusione di questa classe di materiali ai diversi settori ed applicazioni industriali, ad oggi fortemente limitata dal costo del processo di fabbricazione convenzionale e quindi del componente.

Il miglioramento delle prestazioni attese dall'introduzione dei ceramici nel settore dei processi energetici costituirà una spinta alla diffusione di tali materiali nel settore.

WP5

Elettrocatalizzatori: Uno degli obiettivi primari delle attività del WP5 è quello di individuare e verificare l'applicabilità di una tecnologia sostenibile, poco energivora e facilmente scalabile, qual è l'Electrospinning, alla preparazione di elettrocatalizzatori per reazioni di evoluzione e riduzione di idrogeno e ossigeno. L'idea principale è quella di utilizzare fibre su scala nanometrica a base di polimeri, che opportunamente preparate e trattate, possano permettere di ottenere elettrocatalizzatori multifunzionali. Il percorso che porterà al raggiungimento di tale obiettivo prevede anche lo studio dei meccanismi della catalisi, al fine di ottenere un miglioramento della attività catalitica attraverso l'incremento della densità dei siti attivi e dell'attività intrinseca di ciascun sito. Questo studio, che sarà condotto in collaborazione con il Dip. di Ingegneria dell'Innovazione di UniSalento, sarà effettuato mediante tecniche elettrochimiche, tra cui ad esempio tecniche basate sull'utilizzo di un elettrodo a disco rotante, tecniche spettroelettrochimiche, come la spettroscopia Raman, e tecniche microscopiche come la microscopia a forza atomica (AFM).

Catalizzatori magnetici: Altro obiettivo del WP5 è la sintesi, la caratterizzazione ed il testing funzionale di un catalizzatore supportato costituito da nanoparticelle magnetiche su γ -Al₂O₃, attivo nella catalisi di processi termochimici alimentati mediante induzione e finalizzati alla produzione di idrogeno. Misure sperimentali di attività catalitica dei materiali selezionati nella combinazione dello steam e del dry reforming via bi-reforming costituisce l'obiettivo finale delle attività proposte.

Lo sviluppo ed ottimizzazione dei materiali catalitici verrà perseguito in collaborazione con il Laboratorio Catalisi del Dipartimento di Chimica dell'Università di Roma Sapienza, grazie ad attività di supporto volte a chiarire la composizione dei materiali prodotti e la morfologia delle particelle supportate. Verranno anche effettuate misure di attività catalitica in condizioni di riscaldamento convenzionale del sistema che permettano un confronto delle performance per la produzione di syngas. La ricerca contribuisce allo sviluppo di reattori per la generazione distribuita di idrogeno.

b) Principali risultati attesi/deliverable

WP1

WP1 LA 1.1 e LA 1.2 avrà come risultati attesi

- Consolidare la comprensione di fattori che determinano le performance dei materiali inorganici trasparenti sia di tipo n che p
- Realizzazione di materiali inorganici trasparenti con power factor migliorato tramite nanostrutturazione e/o processi di post deposizione

- Realizzazione di dispositivi di tipo UNILEG con i materiali inorganici e/o ibridi e layout geometrico ottimizzato

- Realizzazione di prototipo TEG accoppiando materiali trasparenti

WP1 LA 1.3 e LA 1.4 avrà come risultati attesi

- Consolidare la comprensione di fattori che determinano le performance dei materiali organici di tipo p.
- Comprendere i meccanismi di miglioramento della stabilità dei materiali organici di tipo n.
- Realizzazione di dimostratori TEG completamente organici.

WP1 LA 1.5 e LA 1.6 (Co.Beneficiario: UNIMIB) avrà come risultati attesi

- un modello teorico/analitico della EMP in generatori termoelettrici operati in condizioni dinamiche
- un modulatore termico
- una metodologia di preparazione di film sottili di silicio nanocristallino fortemente drogato boro con tecniche di sputtering
- la completa caratterizzazione termoelettrica di detti film, che dovranno avere fattori potenza superiori a 5 mW/m²K (valore caratteristico di Bi₂Te₃)
- una metodologia per la realizzazione di nanopillar di silicio monocristallino con tecniche di attacco chimico in soluzione che consenta la preparazione di materiali con livelli di drogaggio > 10¹⁷ cm⁻³, attuale limite di letteratura
- una metodologia per la creazione di contatti ohmici su detti nanopillar
- almeno un prototipo di laboratorio di generatore termoelettrico impiegante silicio come materiale termoelettrico
- la validazione sperimentale di detto modello

WP1 LA 1.7 (Co.Beneficiario: UNISAL.DII) avrà come risultati attesi

- predisposizione di un modello di calcolo semplificato che, sulla base dei parametri progettuali ritenuti maggiormente influenti (potenza richiesta per alimentare il sensore, ciclo di temperatura alla quale il sensore è esposto) permetta di stimare la quantità di un assegnato PCM. Tale modello dovrà simulare il comportamento del sistema anche in condizioni di funzionamento transitorie;
- realizzazione di un prototipo del sistema nodo sensore comprensivo di: sensore di temperatura, dispositivo TEG, PCM;
- caratterizzazione del sistema nodo sensore in condizioni controllate e reali.

WP1 LA 1.8 (Co-Beneficiario: UNINA) avrà come risultati attesi

- Messa a punto di processi idonei a sviluppare nuovi materiali ad alta ZT, basso impatto ambientale e facile lavorabilità e controllare il rapporto tra conducibilità elettrica e termica nei materiali polimerici. Questi risultati consentiranno un miglioramento rispetto allo standard attuale delle prestazioni del PEDOT:PSS con nanotubi di carbonio.
- realizzazione di un dispositivo flessibile per la termoconversione su scala laboratorio.

WP2

Le LA1 e LA2 del WP2 hanno i seguenti principali risultati attesi/deliverables:

- Ottimizzazione dei parametri del processo ceramico convenzionale finalizzato alla realizzazione di componenti di ZnO a elevata densità e spessore sottile; i risultati sperimentali saranno oggetto di uno specifico report.
- Realizzazione, a partire da polvere commerciale di ZnO mediante processo ceramico convenzionale, di componenti di forma cilindrica caratterizzati da una densità relativa in sinterizzato almeno pari al 90% e da uno spessore non superiore a 2 mm.
- Ottimizzazione della stampa 3D mediante DLP di componenti ceramici sottili di ZnO da inserire nei dimostratori piroelettrici; i risultati sperimentali saranno oggetto di uno specifico report.
- Realizzazione mediante DLP di componenti cilindrici caratterizzati da una densità relativa in sinterizzato almeno pari al 80% e da uno spessore non superiore a 2 mm. Le sospensioni ceramiche fotosensibili sviluppate avranno un contenuto solido di polvere di ZnO non inferiore al 30 wt% e una viscosità non superiore a 5 Pa s (ad uno shear rate di 10 s^{-1}).
- Sintesi di nanopolveri di ZnO pure e drogate e relativa caratterizzazione e misure sui dispositivi piroelettrici; i risultati saranno oggetto di uno specifico rapporto tecnico.
- Due lotti di polvere una di ZnO ed una di ZnO drogata
- Realizzazione e ottimizzazione di dispositivi piroelettrici per accumulo di energia; i risultati saranno oggetto di uno specifico rapporto tecnico.

LA 2.3 e LA 2.4:

. Sviluppo di metodi di lavorazione per stampa, sostenibili ed efficienti, finalizzati alla realizzazione di dispositivi piroelettrici a base di materiali avanzati; i risultati sperimentali saranno raccolti in due report dedicati.

. Dimostratori piroelettrici stampati a base di materiali avanzati, capaci di generare una corrente di cortocircuito tale da almeno raddoppiare l'attuale valore fornito dai nostri migliori dispositivi a base di PVDF stampati con tecnica rotocalco ($i_P \geq 0.2 \text{ nA/cm}^2$) sotto l'effetto di una fluttuazione termica di 2.5 K/s.

WP2 5 avrà come deliverable l'individuazione dei materiali piroelettrici (per quanto concerne la stechiometria e nanostrutturazione dei cristalli) più idonei alla realizzazione di nano energy harvester anche in funzione degli intervalli di temperatura di lavoro degli specifici ambienti applicativi. La metodologia utilizzata per la caratterizzazione dei materiali piroelettrici sarà basata sulle tecniche di misura standard come specificato nella descrizione del WP 2 5.

Il deliverable oggetto della WP2 LA6 è un prototipo sperimentale di laboratorio costituito da un circuito di accumulo di carica alimentato dal dispositivo piroelettrico in grado di estendere, sfruttando le variazioni di calore di un sistema industriale e recuperando in questo modo parte dell'energia dispersa, l'autonomia di un sensore wireless autoalimentato.

WP3

I risultati attesi nel WP3 sono i seguenti:

- progettazione di scambiatori di calore per macchine ad assorbimento e caldaie domestiche per potenze termiche scambiate superiori a 20kW con geometrie interne ottimizzate e/o peso ridotto (WP3 . LA 3.1-3.2);
- realizzazione degli scambiatori in acciaio inox mediante processi AM a letto di polvere (WP3 . LA 3.1-3.2);
- prove di stampa (campioni di prova) degli scambiatori in materiali diversi, in particolare lega di alluminio (maggiore conducibilità termica e peso ridotto) (WP3 . LA 3.1-3.2);
- progettazione e produzione di una nuova lega ferritica con conducibilità termica superiore a AISI 316 e resistente alla corrosione in ambiente fortemente basico (soluzione acqua/ammoniaca), con resistenza meccanica superiore rispetto alla lega prodotta nel triennio precedente, per processi AM a letto di polvere (WP3 . LA 3.1-3.2);
- realizzazione di scambiatori di calore, con geometria ottimizzata, con la nuova lega ferritica (WP3 . LA 3.1-3.2);
- prove preliminari di produzione di un nuovo materiale polimerico composito ad elevata conducibilità termica (maggiore di 1 W/mK) per la realizzazione di scambiatori di calore mediante tecnologie di AM (WP3 . LA 3.1-3.2);
- studio sulla possibilità di realizzare dei dispositivi bifase per lo scambio di calore utilizzando la stampa 3D dei metalli. Le prestazioni saranno analizzate in laboratorio attraverso opportuni apparati sperimentali (WP3 . LA 3.7);
- progettazione e realizzazione con processi additivi, in lega metallica e in materiale composito, di turbine per la produzione di energia mediante impianti ORC per applicazioni domestiche (WP3 LA 3.5-3.6);
- definizione di strategie di stampa delle turbine e messa a punto di processi di finitura post-stampa (WP3 LA 3.5-3.6);
- Saranno realizzati per stampa 3D manufatti di prova di componenti per celle elettrochimiche impiegando filamenti commerciali caricati. Saranno prodotti mediante plasma le opportune quantità di polvere necessarie alla produzione materiali stampabili (WP3 LA 3.3-3.4). Tali materiali saranno impiegati per la realizzazione di un componente elettrochimico in AM. L'elettrodo nudo, ovvero senza catalizzatore depositato, così individuato verrà testato presso l'università di Salerno, insieme a quelli prodotti nella LA 4, in sistemi elettrochimici in scala di laboratorio; questo e sarà in grado di generare valori di densità di corrente catodica dell'ordine di 0.1-1 mA/cm² a voltaggi inferiori o uguali a 2V, indicativi di una produzione di idrogeno in linea con quella riscontrabile con l'ausilio di elettrodi ottenuti mediante tecniche tradizionali (WP3 . LA 3.3-3.4-3.8-3.9).

- In merito all'attività relativa alla realizzazione di pico impianti idroelettrici, i risultati attesi saranno sotto forma di progettazioni, report, modelli tecno-economici, risultati sperimentali e analisi dei dati. I report saranno costituiti da un inquadramento, scopi generali e particolari, metodologie esistenti, metodologie proposte. Lo sviluppo dei modelli teorici e sperimentali prediligerà un approccio scientifico per poi scendere nell'aspetto tecnico-economico quando siano noti i vincoli ambientali e le richieste specifiche dell'utilizzatore. I risultati sperimentali verranno presentati attraverso un report statistico-descrittivo per poi essere analizzati con tecniche di tipo inferenziale. Per queste ultime verranno impiegati i più moderni test e metodologie. Verranno forniti degli indici di prestazione in merito alla prova ma si permetterà di estendere i risultati ad un periodo lungo di funzionamento (WP3 LA 3.10).

WP4

I principali risultati attesi del WP4 sono:

- Individuazione di materiali/materie prime e dei requisiti per la formulazione di slurry ceramici fotosensibili stampabili (materiali e metodi, LA 4.1)
- Definizione dei parametri del processo produttivo convenzionale del materiale ceramico di riferimento (metodo, LA 4.1)
- Realizzazione di provini per le caratterizzazioni del materiale ceramico di riferimento realizzato mediante metodo di formatura convenzionale (provini LA 4.1);
- Caratterizzazione e quindi definizione delle caratteristiche chimico-fisiche e meccaniche del ceramico avanzato di riferimento realizzato mediante metodo di formatura convenzionale (risultati sperimentali, LA 4.1)
- Sviluppo e ottimizzazione dello slurry ceramico fotosensibile e sua caratterizzazione (risultati sperimentali e metodo, LA 4.2)
- Definizione dei parametri del processo produttivo mediante formatura AM innovativa del materiale (metodo, LA 4.2)
- Realizzazione di provini per le caratterizzazioni del materiale ceramico stampato mediante DLP (provini, LA 4.2);
- caratterizzazione e l'individuazione delle proprietà chimico-fisico, microstrutturali e meccaniche del ceramico avanzato ottenuto da stampa DLP, e confronto con le proprietà del materiale di riferimento realizzato con metodo convenzionale (risultati sperimentali, LA 4.2)
- Sviluppo di un batch dimostrativo di slurry ceramico fotosensibile, stampabile tramite tecnica DLP (campione del materiale sviluppato, LA 4.2);
- Realizzazione di un componente ceramico da AM a dimostrazione della stampabilità degli slurry ceramici fotosensibili di nuova formulazione per la realizzazione di componenti in ambito di produzione di energia (prototipo, LA 4.2);
- Identificazione e acquisto della microturbina commerciale in cui sostituire la girante (metodo che verrà descritto nel Rapporto tecnico, riportato nel paragrafo 4);
- Produzione del modello CAD di una girante a partire dal reverse engineering della girante metallica contenuta all'interno della MTG commerciale acquisita e considerando le proprietà del materiale ceramico caratterizzato nelle LA precedenti (progetto, LA 4.3);
- Modello di simulazione di una MTG e relativa valutazione dell'incremento di efficienza ottenuto con la sostituzione della girante in materiale ceramico (software e metodo, LA 4.3);
- Progetto del banco prova per il test della turbina sulla quale effettuare la sostituzione della girante.

WP 5

Nel WP 5, al termine del triennio i principali risultati possono essere riassunti nei seguenti punti.

Per gli elettrocatalizzatori:

- Definizione delle procedure di preparazione mediante Electrospinning di polimeri, anche in blend, caricati e non, con la finalità di ottenere mat, precursori di elettrocatalizzatori per le reazioni OER e ORR;
- Definizione delle procedure di trattamenti di funzionalizzazione dei vari mat di nanofibre, allo scopo di massimizzare la loro attività elettrocatalitica;
- Definizione delle opportune procedure di misura, attraverso la definizione del setup sperimentale adatto per le tipologie di misura da effettuare, con particolare attenzione alle caratterizzazioni elettrochimiche;
- Individuazione delle proprietà catalitiche di strutture (anche nanometriche) a base di carbonio, come elettrocatalizzatori economici per reazioni di riduzione dell'ossigeno;
- Miglioramento della comprensione delle relazioni tra composizione, struttura e caratteristiche morfologiche dei materiali elettrocatalizzatori preparati e relativa funzionalità;

Per i catalizzatori magnetici:

- Sintesi di un materiale a base di nano particelle di lega NiCo supportate su γ -Al₂O₃ commerciale ottimizzato in termini di (i) composizione e (ii) caricamento in grado di catalizzare la reazione di reforming del metano mediante induzione magnetica;
- Caratterizzazione chimico fisica-morfologica del materiale sintetizzato e ottimizzazione delle proprietà dissipative del materiale a differenti campi magnetici applicati;
- Miglioramento della conoscenza dei meccanismi di attivazione della CO₂ quale co-reagente mediante lo studio delle proprietà basiche della superficie al variare della composizione dei campioni per giustificarne la reattività;
- Verifica dell'attività catalitica dei materiali sviluppati in processi di produzione di idrogeno a migliorata sostenibilità (bi-reforming).

2.6 Fattibilità tecnico-scientifica

a) Fattibilità tecnico-scientifica

Il progetto si articola in 5 working package (WP) focalizzati su diverse tematiche di interesse energetico quali materiali e dimostratori per applicazioni nel Energy Harvesting (WP1 e WP2), Additive Manufacturing (WP3 e WP4) e catalizzatori sostenibili (WP 5).

WP1

WP1 ha come obiettivo lo sviluppo di materiali e dimostratori termoelettrici per il recupero e valorizzazione di forme energetiche a bassa temperatura principalmente presenti nell'ambiente domestico come sorgenti di calore o salti termici.

La proposta progettuale muove da un insieme di competenze e di risultati già ottenuti nel PTR 2019-2021 e sviluppati in maniera indipendente nell'ambito di attività progettuali collegate (vedi dettaglio 2.4 lettera d). Le criticità sperimentali relative allo sviluppo di materiali TE con prestazioni migliorate sono mitigate dalla scelta di utilizzare differenti tipologie di materiali: (1) inorganici di tipo trasparenti o a base di silicio, anche distinti per forma (film sottili e nanopillar); (2) organico e/o ibrido con dopanti convenzionali quali carbonioso e/o, liquidi ionici ed a base di materiali sostenibili a "guscio aperto". In riferimento allo sviluppo di questi ultimi materiali innovativi, punti critici sono la necessità di controllare l'organizzazione molecolare nel processo e conseguire un'appropriata stabilità del materiale nelle applicazioni. Tali criticità appaiono superabili grazie agli studi pregressi, che hanno sviluppato processi di fabbricazione di film conduttivi organici in fase solida.

In riferimento alla realizzazione dei dispositivi oggetto della proposta, ENEA ha competenze e laboratori di riferimento per la realizzazione sia dei materiali che dei dispositivi (sistemi di deposizione a film sottile di ENEA Brindisi, sistema di deposizione tramite processi di stampa di ENEA Portici, sistemi di deposizione low cost da soluzione di ENEA Brindisi, laboratori di caratterizzazione funzionale delle principali caratteristiche termoelettriche nei centri di ENEA Brindisi e Portici). Inoltre, per quanto attiene la realizzazione del prototipo a base di Silicio, UNIMIB vanta una pregressa esperienza di disegno e di realizzazione di generatori termoelettrici integrati sviluppata nel Consorzio DeltaTi Research, nel cui ambito UNIMIB ha sviluppato generatori termoelettrici integrati in collaborazione con LFoundry srl. Da ultimo, la possibilità di incrementare l'EMP attraverso la modulazione nel tempo dei flussi termici in ingresso è stata dimostrata in letteratura da più di dieci anni, anche se in condizioni subottimali.

L'organizzazione delle attività progettuali proposte prevede una fase iniziale (WP1, SAL I) finalizzata a

- Sviluppo materiali termoelettrici di tipo trasparente tramite tecniche di PVD al fine di migliorare le prestazioni termoelettriche in termini di power factor (LA 1.1)
- Sviluppo modello ed ottimizzazione di un layout geometrico di tipo verticale ed integrazione ai materiali inorganici di tipo trasparente (LA 1.1)
- Sviluppo e caratterizzazione di film sottili a base di materiali organici e ibridi ottenuti con tecniche di deposizione a basso costo come la stampa diretta (LA 1.1, LA 1.3)
- prima valutazione delle caratteristiche termoelettriche di film sottili di silicio nanocristallino ottenuti per sputtering su substrati mantenuti a temperature superiori ai 500 °C (LA 1-5);
- validazione della metodica di contattatura ohmica dei nanopillar di silicio (LA 1-5);
- completo sviluppo del modello teorico-analitico relativo all'ottimizzazione dell'EMP in condizioni dinamiche (LA 1-5).

Ed una fase conclusiva (WP1, SAL II) che procederà con

- sviluppo ed ottimizzazione stabilità di materiali organici di tipo n (LA 1.4, LA 1.7)
- Fabbricazione del/dei prototipo/i di generatori termoelettrici (LA 1.2, LA 1.4, LA 1.6)
- Progettazione di un sistema di degrado outdoor (LA 1.2)
- la realizzazione del setup sperimentale per la misurazione dell'EMP dei generatori in condizioni dinamiche (LA 1.6);
- la loro caratterizzazione in termini di efficienza, densità di potenza generata, affidabilità e tempo di vita (degrado prestazionale (LA 1.2 LA 1.6)
- studio e realizzazione di un prototipo di TEG accoppiato ai materiali a cambiamento di fase (PCM) per realizzare un nodo sensore di temperatura a libera installazione all'interno degli edifici
- caratterizzare, attraverso misurazioni: l'energia prodotta complessivamente dal dispositivo nell'arco di un ciclo di funzionamento di 24h; le temperature dei due pozzi termici, delle due facce del TEG, del PCM.

Milestones di progetto:

- realizzazione di materiali inorganici trasparenti (di tipo n e/o p) tramite tecniche PVD con power factor migliorato (LA 1.1 mese 18)
- disponibilità di almeno un materiale organico e/o ibrido idoneamente contattato compatibili alla realizzazione di UNILEG (LA 1.1 mese 18)
- disponibilità di un layout geometrico di tipo verticale anche integrato ai materiali di tipo trasparente (LA 1.2 mese 18)
- realizzazione di dispositivo inorganico UNILEG (LA 1.2 mese 24)
- realizzazione dispositivo ibrido UNILEG (LA 1.2 mese 30)
- progettazione di un sistema di degrado outdoor per dispositivi e materiali trasparenti (LA 1.2 mese 30)

- realizzazione di materiale organici con power factor migliorato (LA 1.3 mese 18)
- disponibilità di almeno una coppia di materiali organici tipo n e p (LA 1.4 mese 24)
- disponibilità di almeno un prototipo misurabile del tipo completamente organico (LA 1.4 mese 36)
- disponibilità di un modello di EMP in condizioni dinamiche (LA 1.5 mese 18)
- disponibilità di almeno una tipologia di materiale (film sottile/nanopillar) idoneamente contattato per l'impiego nel prototipo (LA 1.6 mese 24)
- disponibilità di almeno prototipo misurabile di generatore termoelettrico (LA 1.6 mese 27)
- determinazione sperimentale dell'EMP in condizioni dinamiche (LA 1.6 mese 30)
- individuazione del sensore, TEG, e PCM maggiormente indicati (LA 1.7 mese 18)
- dimensionare i parametri del sistema maggiormente influenti sulle prestazioni (temperatura di fusione, conducibilità termica e il volume di PCM) e definire le interfacce per lo scambio termico (LA 1.7 mese 27)
- realizzare il dispositivo prevedendo anche le modalità di installazione in un involucro edilizio; esporlo a condizioni termiche rappresentative di quelle reali (LA 1.7 mese 30)
- individuazione di appropriati monomeri indolici (LA 1.8)
- ottimizzazione del processo in fase solida (LA 1.8)
- realizzazione e caratterizzazione (misurazione parametri Seebeck e conduttività) dei nuovi materiali (LA 1.8)

WP2

LA2.1 e LA2.2: Sintesi di polveri nanostrutturate di ZnO e di ZnO con un drogaggio inferiore al 10 % atomico utilizzando l'impianto pilota acquisito nel precedente PTR opportunamente modificato per permettere il processo di sintesi in modo più opportuno e semplice. La struttura della polvere sarà wurzitic, i campioni ottenuti saranno sottoposti a caratterizzazione chimico-fisica e microstrutturale. Saranno realizzati dispositivi piroelettrici in grado di recuperare energia dall'ambiente esterno e di accumulare energia per la produzione di energia pulita per utilizzi applicativi andando ad ottimizzare il circuito di carica sfruttando anche la parte a polarità inversa del ciclo ed inserendo un raddrizzatore a ponte di diodi a bassa caduta di tensione, per realizzare in modo passivo l'accumulo.

L'attività svolta nel triennio precedente (PTR 2019-2021, Progetto 1.3 "Materiali di frontiera per usi energetici"), ha evidenziato come il materiale ceramico avanzato con struttura wurzitic a base di ossido di zinco, sia promettente per lo sviluppo di micro-generatori piroelettrici.

Le linee di attività LA1 e LA2 del presente PTR prevedono, quindi, prove sperimentali finalizzate alla produzione di componenti ceramici, necessari alla realizzazione di tali dispositivi. In una prima fase saranno perciò realizzati provini cilindrici a spessore inferiore o uguale a 2 mm a partire da polvere commerciale di ZnO, mediante il processo ceramico convenzionale, con il know-how acquisito nel triennio precedente. La soluzione proposta sarà indirizzata all'incremento del rapporto superficie/spessore, strettamente connesso all'efficienza della produzione di corrente del dispositivo piroelettrico in cui viene integrato. Questa sperimentazione si articolerà nei primi 18 mesi e le performance saranno valutate in base a specifici indicatori legati alla fornitura di un certo numero di componenti almeno con i requisiti dimensionali e di densità richiesti.

Tali risultati saranno di riferimento per la successiva attività degli ultimi due anni di PTR, che sarà indirizzata alla realizzazione di componenti con analoghe caratteristiche mediante la tecnica innovativa DLP. Tale tecnica di Additive Manufacturing permetterà di raggiungere gli stessi requisiti superando allo stesso tempo i punti critici del processo ceramico convenzionale, tra i quali tempi e costi di produzione, eliminando le fasi finali di rettifica e finitura superficiale, ottimizzando l'utilizzo delle materie prime e offrendo la possibilità di realizzare anche geometrie complesse, non ottenibili con metodi convenzionali. Verranno, a tale scopo, sviluppate sospensioni (slurry) ceramiche fotosensibili caricate con polvere di ZnO, saranno stampati i componenti cilindrici richiesti, sottoposti a successivo consolidamento, e infine verranno forniti per l'integrazione nei dispositivi. L'applicabilità della tecnica di stampa DLP, come processo produttivo versatile e a basso costo per la fabbricazione di componenti piroelettrici, verrà valutata anche mediante caratterizzazione chimico-fisica e morfologica dei componenti ottenuti. Il raggiungimento degli obiettivi attesi sarà dimostrato attraverso un confronto tra i risultati ottenuti da stampa 3D con quelli ricavati da processo di formatura convenzionale a partire da polvere commerciale di ZnO.

LA 2.3 e LA 2.4: Il miglioramento delle prestazioni dei dispositivi piroelettrici stampati, rispetto a quelle ottenute durante lo scorso PTR 2019-2021 Progetto 1.3, si baserà essenzialmente da un lato sull'uso di materiali attivi avanzati a maggior contenuto di fasi polari, condizione primaria affinché si manifesti piroelettricità, e, dall'altro, impiegando nuovi metodi di poling. Tali metodi dovranno essere compatibili con i processi di stampa e consentiranno un maggiore allineamento dei domini cristallini nella direzione desiderata del materiale. In particolare, tra i materiali avanzati, saranno sperimentati copolimeri del PVDF a più alta cristallinità, come ad esempio il PVDF-TrFE, e nanocristalli inorganici lead-free ad elevato coefficiente piroelettrico, come ad esempio LiTaO₃ o LiNbO₃, per la realizzazione di film compositi. L'introduzione del co-monomero Trifluoroetilene (TrFE) consente l'ottenimento della cristallizzazione da soluzione del PVDF nella sua fase β a più alta elettroattività indipendentemente dalle condizioni di processo. In questo modo si eviterà l'uso di successivi trattamenti di stretching, non applicabili ai film stampati, e si potranno utilizzare temperature elevate per asciugare i film dai solventi di processo (cosa che non era possibile col solo PVDF) migliorando, quindi, il processo di stampa. Tuttavia, l'ottenimento di

un'elevata frazione di fase polare costituisce soltanto un prerequisito affinché un film di materiale manifesti funzionalità piroelettriche: infatti, è necessario che vi sia anche un alto grado di allineamento di dipolo delle sue fasi cristalline polari, così da raggiungere un livello significativo di polarizzazione spontanea nel film, possibilmente orientata normalmente al substrato di stampa (elettrodo). Questo aspetto appare critico nei processi di stampa che invece tipicamente realizzano materiali policristallini aventi generalmente orientazioni casuali dei domini cristallini. A tale scopo, si sperimenteranno processi di allineamento (poling), anche ricorrendo ad apparati dedicati, compatibili con i processi di stampa allo studio, e/o specifiche formulazioni degli inchiostri, come ad esempio il compounding con nanofiller conduttivi, quali, ad esempio, l'ossido di grafene ridotto (rGO) o i nanotubi di carbonio a singola parete (SWCNT). Ai fini dell'ottimizzazione delle proprietà piroelettriche, potrà, inoltre, essere impiegato il trattamento corona, già largamente usato nell'industria della stampa come pre-trattamento del substrato di stampa per migliorarne la bagnabilità, provandolo sia sul film di inchiostro fluido appena depositato sia sul film stampato essiccato. Il "corona poling" può risultare un metodo particolarmente adatto ai film stampati, essendo contactless e non richiedendo la deposizione di elettrodi metallici sulla superficie. La scarica corona prodotta in aria deposita ioni sulla superficie del film, tali da generare un campo elettrico secondario attraverso il film, capace di allinearne i domini ferroelettrici. La possibilità di applicare il trattamento al film ancora fluido può potenzialmente migliorarne l'efficacia, verificandosi una migliore mobilità, e quindi rotazione, delle molecole nella direzione del campo. La sperimentazione consisterà nel variare l'intensità del campo elettrico, la temperatura e la durata del trattamento, al fine di trovare le condizioni che massimizzino la polarizzazione spontanea evitando di danneggiare il film stampato. Infine, si proverà a migliorare ulteriormente le prestazioni dei dispositivi stampati utilizzando inchiostri carboniosi e/o realizzando opportune geometrie forate per fabbricare l'elettrodo superiore del dispositivo piroelettrico stampato, al fine di migliorare la raccolta di energia in caso di stimolazione fototermica.

LA2.5 e LA2.6: Le competenze del gruppo di ricerca dei co-beneficiari nello studio e nella caratterizzazione di dispositivi piroelettrici, testimoniato da numerose pubblicazioni su riviste internazionali del settore, e la conoscenza delle principali soluzioni tecnologiche presenti nello stato dell'arte garantiscono la fattibilità dello studio richiesto e nella realizzazione del prototipo prevista nel WP2 LA6. Le criticità previste potranno riguardare le piccole quantità di cariche raccolte da dispositivi basati su nanomateriali e la conseguente limitazione dei campi di applicazione.

WP3

Le attività del WP3 puntano a sviluppare materiali per l'AM e a realizzare componenti di interesse per il settore energetico. Nonostante l'enorme sviluppo delle tecnologie additive negli ultimi dieci anni, dovuto sia all'enorme potenzialità di questi processi che all'interesse nella visione di un'industria 4.0, in letteratura sono limitati i dati sui nuovi materiali e su prove sperimentali di componenti realizzati mediante AM.

La realizzazione di scambiatori di calore in un unico pezzo, senza elementi da assemblare, rappresenta una sfida tecnologica. Nel triennio precedente è stato dimostrato come è possibile, con alcune tecnologie additive, realizzare degli scambiatori di tipo compatto, analoghi a quelli a piastre ottenuti mediante saldobrasatura di piastre preforate. Il valore aggiunto della stampa 3D è legato: alla possibilità di personalizzare la dimensione degli scambiatori, in base alle esigenze tecnologiche, e di modificare drasticamente il prodotto finale semplicemente modificando un modello CAD; alla mancanza o alla riduzione della durata, in fase produttiva, delle fasi di assemblaggio del componente; alla potenziale riduzione dei consumi energetici in fase di produzione per alcune tipologie di scambiatori, in particolare quelli saldobrasati o realizzati con processi di "diffusion bonding"; alla potenziale maggiore efficienza di scambio termico; alla possibilità di utilizzare materiali diversi in fase di stampa, che possono essere anche prodotti in materiali con una composizione specifica per il tipo di applicazione. Rimangono però da approfondire alcuni aspetti critici: in uno scambiatore lo scambio termico tra le pareti che dividono i due fluidi di lavoro è funzione, oltre che dei coefficienti di scambio termico, legati alla convezione, della conducibilità termica del materiale e dello spessore delle pareti. Quest'ultimo aspetto è di particolare interesse perché, nei processi additivi, lo spessore minimo realizzabile potrebbe essere dello stesso ordine di grandezza dei difetti generati nella fusione. Le indagini verteranno quindi sullo studio microstrutturale di campioni stampati in diverse leghe metalliche, acciaio inox e lega d'alluminio, con geometrie interne differenti, al fine di individuare un valore critico dello spessore delle pareti stampate (WP3.LA3.1-3.2).

L'attività di ricerca prevede lo sviluppo, a partire dalla composizione studiata nel PTR precedente, di un acciaio ferritico con conducibilità termica superiore rispetto a quella dell'AISI 316, con un minore coefficiente di dilatazione termica e resistente alla corrosione soluzioni fortemente alcaline analoghe a quelle presenti in macchine ad assorbimento. Dopo averne definito la composizione la lega verrà prodotta sia in forma di laminati, partendo da una colata VIM, sia in forma di polvere gas atomizzata per i processi di stampa additiva, in particolare laser a letto di polvere (WP3.LA3.1-3.2).

Un altro aspetto interessante è lo studio sperimentale che consentirà di valutare la possibilità di realizzare gli scambiatori con tecnologie additive in genere non idonee alla stampa di componenti con canali interni, ma che presentano una elevata velocità di stampa. È il caso dell'Electron Beam Melting, EBM, con processo a letto di polvere. Per questa tecnologia è necessario progettare nuovamente lo scambiatore. Questo verrà realizzato in lega di titanio, la quale presenta un elevato rapporto resistenza meccanica/densità e un'elevata resistenza alla corrosione (WP3.LA3.1-3.2).

Nel triennio precedente sono stati stampati degli scambiatori di calore in materiale polimerico. Questi materiali presentano una bassa conducibilità termica (circa 0.2 W/mK) e questo limita il loro utilizzo per la produzione di scambiatori a causa di un limitato scambio

termico globale. I materiali compositi a matrice polimerica però hanno degli interessanti vantaggi tra i quali la resistenza alla corrosione e la bassa densità, rispetto alle leghe metalliche. Tra gli obiettivi quindi, nel presente piano triennale, vi è quello di effettuare delle prove di miscelazione dei materiali polimerici con particelle di materiali ad alta conducibilità termica e di polimerizzazione con processi analoghi a quelli di stampa 3D, in particolare i processi SLA, in ultimo di valutare le proprietà termiche di materiali compositi, anche commerciali, che possono essere usati per la produzione di scambiatori mediante AM. L'obiettivo è di raggiungere una conducibilità almeno 5 volte superiore a quella del polimero di partenza (WP3.LA3.1-3.2).

Le attività sullo sviluppo di una nuova lega metallica per la produzione di scambiatori per macchine ad assorbimento e per caldaie domestiche verranno svolte all'interno delle LA 1 e LA 2 del WP3.

Il miglioramento della produzione e della selezione delle polveri prodotte mediante prototipo plasma termico DC progettato presso il Centro Ricerche ENEA Portici rispetto a quelle ottenute durante lo scorso PTR 2019-2021 Progetto 1.3, si baserà essenzialmente sia sulle variazioni delle condizioni di processo sia sull'utilizzo di processi di purificazione e classificazione. Saranno inoltre utilizzate tali polveri per la formulazione di materiali stampabili per la realizzazione di un componente elettrico. Nel precedente triennio è stata valutata la possibilità di ottenere polveri sferoidali, mentre gli obiettivi attesi per il prossimo triennio PTR 2022-2024 Progetto 1.4 saranno finalizzati a capire la destinazione delle polveri prodotte all'interno del settore energetico. I punti critici saranno sicuramente l'ottenimento di una consistente quantità di polvere sferica omogenea e per tale motivo l'attenzione sarà rivolta a test sperimentali condotti nelle migliori condizioni di processo e test di purificazione e selezione delle polveri prodotte. Dal punto di vista dei filamenti e/o paste un punto critico è la determinazione della formulazione ottimale della miscela di polveri, polimeri ed additivi che conferisca le giuste proprietà di compatibilizzazione e stampabilità. Spesso i dettagli di questo tipo di miscelazioni non sono noti, per cui verranno effettuati numerosi test di miscelazione e caratterizzazione chimico-fisica dei prodotti per il raggiungimento degli obiettivi prefissati (WP3.LA3.3-3.4-3.8-3.9). Nella realizzazione di un impianto ORC per la produzione di energia a partire da calore di scarto o prodotto da fonti di energia rinnovabili, il componente più importante è la turbina, che trasforma, durante l'espansione del fluido, l'energia del fluido in energia meccanica. Nel presente progetto si intende realizzare delle turbine che possono essere utilizzate in impianti con temperature del fluido di lavoro anche inferiori ai 100 °C e con potenze elettriche idonee al settore residenziale (< 10kW). Le turbine vengono in genere realizzate mediante lavorazioni meccaniche quindi con asportazione di truciolo con la generazione di scarti prossimi all'80% in volume. Questi componenti vengono realizzati in pezzi singoli e ogni lavorazione richiede diverse ore di lavorazione. In questo caso applicativo la stampa 3D è sicuramente un processo potenzialmente più conveniente in termini energetici, di costi e di risparmio di materiale. Prendendo in considerazione il piatto di stampa di una stampante EBM, e in particolare la macchina presente in ENEA, questo ha dimensioni stampabili sul piano pari a 200x200 mm. E' possibile quindi stampare su questo piatto contemporaneamente diverse turbine con dimensioni adeguate per impianti di potenza adeguata al settore residenziale. Inoltre sfruttando le potenzialità della tecnologia EBM è possibile stampare ulteriori stampanti in piani successivi fino a completare l'intero volume di stampa (altezza massima di stampa pari a 380 mm). Inoltre con opportune considerazioni, basate sulla distanza tra i diversi componenti, le temperature in gioco e la necessità o meno di supporti è possibile implementare il numero di componenti stampate in un unico processo di stampa ("nesting") (WP3.LA3.5-3.6). La presente attività di ricerca è giustificata da alcune sfide tecnologiche che coinvolgono principalmente i materiali e l'ottimizzazione dei parametri dei processi produttivi. Prima tra tutte la necessità di realizzare il componente con il minor numero di supporti al fine di limitare le lavorazioni meccaniche successive di rimozione e quelle di finitura. Altra sfida è appunto quella di raggiungere la finitura superficiale adeguata partendo dal componente stampato. A seconda del processo di stampa si avranno esigenze diverse in termini di supporti e risulta diverso il livello di finitura superficiale. I componenti stampati con processi di tipo laser (SLM, DMLS) presentano una maggiore finitura superficiale rispetto ai processi a fascio elettronico. Inoltre, e questo vale in pratica per tutte le tecnologie additive, la rugosità di una superficie varia con l'angolo di questa rispetto al piano di stampa, risultando maggiore per angoli di 90° e minore nel caso di superfici parallele. Alcuni processi di stampa però, quali i processi SLA per materiali polimerici, non sono adeguati per la stampa di ampie superfici parallele al piano del piatto di stampa (ortogonali quindi alla direzione di crescita). Nel progetto questi aspetti verranno affrontati al fine di fornire delle indicazioni sulle strategie di stampa per le diverse tecnologie. In ultimo, parlando appunto di turbine che ruotano a velocità elevate, anche qualche decina di migliaia di giri al minuto, oltre all'aspetto della finitura superficiale, è fondamentale l'aspetto dell'equilibratura della turbina. Questo in genere viene fatto come ultima fase mediante l'asportazione di materiale in punti adeguati della turbina. I processi di stampa possono portare a dei componenti con delle anisotropie in funzione dell'orientazione e della posizione del componente nella stampa (WP3.LA3.5-3.6).

Queste considerazioni permettono quindi di valutare la fattibilità e la convenienza dei processi di manifattura additiva per la produzione di turbine per impianti di produzione di energia, quali quelli ORC, rispetto ai processi produttivi tradizionali (WP3.LA3.5-3.6).

Gli elementi costituenti il progetto sono molteplici dato che una pico-centrale consta di numerose componenti di svariata natura ingegneristica, primo tra tutte la girante. Tuttavia, non è questo che al momento limita l'adozione di tali impianti in piccola scala. Come già detto la problematica principale è quella di integrare le informazioni per una rapida quanto efficace valutazione preliminare delle risorse che possono, dunque, essere impiegate puntualmente sul sito stabilito, ma solo quando la resa economica è valorizzata con positività e minima variabilità tecnica. Le conoscenze di base essere integrate nonché semplificate. L'adozione dell'Additive Manufacturing è il principale attore di una fabbricazione flessibile del cuore della turbina. Ha la capacità di fabbricare geometrie complesse senza modifica alcuna della supply chain e con minime variazioni dell'input iniziale quando si abbia specifica contezza della geometria. L'attuazione di procedure dedicate consentirebbe di semplificare questo secondo step quando siano integrate le conoscenze delle altre strutture

ancillari. Attraverso una progettazione metodica (Hubka-Pighini) è possibile determinare le funzioni e sotto-funzioni degli elementi del sistema tecnico con una catena a verifica bidirezionale: dalla girante alla trasmissione dell'energia, dall'uso o dall'accumulo alla girante. La soluzione innovativa è costituita da numerosi interventi sulle parti del sistema attribuendo specificità ad una pico-turbina che, di fatto, è completamente diversa da centrali di taglia più grande. Il progetto avrebbe un impatto economico considerevole dal momento che fornirebbe strumenti operativi per stabilire l'economicità di una installazione, permetterebbe di evitare installazioni non convenienti, installazioni territorialmente errate, proporrebbe installazioni laddove il singolo utente potrebbe ottenere benefici non immaginabili dallo sfruttamento del sito di proprietà. Dal punto di vista della fattibilità territoriale vanno considerati i seguenti dati numerici: in Italia le precipitazioni piovose ammontano a circa 300.000 milioni di metri cubi all'anno. Di queste, allo stato attuale, solo il 20% è sfruttato attualmente nel nostro Paese. Considerando che il 30% di queste risorse è sotterraneo e, quindi, di difficile sfruttamento, rimangono oltre 170.000 milioni di metri cubi all'anno che non sono sfruttati in alcun modo per la produzione di energia (WP3.LA3.10).

Tra le principali milestones del WP3 è possibile quindi riportare: la realizzazione di scambiatori alleggeriti e con spessori di parete sottile (< 1mm), di scambiatori realizzati mediante processo EBM, di scambiatori realizzati nella nuova lega metallica di tipo ferritico sviluppata nel progetto, per un utilizzo in macchine ad assorbimento e caldaie domestiche, di tubi di calore, di turbine per impianti ORC, e di una pico-turbina per impianti idroelettrici fabbricata in AM. Tutti i dimostratori verranno realizzati con tecnologie additive.

WP4

Idee innovative WP4:

Le attività previste nel WP4 sono incentrate sullo sviluppo di una feedstock ceramica destinata alla realizzazione, mediante additive manufacturing (AM), di un componente ceramico operante in ambito energetico. L'applicabilità di tali materiali e tecnologie in ambito energetico verrà sperimentata sulle microturbine a gas per la produzione di energia elettrica distribuita.

Le attività di ricerca del WP4 saranno articolate su tre linee di attività.

La prima LA (LA 4.1) si conclude al primo SAL, e prevede:

- Individuazione dei materiali per lo sviluppo della feedstock (materiale ceramico, additivi, disperdenti, fotoiniziatori...)
- Messa a punto di opportuni cicli di fabbricazione (formatura, e sinterizzazione) basati su tecniche convenzionali (pressatura in stampo)
- Campagna di caratterizzazione del materiale ceramico, ottenuto con metodo convenzionale, al fine di individuarne le proprietà chimico-fisiche e termomeccaniche

La seconda LA (LA 4.2) costituirà la parte saliente del WP, inizierà al tredicesimo mese e si concluderà alla fine del secondo SAL. Prevede:

- Sviluppo di feedstock ceramiche e loro caratterizzazione, ottimizzate per la specifica tecnica di AM low cost individuata
- Messa a punto di opportuni cicli di fabbricazione (stampa 3D, degasaggio e sinterizzazione), basata sulla tecnica AM scelta e sulle caratteristiche della feedstock sviluppata
- Campagna di caratterizzazione del materiale ceramico sviluppato al fine di individuarne le proprietà, anche dipendenti dalla tecnica di formatura utilizzata (AM) e confronto fra le proprietà del materiale ceramico, ottenuto con entrambi i metodi (convenzionale e AM)
- Realizzazione di un componente ceramico dimostrativo, ottenuto dalla stampa 3D della feedstock sviluppata, mediante l'utilizzo della tecnica di AM individuata, a partire dal disegno CAD

La terza LA (LA 4.3), di competenza dell'Università di Bologna, inizierà al tredicesimo mese e si concluderà alla fine del secondo SAL.

Prevede:

- Produzione del modello CAD di una girante a partire dal reverse engineering della girante metallica contenuta all'interno della MTG commerciale acquisita e considerando le proprietà del materiale ceramico caratterizzato nelle LA precedenti
- Sviluppo di un modello di simulazione e valutazione dell'incremento di efficienza ottenibile utilizzando i materiali ceramici e verifiche sperimentali delle principali condizioni di funzionamento su allestimento di prova non ottimizzato
- Realizzazione di un progetto di banco prova per future verifiche sperimentali dei risultati.

Principali criticità

Le principali criticità riscontrabili nella LA 4.1 e 4.2 sono legate alla possibilità di ottenere provini con proprietà non rispondenti alle aspettative e conseguentemente al fatto che il materiale messo a punto non abbia i requisiti meccanici e chimico-fisici richiesti. Il superamento di queste eventuali criticità potrà avvenire mediante la modifica e ottimizzazione dei parametri del processo di fabbricazione.

Un'ulteriore criticità consiste nella difficoltà ad ottenere uno slurry con un contenuto solido adeguato e compatibile con la viscosità ottimale per la stampa, con il rischio di provini con elevate problematiche in fase di sinterizzazione. Una possibile soluzione per il superamento di questa eventuale criticità consiste nel trattamento termico della polvere ceramica per abbassarne l'area superficiale e incrementare il contenuto solido all'interno dello slurry, o nella scelta di una polvere ceramica con area superficiale minore rispetto a quella testata.

Una criticità della LA 4.3 riguarda la possibilità che il materiale ceramico, utilizzato per la realizzazione del componente della MTG, abbia

una resistenza meccanica non sufficiente a sopportare le condizioni operative della MTG. Una possibile soluzione consiste nella realizzazione di un modello di girante tale da simulare anche condizioni operative diverse, ad esempio velocità di rotazione ridotte, in modo da poter comunemente valutare l'impatto della diversa temperatura di esercizio.

Tutte le criticità descritte appaiono quindi superabili grazie al know how pregresso.

Principali milestones WP4:

- Individuazione dei materiali per lo sviluppo della feedstock (materiale ceramico, additivi, disperdenti, fotoiniziatori...)
- Messa a punto di opportuni cicli di fabbricazione (formatura e sinterizzazione) basati su tecniche convenzionali (pressatura in stampo)
- caratterizzazione del materiale ceramico, ottenuto con metodo convenzionale, al fine di individuarne le proprietà
- Sviluppo di una feedstock costituita da un opportuno materiale ceramico avanzato, ottimizzata per una specifica tecnica AM;
- Messa a punto del ciclo di fabbricazione (formatura mediante stampa 3D, degasaggio e sinterizzazione) con la determinazione dei parametri caratteristici di processo;
- Caratterizzazione del materiale stampato, e confronto con le caratteristiche dei materiali ottenuti con metodi convenzionali;
- Realizzazione di un componente dimostratore utilizzabile in ambito energetico (MTG), per la verifica di stampabilità della feedstock mediante una specifica tecnica AM
- Simulazione dell'incremento di rendimento ottenibile utilizzando i materiali ceramici
- Progettazione di un banco prova finalizzato alla futura verifica sperimentale dei componenti ceramici realizzati tramite AM

WP5

Elettrocatalizzatori

I materiali in fibra, specie se su scala nanometrica, sono caratterizzati da morfologia e struttura ingegnerizzabili, ampia superficie specifica e forme interconnesse, caratteristiche tutte altamente correlate all'attività elettrocatalitica. L'elevata attività del catalizzatore durante una reazione catalitica si basa sull'aumento dell'attività delle fibre stesse in quanto materiale catalitico o sulla maggiore esposizione dei siti attivi. L'attività della matrice di fibre può essere indotta dal drogaggio di eteroatomi o dall'introduzione di componenti attivi (singoli atomi, metalli e loro composti), mentre la costruzione di strutture mesoporose 3D aumenta la superficie specifica del materiale, che quindi permette di esporre un numero maggiore di siti attivi. Sulla base di queste considerazioni, si intende intraprendere attività che portino all'ottenimento di elettrocatalizzatori, possibilmente multifunzionali, con caratteristiche funzionali almeno paragonabili a quanto riportato in letteratura, che peraltro è ancora allo stato di indagine esplorativa. A tale scopo si userà la tecnica dell'Electrospinning per ottenere nanofibre polimeriche, caricate e non con materiali elettroattivi, resi tali anche attraverso trattamenti post-preparazione. La tecnica proposta è sicuramente una tecnica semplice, poco energivora, facilmente scalabile ed usata diffusamente nel settore della filtrazione. La preparazione di elettrocatalizzatori basati su nanofibre si baserà sull'individuazione di polimeri e loro blend idonei alla elettrofilatura, usati in forma pura o caricati con altri composti, per esempio a base di metalli di transizione, non preziosi, economici e largamente disponibili (LA 5.1). Si metteranno anche a punto trattamenti post-filatura per potenziare/massimizzare l'attività elettrocatalitica dei materiali preparati, anche in vista di una loro multifunzionalità, e se ne testeranno le proprietà (LA5.2). In questo modo, saranno prodotti materiali che potranno essere usati come elettrocatalizzatori per più reazioni, tipicamente sia per l'OER che per l'ORR, proponendosi per l'uso in sistemi di conversione e immagazzinamento di energia.

Lo sviluppo e ottimizzazione dell'attività elettrocatalitica di questi nuovi materiali saranno testati mediante tecniche elettrochimiche, basate ad esempio sull'utilizzo di un elettrodo a disco rotante, tecniche spettroelettrochimiche, come la spettroscopia Raman e tecniche microscopiche come la microscopia a forza atomica (AFM), al fine di indagare in dettaglio e comparare le proprietà catalitiche di materiali aventi differenti fasi e morfologie (LA 5.5).

Catalizzatori magnetici

La generazione distribuita di idrogeno, preferenzialmente da fonte rinnovabile mediante materia prima proveniente da biomassa è obiettivo a medio termine della presente proposta. Affinché tale obiettivo venga raggiunto è necessario innanzitutto ottimizzare i catalizzatori magnetici nelle loro proprietà di dissipazione di energia per poter raggiungere gli 800°C necessari al processo di steam reforming e successivamente valutare l'attività catalitica e la stabilità dei materiali sviluppati nelle condizioni di reforming in presenza di anidride carbonica. Tali obiettivi saranno perseguiti ottimizzando la composizione chimica dei materiali (LA5.3) e studiando l'influenza delle proprietà morfologiche e strutturali del catalizzatore supportato sulla conversione di energia del campo magnetico in energia termica e sull'attività catalitica (LA5.4 e LA 5.6).

2.7 Impatto sul sistema energetico e benefici attesi

a) Impatto e benefici sul sistema energetico

WP1

Si ritiene che i risultati attesi dallo sviluppo ed applicazione di materiali termoelettrici potranno avere ricadute su differenti aspetti, di interesse per il sistema elettrico. Primo fra tutti la possibilità di valorizzazione dei rilasci di calore a temperature medio basse nei processi energivori caratteristici di comparti produttivi, quali l'industria casearia, cartaria, tessile ecc., ridurrà la domanda di fonti fossili, con un benefico impatto sia sul piano economico sia quello ambientale, contribuendo al perseguimento delle politiche zero-CO₂.

Particolarmente interessante è la possibilità offerta dall'applicazione in ambito domestico. Infatti, viene stimato che un potenziale risparmio energetico del 3-5% potrebbe essere raggiunto dagli edifici intelligenti rispetto agli edifici convenzionali, attraverso il controllo ottimale dei principali componenti dell'edificio come il riscaldamento, la ventilazione, l'aria condizionata e i sistemi di illuminazione.

Pertanto, una efficiente gestione energetica degli edifici determinerebbe, come detto, un significativo risparmio energetico su una voce di fabbisogno energetico, ovvero il consumo finale energetico per uso domestico, che è la voce di gran lunga più elevata tra tutti i consumi finali in Italia. Ciò avrebbe quindi un impatto significativo sul sistema elettrico nazionale, con indubbie positive ricadute da un punto di vista ambientale consistenti in minori emissioni nocive in atmosfera e minore carbon footprint.

WP2

Lo sviluppo sostenibile della società attuale dipende in larga parte dalla possibilità di accedere a fonti di energia elettrica i cui processi di produzione, distribuzione, immagazzinamento, conversione e utilizzazione abbiano il minore impatto ambientale possibile. Da questo punto di vista, è evidente che riutilizzare l'energia sprecata e aumentare la quota di energie rinnovabili nei consumi finali di energia costituiscono obiettivi fondamentali in questo periodo di emergenza climatica. Uno dei metodi più interessanti per gestire l'energia in maniera responsabile è recuperarla mediante la raccolta di calore disperso e la sua conversione diretta in energia elettrica. Per comprendere l'impatto di questa particolare raccolta di energia, basti pensare che più del 50% dell'energia generata negli Stati Uniti viene persa ogni anno tramite calore non recuperato (<https://flowcharts.inl.gov/>). In particolare, la raccolta di energia piroelettrica potrebbe essere un metodo conveniente per trarre vantaggio, almeno in parte, dell'enorme quantità di energia sprecata sotto forma di flussi termici, convertendo direttamente le fluttuazioni della temperatura in energia elettrica. I dispositivi piroelettrici possono raccogliere energia dalle variazioni di temperatura che possono essere di origine naturale, come i cambiamenti nella temperatura ambientale, o artificiale, per esempio dovute a flussi di gas di scarico o a processi industriali. Tra le proposte di recupero energetico è tra le più recenti e innovative e si prevedono integrazioni in micro- e nano-dispositivi richiedenti potenze molto basse (nano- micro-watt), sempre più richiesti. L'ambito di applicazione di questa tecnologia appare estremamente ampio e diversificato. Tuttavia, un reale sfruttamento della tecnologia dipende dalla sua dimostrazione in ambiente rilevante e dalla presenza di un mercato che si deve ancora sviluppare. Sulla base di queste premesse risulta, allo stato, prematuro esemplificare casi applicativi utili alla stima dei benefici sul sistema energetico. Le prospettive, però, appaiono interessanti. Infatti, le particolari caratteristiche fisiche dei dispositivi piroelettrici, li rendono potenzialmente realizzabili attraverso i convenzionali processi di stampa che, per propria natura, si prestano alla deposizione di strati di materiali in forma di film sottile, senza necessità di ulteriori processi sottrattivi per definire le strutture attive. Essendo le prestazioni dei generatori piroelettrici legate all'area dei dispositivi e non al loro spessore, ed essendo il loro funzionamento possibile anche in assenza di sistemi dissipatori di calore, tali dispositivi vanno a costituire una speciale categoria di generatori agili e compatti. Inoltre, producendo la potenza elettrica richiesta in prossimità dell'utilizzatore, potenzialmente eliminano o riducono la necessità di complesse reti di distribuzione e possono, quindi, contribuire a ridurre le dissipazioni legate alla distribuzione e alla conversione dell'energia elettrica. Le caratteristiche tipiche dei processi di stampa potrebbero comportare notevoli vantaggi in termini di versatilità (geometrie arbitrarie, larghe aree), economicità e potenziale rapida scalabilità industriale, se applicati alla manifattura di generatori piroelettrici. Infatti, la possibilità di realizzare attraverso la stampa nano-microgeneratori piroelettrici elementari a basso costo può promuoverne la diffusione in ogni ambiente (domestico, lavorativo, industriale) ove siano presenti fluttuazioni di temperatura, generando, così, una minima sebbene non trascurabile quantità di energia, sostenibile ed ecologica, utile laddove non esistano le condizioni per introdurre altri tipi di fonte o non sia possibile trasportare l'energia in quell'ambiente. L'opportunità di fabbricare microgeneratori a basso costo mediante stampa può inoltre facilitare una pervasiva diffusione di dispositivi per il recupero di cascami termici in diversi ambiti, sia industriali sia civili e domestici, provvedendo da un lato al contenimento dei consumi, con una minore richiesta di energia dalla rete che invece potrebbe venire generata localmente, e dall'altro alla creazione di un nuovo mercato tecnologico di dispositivi utilizzatori di energia che altrimenti sarebbero difficili da installare e gestire.

I risultati tecnico-scientifici attesi dallo sviluppo e applicazione dei dispositivi piroelettrici potranno fornire un contributo positivo al sistema elettrico nazionale, in particolare dal punto di vista ambientale. Nello specifico, la realizzazione dei componenti ceramici da integrare nel dimostratore mediante tecniche di Additive Manufacturing, come la DLP, consentirà un risparmio economico legato ad una maggiore efficienza del processo produttivo, come conseguenza della riduzione dei consumi energetici e dei relativi costi di fabbricazione. Le tecnologie di AM offrono numerosi vantaggi con ripercussioni positive sul sistema elettrico, tra cui la riduzione delle fasi di lavorazione successiva, l'abbattimento dei consumi energetici e la possibilità di realizzare componenti anche a geometria complessa. Dal punto di vista ambientale, inoltre, un uso più sostenibile delle risorse energetiche e delle materie prime, avrà il beneficio di una riduzione delle emissioni, come previsto dalla transizione verde richiesta dal green deal europeo.

Inoltre, la tipologia di dispositivi PENG realizzata, seppur non in grado di garantire tutta l'energia necessaria al funzionamento di un

dispositivo elettronico, sarà però in grado di estenderne l'autonomia, e di conseguenza la loro vita utile.

WP3

E' previsto che nei prossimi anni le tecnologie additive possano avere sempre maggiore impatto nella produzione di oggetti, anche su larga scala, svincolandosi dalla nicchia della prototipazione rapida. E' previsto infatti un aumento del mercato dell'AM entro il 2025 di tre volte rispetto a quello del 2017. I vantaggi di questo tipo di processi produttivi, che possono avere ricadute dirette nel settore energetico e di interesse per il sistema elettrico, risiedono infatti in una ottimizzazione della catena produttiva, grazie all'utilizzo di sistemi digitali e di automazione, riduzione delle fasi di post-trattamento dei componenti e delle fasi di assemblaggio, riduzione del consumo dei materiali (nel caso delle turbine si ottengono infatti sfridi per circa l'80% del materiale di partenza), riduzione dei consumi energetici e delle emissioni, miglioramento dell'efficienza di processi grazie all'utilizzo di componenti precedentemente ottimizzati mediante simulazioni numeriche e con geometrie complesse, possibilità di utilizzare materiali non facilmente lavorabili con le lavorazioni tradizionali, quali le leghe di titanio, implementazione delle fasi di manutenzione, riparazione e revisione.

Quanto riportato sopra potrebbe portare anche alla riduzione dei costi di produzione. Inoltre è possibile citare anche la maggiore flessibilità del processo produttivo in termini di richiesta energetica. Questo infatti si integra bene con impianti di produzione di energia da fonti rinnovabili con conseguente miglioramento della gestione delle reti elettriche.

Tra i principali limiti della manifattura additiva, da una parte è possibile citare la velocità di stampa e dall'altra la presenza in commercio attualmente di un numero limitato di materiali. Questo limita le potenzialità di questi processi. All'interno del progetto verranno quindi sviluppati nuovi materiali per la realizzazione di scambiatori di calore, che trovano applicazione nel campo dei sistemi di condizionamento degli ambienti, basati sull'uso di macchine ad assorbimento con cicli acqua ammoniacale, e nelle caldaie domestiche. Inoltre verranno realizzate turbine per impianti ORC per il settore domestico e residenziale. L'impatto per il sistema elettrico risiede nella possibilità di accoppiare sia le macchine ad assorbimento che gli impianti ORC con fonti di energia rinnovabile (biomasse, collettori solari, geotermico), portando ad un incremento dell'energia prodotta con queste fonti e a una riduzione delle emissioni, da un lato, e dall'altro ad una riduzione dei consumi energetici. Inoltre la possibilità di realizzare impianti personalizzati di produzione di energia, a seconda delle richieste energetiche e delle condizioni al contorno, potrebbe portare a una maggiore diffusione impianti quali quelli ORC di piccola taglia, al momento relegati ad attività di ricerca sperimentale (WP3.LA3.5-3.6).

Le applicazioni, mediante utilizzo della stampa 3D che impiega polimeri, metalli e ceramici, richiedono polveri con caratteristiche dimensionali e chimico-fisiche di livello elevato per garantire alte prestazioni nella realizzazione dei manufatti. Analogamente nella chimica di processo sono utilizzati catalizzatori, reattori, sistemi elettrochimici e/o di stoccaggio energetico che richiedono materiali funzionali attivi o di supporto, distribuiti in geometrie e forme strutturate e funzionali. Le polveri prodotte tramite plasma possiedono le caratteristiche idonee a rispondere ai requisiti dei processi di stampa. Inoltre, in considerazione dell'eventuale utilizzo di precursori e prodotti provenienti anche da fonti povere e/o di riciclo, la tecnica potrà contribuire ad una migliore sostenibilità ambientale dei processi produttivi impiegati, in accordo con i principi base dell'economia circolare e dello sviluppo sostenibile (WP3.LA3.3-3.4).

In tale ambito si collocano le attività previste dal Centro Ricerche ENEA Portici Laboratorio SSPT-PROMAS-NANO ove la fabbricazione di un componente elettrico prodotto per stampa FDM da filamenti ad alto carico di particelle sinterizzate porterà un contributo positivo al settore energetico. Come detto, non sono presenti esempi di elettrodi prodotti per Metal Material Extrusion (MMEX), ovvero stampa FDM da filamenti ad alto carico di filler e successiva sinterizzazione. Poiché la tecnica utilizza apparecchiature di stampa e processamento convenzionali, la possibilità di disporre di un sistema di produzione largamente accessibile agli utenti, fornisce potenzialmente un rilevante vantaggio economico rispetto all'impiego di tecniche più costose come quelle di potenza (SLM/SLS) (WP3.LA3.3-3.4-3.8-3.9). Il conseguimento dei risultati del progetto permetterebbe di dare un impulso importante alla transizione verso lo sviluppo sostenibile dell'energia idroelettrica. La rapida crescita della domanda dei consumi energetici nell'ultimo quarto di secolo hanno portato a un accresciuto degrado ambientale causato dall'accentramento in politiche energetiche storiche denominate "hard paths" da A. Lovins (combustibili fossili, fissione nucleare ma anche idroelettrico di larga taglia). Di contrasto una politica "soft paths" ove sistemi decentralizzati di piccola e piccolissima taglia avrebbero connotati di flessibilità e sostenibilità permettendo l'accesso all'energia attraverso uno schema di produzione localizzata nelle aree di effettivo consumo. I risultati del progetto permetterebbero un minor impatto ambientale nell'ottica di trasformazione tecnologica e istituzionale impiegando una fonte rinnovabile in grado di rispondere just-in-time alla richiesta locale. L'utilizzabilità di risorse locali quali i rivi, i canali di irrigazione, piccoli torrenti, costituisce uno degli ultimi beni territoriali nazionali per la generazione dell'energia su cui il sistema energetico può e deve puntare, pena la sempre più marcata dipendenza da altri sistemi energetici spesso e maggiormente di tipo "hard paths" (WP3.LA3.10).

WP4

Come precedentemente discusso, i benefici attesi del WP4 sul sistema energetico sono principalmente legati alla possibilità di utilizzare i materiali ceramici in questo settore, sfruttando le proprietà meccaniche ad elevate temperature di esercizio, che potrebbero così influenzare la conversione energetica. In particolare, l'utilizzo dei materiali ceramici nelle MTG consentirebbe di lavorare a temperature più elevate (in ingresso alla turbina) e pertanto di aumentare l'efficienza (fino al 42% per una TIT di 1350 °C) [1] rispetto agli impianti attualmente presenti sul mercato (caratterizzati da efficienze del 20-30%, come già detto in precedenza). L'incremento di efficienza delle turbine comporterebbe un immediato beneficio sul sistema energetico, perché consentirebbe a parità di energia prodotta una

significativa riduzione dei consumi di combustibile. Questo aspetto è cruciale, anche nel caso di utilizzo di gas naturale come combustibile, per abbattere i costi di produzione dell'energia e le emissioni di CO₂.

Considerando i dati reperibili nella Relazione annuale sulla cogenerazione in Italia-Anno produzione 2018 - MISE 2020, il numero di impianti per cogenerazione distribuita funzionanti con MTG installati nel 2018 sono circa 30. Il consumo annuo di energia primaria per questa categoria di impianti è di 112 GWh, corrispondenti a 3,73 GWh per singolo impianto.

Tenendo conto che le MTG installate sono alimentate esclusivamente a metano e che il potere calorifico di 1 m³ di metano è pari a 10,69 kWh, cioè 1MWh corrisponde a circa 94 m³, si deduce che il consumo di metano per impianto con MTG convenzionali in metallo è di circa 350-500 m³. Un innalzamento della TIT da 900°C a 1100°C, possibile tramite l'impiego di materiali ceramici, incrementa l'efficienza elettrica della MTG dal 29% al 34%, considerando un tipico rapporto di compressione di 4,5 [2]. Il risparmio di carburante, a parità di energia prodotta, sarebbe pertanto pari a circa il 15%, corrispondente a circa 53.000 m³ di minor consumo per singolo impianto installato. Considerando, infine, che la combustione di 1 m³ di CH₄ produce 1,8 kg di CO₂, l'utilizzo di materiali ceramici negli impianti con MTG porterebbe una riduzione delle emissioni di CO₂ di 95 t/anno per impianto. Moltiplicando tale valore per il numero di impianti MTG installati nel 2018 (30 impianti), si otterrebbe una riduzione di 2.850 t/anno di CO₂ immesse in atmosfera.

In un'ottica di sviluppi futuri, l'alimentazione delle MTG potrebbe essere effettuata mediante combustibili sostenibili al posto del metano (ad esempio idrogeno verde). Anche in questo caso, l'utilizzo dei materiali ceramici porterebbe ad un incremento del rendimento dell'impianto che avrebbe come conseguenza un risparmio di combustibile.

Inoltre, come accennato in precedenza, un ulteriore vantaggio derivante dall'uso di tecniche di AM, per la formatura di componenti di MTG in ceramico, consiste nella possibilità di limitare le lavorazioni meccaniche post sinterizzazione, e quindi il consumo energetico correlato a tali lavorazioni, e di minimizzare l'utilizzo di materie prime, evitando sprechi ed incrementando quindi la sostenibilità ambientale del processo produttivo.

Riferimenti

[1] McDonald C.F., C. Rodgers C. "Small recuperated ceramic microturbine demonstrator concept", Applied Thermal Engineering 28 (2008)

[2] Carrara S., "Small scale biomass power generation", PhD Thesys in Energy and Environmental Technology, 2010

WP5

Elettrocatalizzatori

Lo sviluppo di metodi sostenibili e privi di risorse fossili per la produzione di carburanti e sostanze chimiche potrebbe svolgere un ruolo importante nella riduzione delle emissioni di anidride carbonica. Uno degli obiettivi futuri è quello di sviluppare processi di conversione elettrochimica che, in combinazione con i sistemi di produzione/accumulo di energia rinnovabile, siano in grado di convertire le molecole presenti nell'atmosfera (acqua, anidride carbonica e azoto) in prodotti a più alto valore (idrogeno, idrocarburi e ammoniaca). Gli elettrocatalizzatori giocano un ruolo fondamentale in queste tecnologie di conversione energetica perché aumentano la velocità, l'efficienza e la selettività delle trasformazioni chimiche coinvolte. Gli attuali elettrocatalizzatori sono costosi, così come lo è il processo produttivo dei componenti dei sistemi di conversione. La grande sfida è quella di sviluppare elettrocatalizzatori stabili e sostenibili, con le migliori prestazioni possibili, necessarie per consentire una penetrazione diffusa delle tecnologie energetiche pulite.

Catalizzatori magnetici

L'intensificazione dei processi produttivi che, nel caso dei chimici industriali al 90% sono costituiti da reazioni catalizzate, è fondamentale per pervenire ad una riduzione dei costi energetici. Tra gli aspetti chiave, il problema dello scambio termico radiale è onnipresente. Il classico reattore a letto fisso lascia pochi margini di miglioramento. Lo sviluppo di reattori alimentati mediante induzione elettromagnetica e dei materiali catalitici adeguati alla trasformazione di energia elettrica in calore è una risposta adeguata alla necessità di riduzione dei costi di processo nonché all'esigenza di accumulo di energia, in particolare quella generata da fonti aleatorie come le rinnovabili. Infine, la catalisi magnetica potrebbe fornire una via praticabile verso l'elettificazione e l'intensificazione dei processi produttivi.

b) Benefici per gli utenti

WP1

Si ritiene che nel medio termine la disponibilità di sistemi di conversione di calore a bassa temperatura con efficienze tra il 10 e il 15% combinato con la riduzione dei costi di produzione e potrà promuovere l'uso pervasivo dei dispositivi di conversione termoelettrica per l'autoproduzione di energia, sul modello del fotovoltaico domestico, valorizzando il calore a bassa temperatura disponibile nei contesti industriali, civili e domestici.

Su una scala di tempi più brevi, il contributo derivante dalla disponibilità di sistemi di microgenerazione elettrica a supporto delle reti di sensori/attuatori favorirà lo sviluppo di sistemi di monitoraggio degli ambienti domestici (smart homes, smart buildings), riducendo gli sprechi di potenza elettrica (fino al 35% nel caso di sistemi di controllo accurato del funzionamento dell'impianto riscaldamento, ventilazione e dell'aria) e i costi ad essi associati con un beneficio indiretto in termini di salvaguardia dell'ambiente (tramite l'eliminazione dei problemi legati alla difficile e costosa gestione delle batterie a fine vita alla base del funzionamento della rete di sensori). Infine, si

ritiene che potrà avere impatti positivi sullo sviluppo di dispositivi indossabili/impiantabili anche per il monitoraggio continuo di biomarcatori chimici da biofluidi che indicano lo stato di salute e consentono una precoce diagnosi.

WP2

Dal punto di vista dei sistemi di generazione di potenza elettrica, la potenziale industrializzazione dei risultati potrebbe comportare una minore richiesta di energia da parte di carichi elettrici costituiti da piccoli ma numerosi e ormai onnipresenti dispositivi elettronici, traducendosi in un minore impatto ambientale e un minore fabbisogno energetico dell'intero sistema elettrico.

Dal punto di vista dell'utente finale, ci potranno essere minori costi in bolletta, a causa del minor prelievo dalla rete, ma anche minori costi impiantistici derivanti dall'autosufficienza o dalla minore dipendenza dalla rete elettrica dei dispositivi in questione, poiché essi saranno alimentati da generatori piroelettrici. Tali dispositivi tenderanno a divenire in maniera sempre più preponderante energeticamente autosufficienti.

Dal punto di vista dell'efficienza energetica, il mancato ricorso a sistemi di conversione dell'energia proveniente dalla rete, riduce le dissipazioni introdotte dalla presenza di circuiti d'interfaccia e convertitori di potenza, che per propria natura sono caratterizzati da efficienze limitate.

Infine, riguardo l'impatto ambientale, la conversione diretta dei flussi di calore in energia elettrica, aumenta la sostenibilità di processi industriali, e trae beneficio da altri fenomeni termici di natura antropica che inevitabilmente dissipano calore. La possibilità di effettuare tale conversione energetica potrebbe ridurre la necessità di sistemi di accumulo, spesso impiegati per conseguire l'autosufficienza dei carichi alimentati, sistemi che sono, per contro, bisognosi di manutenzione, altamente impattanti sull'ambiente, ingombranti, poco affidabili e costosi.

In generale, i sistemi di ricarica di tipo piroelettrico, recuperando energia dalle variazioni di calore (ad esempio di processi industriali) possono essere utilizzati per estendere la vita utile di sensori low power wireless autoalimentati (es. sensori leave and forget) con conseguenti benefici in termini di costi di manutenzione. Inoltre, un'applicazione su scala industriale delle tecnologie di AM, potrà avere delle ricadute vantaggiose in termini economici anche per gli utenti del sistema elettrico. I benefici potranno essere valutati in una prospettiva a medio-lungo termine soprattutto in relazione alla riduzione dei consumi energetici del processo produttivo.

Sulla base delle nostre conoscenze, risulta davvero arduo fare una previsione dei benefici economico-finanziari, poiché non è ancora chiara l'ampiezza del panorama in cui le soluzioni basate su principi di conversione piroelettrica s'inquadrerebbero. Ciononostante, se ci si limita a considerare che i generatori piroelettrici potrebbero in parte sostituire le batterie di piccoli dispositivi elettronici e/o i circuiti di conversione necessari a ricaricarle, lo scenario assume dimensioni economiche ragguardevoli

(<https://www.iottechexpo.com/2018/11/iot/overcoming.iots.battery.barrier.with.self.powered.sensors/>). Infatti, nonostante nel 2012, IBM avesse previsto 1 trilione di dispositivi elettronici connessi entro il 2015, il mondo non si è avvicinato a quel numero nemmeno lontanamente e neppure sembra soddisfare la successiva e meno rosea previsione di 25 miliardi di nodi IoT stimata per il 2025. Uno dei principali motivi per i quali l'enorme potenziale dell'IoT è stato sfruttato solo minimamente è che tutti quei dispositivi collegati richiedono batterie, e questo non è un problema da poco. Se, infatti, si raggiungesse la suddetta cifra di 1 trilione di dispositivi, è stato previsto che occorrerebbe sostituire o ricaricare 273,972,603 batterie al giorno, con l'impatto economico e ambientale che ognuno può immaginare. Per questo motivo converrebbe produrre energia elettrica localmente ove possibile anche se in piccole quantità.

WP3

I benefici ottenibili dall'utilizzo delle tecnologie additive nei processi produttivi devono essere valutati nel medio-lungo termine. Sarà inizialmente complesso valutare i benefici diretti per gli utenti finali, vista la diffusione recente di queste tecnologie ed essendo gli elementi a loro correlabili che determinano il costo dell'energia elettrica nella bolletta difficilmente misurabili. Diverse istituzioni internazionali concordano però nel ritenere che l'impatto di queste tecnologie nel mondo produttivo sarà estremamente positivo, in particolare in termini di consumi energetici e di ottimizzazione dei processi produttivi. Tra i documenti internazionali a supporto ci sono infatti il Quadriennial Technology Review del DOE e l'AM Roadmap del Department of Defense degli Stati Uniti. Secondo quest'ultimo, l'AM porterà a un risparmio dell'energia spesa nei processi produttivi a un'ottimizzazione della catena del valore con conseguenti benefici in termini anche ambientali, in particolare nella fase produttiva e nel trasporto, considerando una minore richiesta di stoccaggio dei materiali e dei prodotti, anche tramite produzioni localizzate vicine al consumatore e al trasporto di componenti alleggerite. Questo scenario non può prescindere dallo sviluppo di nuovi materiali per l'AM per applicazioni specifiche e all'ottimizzazione dei parametri di processo che richiedono un enorme sforzo di ricerca e sviluppo. Questo sforzo verrà ripagato in futuro anche con una riduzione del costo dei prodotti finali attraverso un minor costo energetico e un minor consumo di risorse materiali, in uno scenario di sostenibilità dei processi produttivi.

Il singolo utente del sistema nazionale troverebbe un beneficio indiscusso nello sfruttamento locale di un corso d'acqua, un piccolo bacino, anche stagionale che si trova a portata di impianto. Si va dalla fonte di energia di complemento alla generazione con re-immissione. Nel caso di abitazioni, fattorie, alberghi, costituiscono un'alternativa vantaggiosa alle lunghe linee di alimentazione specie in un contesto in cui l'incremento della richiesta energetica negli ultimi decenni, come pure un aumento stagionale, può essere risolto con un approvvigionamento locale. Il progetto predilige il minimo impatto ambientale rendendo l'installazione ma ancor di più la manutenzione una possibilità con quasi nullo impatto ambientale. I risultati del progetto permetterebbero di avere gli strumenti per: stimare

adeguatamente l'approvvigionamento, collegarlo alle possibilità impiantistiche, rendere possibile una esatta geometria da realizzare con il Selective Laser Melting in una piena funzionalità senza dispendiose adozioni di tecnologie secondarie. La piena flessibilità delle tecniche di progettazione così integrate renderà semplice lo sviluppo di preventivazioni e, di conseguenza, la scelta combinata di installazioni e siti senza la spesa di consulenze che annullerebbero le possibilità di ritorno economico per sistemi così piccoli.

Le attività svolte dal Centro Ricerche ENEA Portici Laboratorio SSPT-PROMAS-NANO prevedono la realizzazione di un componente elettrochimico per applicazioni in campo energetico, quali la produzione di idrogeno dall'acqua, utilizzando tecniche di stampa 3D. Lo sviluppo di materiali/elettrodi di nuova generazione per l'elettrochimica per applicazioni di conversione e immagazzinamento dell'energia rappresenta una delle possibili strade da percorrere per l'utilizzo ridotto di combustibili fossili e la loro sostituzione con fonti di energia rinnovabile. Inoltre, l'utilizzo di tecniche AM per la realizzazione di tali obiettivi, consente la possibilità di produrre componenti customizzati "on demand", con una associata riduzione dei costi di produzione degli elementi e delle scorte di magazzino. L'impiego di tecniche di stampa "povere" consente l'accesso a queste produzioni ad una maggiore platea di produttori ed utenti finali.

Tra gli obiettivi del progetto è previsto lo sviluppo di dimostratori con applicazioni nel settore sia industriale che domestico e residenziale. In termini di costi dei servizi offerti, di consumi domestici e di possibilità di diventare attori nel sistema energetico è attesa quindi una ricaduta sia indiretta che diretta sull'utente finale.

WP4

I benefici attesi del WP4 per gli utenti del sistema elettrico nazionale sul sistema energetico sono principalmente legati all'incremento di efficienza dei sistemi di produzione distribuita, dovuti alla possibilità di utilizzare materiali ceramici all'interno di impianti MTG.

L'incremento atteso del 5%, legato all'innalzamento della TIT da 900°C a 1100°C, rapportato al valore di riferimento a 900 °C (29 %), risulta essere uguale ad un incremento relativo del 17% a parità di consumo di energia primaria.

In base ai dati riportati nella Relazione annuale sulla cogenerazione in Italia-Anno produzione 2018, l'energia elettrica prodotta da un impianto MTG convenzionale in metallo, è pari a circa 1 GWh/anno. L'utilizzo di materiali ceramici comporterebbe quindi un incremento di energia elettrica prodotta dal singolo impianto di 0,17 GWh/anno.

Considerando un costo dell'energia elettrica di 0,53 €/kWh (dati ARERA primo trimestre 2023 . <https://www.arera.it/it/dati/eeep35.htm>), si avrebbe un guadagno pari a 90.100 €/anno. Moltiplicando per il numero di impianti MTG attualmente presenti in Italia (30 impianti) si otterrebbe un guadagno complessivo derivante dall'adozione di materiali ceramici nella MTG di circa 2.700.000 €/anno.

In base ad un consumo di energia elettrica per utenza domestica italiana, stimato pari a 2700 kWh/anno [1], il surplus prodotto per impianto corrisponde a soddisfare il fabbisogno energetico di circa 63 utenze. Considerando il numero totale di impianti MTG presenti in Italia nel 2018, cioè 30, l'utilizzo di materiali ceramici comporterebbe un incremento di energia elettrica tale da coprire il fabbisogno di 1.890 utenze aggiuntive.

WP5

In termini generali, gli elettrocatalizzatori sviluppati nel progetto possono potenzialmente portare a risparmi di costi, di materiali e di sostanze inquinanti, recando così importanti benefici nelle reazioni che avvengono in alcune tipologie di batterie e di celle a combustibile.

A medio termine, l'industria dei processi chimici svolgerà un ruolo fondamentale nell'affrontare le grandi sfide sociali legate alla sostenibilità. La necessaria transizione del settore chimico per affrontare tali sfide includerà, tra l'altro, la decarbonizzazione e l'uso di energie rinnovabili. L'intensificazione dei processi mediante l'applicazione della catalisi magnetica rappresenta un elemento critico di questa transizione.

c) Previsione delle ricadute applicative

WP1

Le attività progettuali proposte nel WP1 concorrono allo sviluppo ed alla promozione di una ampia varietà di materiali termoelettrici, quali gli inorganici trasparenti, il silicio e gli organici di tipo p ed n, rispondenti ai criteri di sostenibilità ambientale economicità e scalabilità tramite tecniche di produzione industrialmente consolidate ed economiche. Si ritiene che i risultati potranno aprire nuove opportunità di sviluppo per i dispositivi termoelettrici sia per il recupero di calore tramite l'uso di finestre intelligenti che per la gestione termica (raffreddamento localizzato), che utilizza dispositivi analoghi a quelli che saranno sviluppati in questo progetto. Nell'insieme è atteso che i risultati del progetto possano contribuire a promuovere la creazione di aziende/spin-off che possano efficacemente affacciarsi sul mercato della cattura e conversione del calore, attualmente dominato dai paesi asiatici e dagli USA. Parallelamente, la disponibilità di tecnologie termoelettriche miniaturizzabili e/o integrabili potrà favorire comparti hi-tech in forte sviluppo, che comprendono lo sviluppo di reti di sensori/attuatori a supporto di Industry 4.0 e le tecnologie mediche di tele Diagnostica distribuita.

In riferimento ai risultati derivanti dall'accoppiamento di dispositivi termoelettrici ai materiali a cambiamento di fase, si ritiene che le ricadute applicative consistano nel mettere a punto sistemi evoluti per la gestione intelligente degli edifici. Tali sistemi comprenderanno:

- Una rete di sensori wireless (WSN); tali sensori potranno avere caratteristiche differenti a seconda della grandezza da misurare (temperatura e umidità all'interno e all'esterno, sensori di presenza, sensori di illuminazione) e delle modalità di installazione (integrato

negli infissi, nei muri perimetrali, con concentratori solari, ecc.)

- Un sistema di AI (BMS).

WP2

Nel caso dei generatori piroelettrici, non esistono al momento applicazioni commerciali rivolte al recupero di energia. I dispositivi piroelettrici attualmente allo studio sono in grado di produrre correnti dell'ordine dei nanoampere, e questo orienta l'impiego di tali materiali e generatori verso l'alimentazione di piccoli dispositivi, soprattutto laddove risulti meno agevole l'accesso alla rete elettrica. Le tecnologie di stampa 3D stanno coinvolgendo un numero sempre crescente di settori applicativi. In tale ambito, lo sviluppo della tecnica DLP per la realizzazione del componente da integrare nei dispositivi piroelettrici, è in linea con le richieste di mercato.

Le principali applicazioni attualmente previste per i generatori piroelettrici ricadono nell'alimentazione di piccoli nodi IoT, in particolare di microcontrollori ultra-low power o circuiti di condizionamento, il cui funzionamento richiede il dispendio di enormi risorse economiche e ambientali nonché di tempo per la manutenzione, poiché essi sono alimentati da batterie. Per propria natura, per numerosità, diffusione, dislocazione, accessibilità e funzionalità, le applicazioni IoT trarrebbero infatti notevoli benefici dall'applicazione di microgeneratori piroelettrici, che renderebbero auto-alimentati i nodi periferici. Tuttavia, anche altri settori potrebbero beneficiare dell'uso di questi generatori, quali salute, sport, sicurezza, trasporti, produzione alimentare, chimica e farmaceutica, ecc. In particolare, gli ambiti di impiego potrebbero essere: alimentazione di dispositivi di elettronica indossabile (wearable), alimentazione di dispositivi per il monitoraggio ambientale (Zero-Power Sensing), dispositivi per la nautica, dispositivi per il design di interni, attrezzature o impianti in ambito domestico o industriale, in cui l'energia recuperata può alimentare l'elettronica di controllo dell'attrezzatura o ricaricare le batterie presenti. Per l'uso in dispositivi portatili non connessi alla rete elettrica, questi generatori potrebbero affiancare l'uso di batterie e accumulatori per estendere i tempi tra una ricarica e l'altra. Infine, l'utilizzo congiunto ed integrato dei generatori piroelettrici con altri tipi di generatori di energia (fotovoltaici, piezoelettrici), soggetti a variazioni, casuali e non, di produzione nel tempo, può aumentare la quantità di energia a disposizione del sistema utilizzatore e quindi i suoi tempi di funzionamento.

L'opportunità di fabbricare microgeneratori a basso costo tramite processi di stampa può promuovere la pervasiva diffusione di dispositivi per il recupero dei cascami termici in ambiti sia industriali, sia civili, sia domestici, contribuendo da un lato al contenimento dei consumi e dall'altro alla creazione di un nuovo mercato tecnologico. Apertura ed espansione di questo nuovo mercato farebbero leva, in particolare, sulla possibilità di recuperare energia che altrimenti sarebbe inutilizzabile, producendone piccole ma significative quantità proprio nei luoghi angusti e poco accessibili in cui detta energia dovrà essere utilizzata. Inoltre, la dimostrazione della fattibilità di fabbricazione di dispositivi piroelettrici stampati potrebbe concretizzarsi in un'opportunità per lo sviluppo economico di imprese direttamente coinvolte nel settore dell'energia, ma anche dell'indotto dedicato a supportare tale tecnologia. Ci si riferisce in particolar modo all'industria della stampa, settore maturo, radicato e considerevolmente diffuso sul territorio nazionale. La scalabilità industriale dei processi di stampa, anche quando essi siano asserviti alla manifattura di dispositivi elettronici, appare, pertanto, un obiettivo fattibile, dal momento che si intende sfruttare tecniche di stampa tradizionali, adattandole a processi produttivi già esistenti e consolidati.

WP3

Le attività del WP3, partendo dai buoni risultati ottenuti nel triennio precedente, mirano alla realizzazione di dimostratori che possano essere provati in condizioni di esercizio.

C'è un forte interesse delle aziende verso l'innovazione tecnologica che richiede un'estesa attività di ricerca e sviluppo. Nel caso degli scambiatori in materiale polimerico, questi sono già presenti sul mercato, per particolari applicazioni, ma vengono realizzati mediante l'assemblaggio di molte componenti. Nel triennio precedente è stato dimostrato come sia possibile realizzare questi scambiatori in materiale polimerico e composito. Rimane però il limite della conducibilità termica molto bassa dei materiali utilizzati. Se si riuscisse ad arrivare a un materiale composito con conducibilità termica superiore a 1W/mK , stabile e stampabile, questo potrebbe portare a potenze scambiate anche superiori a 5kW , e aprire la strada a un prodotto di interesse commerciale, vista la bassa densità dei materiali polimerici. Analogamente per gli scambiatori realizzati utilizzando la lega metallica da sviluppare nel progetto, che possono arrivare a scambiare potenze termiche superiori a 25kW , è previsto un forte interesse delle aziende che realizzano macchine ad assorbimento a ciclo acqua ammoniacale per il settore del condizionamento degli ambienti. Infatti in queste macchine gli scambiatori di calore sono uno dei componenti principali, essendo presenti in diverso numero.

Il valore aggiunto è dato dai processi di AM e dai loro vantaggi rispetto alla manifattura tradizionale. Si pensi ad esempio alla possibilità di realizzare degli scambiatori che a parità di geometria interna, e quindi di scambio termico globale, presentano una geometria esterna adattata per le esigenze delle diverse macchine (ingombro, riduzione degli spazi vuoti, peso etc.). Le aziende potranno in futuro acquisire le competenze, sotto la guida dell'ente di ricerca, per sviluppare a loro volta componenti per le loro applicazioni specifiche, in un'ottica di trasferimento tecnologico. Un discorso analogo potrà essere fatto per le turbine, che rappresentano un componente altamente tecnologico. Il progetto si pone l'obiettivo ambizioso di sviluppare turbine mediante processi AM che siano però funzionali per un utilizzo all'interno di impianti ORC per la produzione di energia elettrica da calore di scarto o da fonti di energia rinnovabile. La ricaduta applicativa è immediatamente individuabile nelle possibilità di trasferimento tecnologico nelle piccole imprese, nelle pubbliche amministrazioni, nei privati. L'utilizzo dei risultati di progetto permetterebbe la formazione di figure complete dal punto di vista professionale e competenti nella stima e nei calcoli di tutti gli elementi costituenti l'analisi di sviluppo prodotto/processo. Più in

dettaglio gli strumenti di calcolo, quelli di pianificazione delle risorse energetiche, quelli relativi alla generazione dei modelli solidi e la loro fabbricazione, e quelli insistenti nell'installazione in situ, sarebbero di tipo dedicato permettendo la confluenza in singole figure professionali piuttosto che in un numero consistente. Tale ricaduta permetterebbe al contempo lo sviluppo del sistema energetico creando nuove figure professionali di tipo tecnico piuttosto che ingegneristico di vario tipo (esperto di progettazione di componenti, esperto di additive manufacturing, esperto di generazione dell'energia, etc.). Così facendo, e considerando l'attività sulle centrali idroelettriche di piccola taglia, il motivo limitante lo sviluppo sul territorio del di questi impianti verrebbe meno, riducendo gli oneri di progettazione iniziale. Grazie ai risultati di progetto diventerebbe anche più chiaro come le pico-centrali si basano sullo stesso funzionamento delle grandi centrali e, di conseguenza, necessitano di un know-how analogo, che tenga conto delle potenzialità di un sito e di condizioni di esercizio degli impianti poco esplorate.

Nel contesto storico attuale, la richiesta di produzione di energia, mediante sistemi che svincolano il paese dalle fonti non rinnovabili e dalla dipendenza energetica verso altri paesi, ha la massima priorità e richiede quindi il coinvolgimento di enti di ricerca per lo sviluppo di nuove tecnologie, che possono basarsi su materiali innovativi e processi di AM.

La produzione di polveri sferoidali di qualità mediante la tecnologia plasma DC presente a Portici comporterebbe un'apertura ed un'espansione di questa tecnica a molti campi di applicazione, in particolare a tutti i campi di applicazione delle tecniche di additive manufacturing, tra cui quello energetico.

Inoltre, attualmente non sono presenti esempi di elettrodi prodotti per stampa FDM da filamenti metallici. Verranno pertanto prodotti presso il Centro Ricerche ENEA Portici Laboratorio SSPT-PROMAS-NANO i primi esempi di elettrodi per stampa FDM con filamenti ad alto carico di filler e sinterizzabili come quelli ad alto contenuto di metalli.

WP4

La messa a punto di una feedstock ceramica per AM e la dimostrazione di fattibilità di un componente utilizzabile nel settore energetico e realizzato con tale materiale mediante stampa 3D produrrà diverse ricadute positive e molte possibilità di industrializzazione del materiale sviluppato. L'attività di diffusione dei risultati conseguiti sarà infatti propedeutica all'individuazione di eventuali stakeholder industriali, ai quali proporre i materiali messi a punto per la tecnologia di AM considerata.

Nel corso dello svolgimento del progetto si valuterà anche la possibilità di coprire tramite brevetto le soluzioni per lo sviluppo di materiali ceramici per AM, idonei ad applicazioni in ambito energetico.

All'interno del settore energetico, ed in particolare delle MTG per la produzione di energia elettrica, si è già evidenziato come l'innalzamento della temperatura di esercizio richieda la realizzazione di scambiatori rigenerativi in grado di resistere a temperature più elevate, ad esempio utilizzando lo stesso materiale ceramico sviluppato nell'ambito del presente progetto. Si prospetta, quindi, un'ulteriore linea di ricerca che riguarderà la possibilità di realizzare in materiale ceramico e mediante tecnica di AM scambiatori di calore idonei per l'applicazione all'interno di sistemi con microturbine a gas per la produzione di energia elettrica.

WP5

In un'ottica votata alla sostenibilità dei processi produttivi e ad una generazione diffusa di idrogeno che ne eviti quanto più possibile il trasporto, si propone una tecnologia agile, di facile accensione/spegnimento e quindi ad aumentata sicurezza, che permette di produrre idrogeno on.demand in impianti di piccola taglia. In questo ambito, le attività sugli elettrocatalizzatori, per ora saranno svolte su scala di laboratorio, ma, se dimostrate vantaggiose in termini di risparmi di costi, di materiali e di sostanze inquinanti, nonché favorevoli alla cinetica delle reazioni che avvengono in dispositivi di conversione e di accumulo energetico, potrebbero potenzialmente essere scalate su dispositivi di taglia industriale. Per quanto riguarda la catalisi nel settore chimico industriale, l'induzione elettromagnetica è in grado di trasferire energia in modo estremamente efficiente dal solenoide (all'interno del quale si concentra il campo magnetico) ad un opportuno materiale magnetico che nello specifico caso è costituito da nano particelle di lega NiCo.

2.8 Verifica dell'esito del progetto

a) Oggetti e documentazione dei risultati finali

WP1

Gli obiettivi prefissati per le LA 1.1 e LA 1.2 del WP1 sono

- Sviluppo di materiali termoelettrici inorganici di tipo n e p con trasparenza >70% tramite tecniche PVD ed ottimizzazione del fattore di potenza almeno paragonabili allo stato dell'arte
- Messa a punto di metodologie di potenziamento del power factor (PF) dei film sottili di materiali TE trasparenti tramite processi di nano strutturazione e trattamenti di post deposizione
- realizzazione di dispositivi a base di materiali trasparenti
- ottimizzazione delle prestazioni materiali ibrido a base di materiale organico e componente carboniosa e/o inorganica e realizzazione di paste compatibili per la deposizione tramite tecniche di stampa tipo "Doctor Blade" e caratterizzazione funzionale in termini di PF con prestazioni paragonabili almeno allo stato dell'arte

- realizzazione di dispositivi su scala da laboratorio di tipo UNILEG

Gli obiettivi prefissati per le LA 1.3 e LA 1.4 sono

Saranno redatti specifici report, in cui verranno descritte le modalità realizzative dei film di materiale organico termoelettrico:

preparazione degli inchiostri per la stampa serigrafica, processo di stampa serigrafica, caratterizzazione ottica ed elettrica dei film e dei relativi dispositivi. Si punterà ad ottenere materiali, sia di tipo "p", sia di tipo "n", organici e/o ibridi, stampabili mediante serigrafia, con disuniformità di spessore dei film stampati inferiore al 20%. Si cercherà di raggiungere conducibilità dei materiali p e n superiori rispettivamente a 500 e 300 S/cm. Si prepareranno dispositivi con più coppie p - n, per aumentare la raccolta di energia, sperimentando due geometrie: orizzontale a π , oppure di tipo "origami".

Gli obiettivi prefissati per le LA 1.5 e LA 1.6 sono

- la realizzazione di film sottili di silicio nanocristallino fortemente drogato boro con fattori di potenza superiori a 5 mW/m²K

- la realizzazione di nanopillar di silicio monocristallino con livelli di drogaggio superiori a 10¹⁷ cm⁻³ e con valori di figura di merito termoelettrica a 300 K superiore a 0.5

- la realizzazione di uno più prototipi di generatori termoelettrici basati su film sottili di silicio nanocristallino fortemente drogato boro e/o nanopillar di silicio monocristallino preparati con tecniche di metal-assisted chemical etching. Il prototipo, operato in modalità dinamica, dovrà avere una efficienza a massima potenza superiore al 5 % nella conversione di calore iniettato alla temperatura media di 100 K e superiore al 10 % nella conversione di calore iniettato alla temperatura media di 200 K. Il prototipo dovrà essere inoltre caratterizzato da un degrado prestazionale (riduzione relativa dell'efficienza) inferiore all'1%/mese.

Gli obiettivi prefissati per LA 1.7 (Co-Beneficiario -UNISAL-DII) sono :

- routine di calcolo semplificato contenente modelli unidimensionali che, sulla base dei parametri progettuali ritenuti maggiormente influenti (potenza richiesta per alimentare il sensore, ciclo di temperatura alla quale il sensore è esposto) permetta di stimare la quantità di un assegnato PCM da accoppiare al TEG. Tale modello dovrà simulare il comportamento del sistema TEG/PCM anche durante il funzionamento in transitorio tenendone in considerazione le effettive condizioni di installazione;

- report relativo a: definizione delle caratteristiche principali (tipologia di materiale, quantità) del PCM da accoppiare ad un determinato TEG; progettazione esecutiva del sistema sulla base della tipologia di materiale selezionato e della quantità da utilizzarne: definizione dell'involucro per il PCM, della modalità d'interfacciamento di quest'ultimo con la sorgente calda o con quella fredda;

- prototipo del sistema TEG/PCM per come progettato allo step 2);

- report relativo alla caratterizzazione del funzionamento del sistema TEG/PCM in condizioni controllate e reali. In particolare, sarà rilevato il profilo temporale della differenza di temperatura alla quale il dispositivo TEG/PCM è esposto, l'andamento della temperatura del PCM, la tensione ai morsetti del PCM.

- Rapporto al SAL sulla realizzabilità e funzionalità di un sistema di autoalimentazione del tipo TEG/PCM di un nodo sensore wireless.

Gli obiettivi prefissati per LA 1.8 (Co-Beneficiario UNINA) sono:

- Relazione sui protocolli sviluppati ed eseguiti; banca dati delle misure di caratterizzazione chimica, fisica ed elettrica/termoelettrica effettuate; dispositivi campione (film sottili; semplici dimostratori, circuiti interdigitati, ...). In fase finale, tutte le misure effettuate potranno esser soggette a replica a campione, in funzione della numerosità dei dispositivi e dei materiali per la verifica di riproducibilità e robustezza dei risultati.

Oltre ad una completa caratterizzazione chimico fisica dei nuovi materiali, i test che saranno effettuati includono: misura degli effetti Hall Seebeck in film sottili (Charge Carrier Concentration (Sheet [1/cm²]/Bulk [1/cm³]) Hall-Constant [cm³/C] Hall-Mobility [cm²/Vs] Sheet resistance [Ω] Resistivity [Ω cm] Conductivity [S/cm] Alpha (horizontal/vertical ration of resistance) Megneto resistance Seebeck Coefficient [μ V/K]).

WP2

LA1:

I risultati ottenuti dall'applicazione del processo ceramico convenzionale per la realizzazione di componenti di ZnO da integrare nei dispositivi piroelettrici saranno valutati in termini di geometria e densità. In particolare verranno forniti almeno 4 provini di forma cilindrica e minimo spessore a partire da polvere commerciale di ZnO: densità relativa in sinterizzato $\geq 90\%$, spessore provini ≤ 2 mm. Il dettaglio dei parametri operativi di formatura e sinterizzazione e delle misure di densità, spessore e ritiro, sarà descritto in un report dedicato dal titolo "Realizzazione di componenti di ZnO a spessore sottile mediante processo ceramico convenzionale".

Verrà prodotto un rapporto tecnico sulla realizzazione e ottimizzazione di dispositivi piroelettrici per accumulo di energia. Verranno realizzati dispositivi piroelettrici per accumulo di energia (corrente generata $i_P \geq 0.2$ nA/cm² per gradienti di temperatura di 1-10 K/s).

LA2:

Verrà prodotto un rapporto tecnico sulla sintesi di nanopolveri di ZnO pure e drogate e relativa caratterizzazione; misure sui dispositivi piroelettrici. Verranno prodotti due lotti di polvere una di ZnO ed una di ZnO drogata.

L'applicabilità della DLP, tra le tecniche di Additive Manufacturing, per la realizzazione di provini di ZnO da integrare in dispositivi piroelettrici prototipali, verrà verificata sia in termini di caratteristiche della sospensione ceramica per la stampa 3D che del componente finale. In particolare verrà ottimizzata una sospensione con un contenuto solido ≥ 30 wt% e una viscosità ≤ 5 Pa s (ad uno shear rate di 10 s⁻¹). Verranno forniti almeno 4 provini cilindrici caratterizzati dopo sinterizzazione da una densità relativa $\geq 80\%$ e uno spessore ≤ 2 mm.

Il dettaglio della messa a punto del processo e i risultati sperimentali saranno contenuti in un report dedicato dal titolo "Realizzazione di componenti di ZnO a spessore sottile mediante DLP".

Verranno realizzati dispositivi piroelettrici per accumulo di energia (corrente generata $i_P \geq 0.2 \text{ nA/cm}^2$ per gradienti di temperatura di 1-10 K/s).

LA 2.3:

Le caratteristiche di idoneità all'utilizzo nella tecnica di stampa rotocalco degli inchiostri prodotti verranno valutate mediante prove di angolo di contatto e prove reologiche. Nella fattispecie, i parametri valutati saranno: tensione superficiale $< 42 \text{ mN/m}$ e viscosità $< 100 \text{ cP}$ a temperatura ambiente; variazione di viscosità $< 20\%$ entro 1 h a shear rate = 10 s^{-1} . La qualità dei film stampati sarà valutata attraverso caratterizzazione morfologica e ottica e sarà considerata adeguata quando la variazione di spessore dei film piroelettrici sarà $< 20\%$, la rugosità superficiale dei film sarà $< 10\%$ dello spessore e la variazione di trasmittanza ottica dei film sarà $< 10\%$ sull'area di stampa. I risultati delle attività svolte nella LA saranno raccolti in un report dedicato dal titolo: "Formulazione di inchiostri e processi di stampa per la realizzazione di film piroelettrici a base di materiali avanzati"

LA 2.4:

L'efficacia del processo di poling messo a punto per i film stampati sarà ritenuta soddisfacente se risulterà una polarizzazione residua $D > 15 \mu\text{C/m}^2$, ovvero maggiore di quella ottenuta durante lo scorso PTR 2019-2021 Progetto 1.3. Il processo produttivo dei dispositivi stampati sarà validato su scala laboratorio e i dispositivi messi a punto raggiungendo una resa del processo produttivo $> 50\%$, uno scostamento rispetto al valore medio della prestazione dei dispositivi $< 100\%$ e una corrente generata doppia rispetto a quella ottenuta durante lo scorso PTR 2019-2021 Progetto 1.3 ($\geq 0.2 \text{ nA/cm}^2$ sotto l'effetto di una fluttuazione di 2.5 K/s). I risultati ottenuti saranno raccolti in un report dedicato dal titolo: "Ottimizzazione, realizzazione e caratterizzazione di dispositivi piroelettrici stampati a base di materiali avanzati".

LA5.6: Report di misure atte ad evidenziare, per i campioni di materiale piroelettrico realizzati, la massimizzazione dei coefficienti piroelettrici. Misure effettuate sul circuito sensore wireless autoalimentato ed equipaggiato con il dimostratore PENG.

WP3

Gli obiettivi del WP3 sono riportati di seguito.

Gli obiettivi prefissati per le LA 3.1 e 3.2 sono:

- Progetto scambiatori con riduzione del peso di almeno il 20% rispetto a progetto PTR precedente;
- Realizzazione mediante processi AM laser a letto di polvere di 2 scambiatori di calore con peso ridotto e prove su banco prova (perdite di carico e scambio termico);
- Progetto di uno scambiatore di calore da realizzare mediante processi EBM. In questo caso è previsto l'assemblaggio di alcuni componenti separati;
- Realizzazione di uno scambiatore di calore mediante EBM in lega di Titanio;
- Realizzazione di spaccati dello scambiatore in materiali in altre leghe metalliche ad elevata conducibilità termica (superiore a 100 W/mK) e bassa densità ($< 3 \text{ g/cm}^3$) per dimostrarne la stampabilità con processi laser;
- Progettazione di una nuova lega ferritica con conducibilità superiore al doppio di quella dell'AISI 316 (13 W/mK), minore coefficiente di dilatazione termica e resistente alla corrosione in ambiente corrosivo alcalino;
- Produzione della nuova lega ferritica in forma di laminati, a partire da colate VIM (quantità superiore ai 50 kg);
- Realizzazione di campioni per prove di trazione e di resilienza con la nuova lega per studiarne le caratteristiche meccaniche, i meccanismi di frattura e la microstruttura (minimo 9 campioni);
- Produzione della nuova lega ferritica in forma gas atomizzata, con granulometria indicativamente compresa tra 15 e 45 micron, adeguata per processi di stampa di tipo laser (quantità superiore a 50 kg);
- Realizzazione di campioni per prove di trazione e di resilienza ottenuti a partire da campioni stampati mediante processi AM laser, per studiarne le caratteristiche meccaniche, i meccanismi di frattura e la microstruttura (minimo 9 campioni);
- Realizzazione di campioni di prova con la nuova lega ferritica mediante processi AM laser;
- Realizzazione di scambiatori di calore con la nuova lega ferritica mediante processi AM laser e prove su banco prova (perdite di carico e scambio termico);
- Realizzazione di campioni in materiale polimerico composito ad alta conducibilità (obiettivo conducibilità termica $> 1 \text{ W/mK}$).
- Redazione di un rapporto tecnico per LA con tutti i principali risultati sperimentali ottenuti.

Gli obiettivi da raggiungere nelle LA 3.3 e 3.4 del WP3 sono:

- Individuazione delle migliori condizioni operative per aumentare la produzione dell'impianto sui materiali adoperati. Verifica dei risultati mediante caratterizzazione morfologica (SEM) e strutturale (XRD) e granulometriche delle polveri ottenute. (per polveri metalliche Flowability $< 40 \text{ s/50 g}$).
- Produzione mediante plasma di opportune quantità di polvere necessarie alla stampa (per polveri metalliche lotti da 200 g).

- Sviluppo di processi di purificazione e classificazione delle polveri prodotte. Verifica dei risultati mediante caratterizzazione morfologica (SEM) e strutturale (XRD)
- Realizzazione di componenti per celle elettrochimiche con filamenti commerciali mediante stampa MMEX. Test di verifica delle capacità elettrochimiche presso l'Università degli Studi di Salerno.
- Formulazione di materiali stampabili con polveri commerciali e prodotte al plasma termico DC. Verifica delle proprietà dei materiali prodotti mediante caratterizzazioni chimico-fisiche (TGA/DSC, XRD, etc.).
- Realizzazione di un elettrodo in grado di generare valori di densità di corrente catodica dell'ordine di 0.1-1 mA/cm² a voltaggi inferiori o uguali a 2V, indicativi di una produzione di idrogeno in linea con quella riscontrabile con l'ausilio di elettrodi ottenuti mediante tecniche tradizionali. Test di verifica delle capacità elettrochimiche presso l'Università degli Studi di Salerno.
- Produzione di report periodici con la descrizione dello stato di avanzamento delle attività.

Gli obiettivi prefissati per le LA 3.5 e 3.6 del WP3 sono:

- Realizzazione di uno strumento per la simulazione di cicli Rankine con fluidi organici (ORC), anche mediante l'utilizzo di banche dati open source, che permetta di simulare i cicli con diverse condizioni di ingresso;
- Progettazione, mediante un software specifico, acquisito all'interno del progetto, di turbine, in particolare del tipo radiale-assiale, per utilizzo in impianti ORC per uso residenziale (potenza inferiore a 10 kW);
- Valutazione delle potenzialità dei processi AM per la produzione di turbine per impianti ORC: individuazione di limiti dimensionali di impianto, temperature etc.;
- Realizzazione, mediante processo di stampa EBM, di campioni di prova per la simulazione delle palette di turbina e caratterizzazione microstrutturale;
- Realizzazione di una turbina, per impianti ORC di potenza inferiore a 10 kW, mediante processo EBM;
- Effettuazione di processi post-stampa per la riduzione della rugosità superficiale (riduzione della Ra iniziale di almeno il 20%);
- Progettazione di statore e voluta per la turbina realizzata mediante EBM;
- Realizzazione di un piccolo impianto di test da laboratorio per prove in condizioni, non di esercizio, per la messa in rotazione della turbina (portate inferiori a 25 m³/h, pressioni inferiori a 4 bar, temperatura ambiente);
- Redazione di un rapporto tecnico per LA con tutti i principali risultati sperimentali ottenuti.

Gli obiettivi prefissati per le LA 3.7 del WP3 sono:

- Ricostruzione tridimensionale di prototipi di scambiatori di calore stampati con tecniche di additive manufacturing;
- Realizzazione mediante DMLS di un prototipo di scambiatore di calore;
- Allestimento set-up sperimentale per verifica di funzionamento;
- Misure di scambio termico
- Redazione di un rapporto tecnico con tutti i principali risultati sperimentali ottenuti.

Gli obiettivi da raggiungere nelle LA 3.8 e 3.9 (co-beneficiario UniSalerno), sono:

- La progettazione e la produzione tramite AM di prototipi (elettrodi e celle elettrochimiche in flusso di elettrolita) con la geometria ottimale per l'elettro-produzione di idrogeno da acqua di mare e di biodiesel da alcoli e oli esausti.
- La scelta, la sintesi tramite approcci "wet chemistry", la caratterizzazione e lo studio delle performance elettrochimiche di nuovi nanocatalizzatori per i sopracitati processi elettrochimici in sistemi elettrochimici commerciali da laboratorio.
- La deposizione dei nanocatalizzatori più performanti tra quelli sintetizzati sui prototipi e il successivo studio delle performance elettrochimiche di questi in vista di un futuro scale-up.
- Lo studio sulla possibilità di ridurre ulteriormente il consumo di elettricità del processo elettrochimico adoperando, per la sua attivazione, calore fornito a bassa temperatura nelle celle in flusso prodotte tramite AM.

Gli obiettivi prefissati per le LA 3.10 del WP3 sono:

- Determinazione della tecnologia migliore a fronte di un'analisi tecno-economica per la realizzazione della pico-turbina;
- Determinazione dei parametri di processo attribuibili ai materiali proposti e investigati. Caratterizzazione dei risultati;
- Sviluppo di un sistema integrato di progettazione della girante per la fabbricazione in AM;
- Identificazione della geometria di prova;
- Realizzazione girante. Prove di fabbricazione. Occorrerà verificare: la rispondenza della geometria;
- Realizzazione mockup per prove di laboratorio ed esecuzione delle verifiche di funzionamento;
- Relazione tecnica globale.

I risultati finali e metodi di verifica attesi relativi al WP4 sono di seguito riportati.

WP4

I risultati finali e metodi di verifica attesi relativi al WP4 sono di seguito riportati.

Per quanto concerne la LA 4.1, gli obiettivi principali possono essere schematizzati come segue:

individuazione dei materiali per lo sviluppo della feedstock (materiale ceramico, additivi, disperdenti, fotoiniziatori...); ottimizzazione dei parametri del processo produttivo convenzionale del materiale di riferimento (pressatura e sinterizzazione); definizione delle caratteristiche chimico-fisiche e strutturali del materiale ceramico avanzato di riferimento.

Il conseguimento degli obiettivi relativi alla LA 4.1 potrà essere verificato tramite i risultati sperimentali e i metodi descritti nel rapporto tecnico-scientifico contenente:

- la descrizione delle attività svolte riguardanti la scelta del materiale ceramico e la tecnologia di AM che si utilizzerà nel progetto;
- i risultati sperimentali relativi alla caratterizzazione del materiale realizzato con tecnica convenzionale, che si utilizzerà come riferimento;
- la descrizione della messa a punto e ottimizzazione sperimentale del metodo di fabbricazione convenzionale (pressatura e sinterizzazione).

Un ulteriore strumento di verifica del raggiungimento di tali obiettivi e risultati sarà la realizzazione di almeno 10 provini per le caratterizzazioni previste sul materiale ceramico di riferimento, ottenuto con metodi convenzionali, come prova della bontà del metodo di fabbricazione messo a punto.

I provini dovranno, inoltre, avere le caratteristiche di seguito riportate e che costituiscono lo strumento di verifica inerente alle proprietà richieste (risultati sperimentali):

- Densità relativa in sinterizzato, maggiore/uguale del 95% rispetto alla teorica;
- MOR a temperatura ambiente, maggiore/uguale di 600 MPa;
- MOR ad alta temperatura ($T \geq 1000$ °C), maggiore/uguale di 550 MPa;
- Modulo di Young a temperatura ambiente, maggiore/uguale di 200 GPa.

L'obiettivo della diffusione dei risultati della LA 4.1 potrà essere verificato tramite l'accesso alla relativa documentazione prodotta (verifica: raccolta file).

Per quanto concerne la LA 4.2, gli obiettivi principali possono essere schematizzati come segue: sviluppo di feedstock ceramiche fotosensibili idonee alla stampa di componenti da DLP e determinazione delle relative proprietà reologiche e spettrofotometriche; messa a punto di opportuni cicli di fabbricazione (stampa 3D, degasaggio e sinterizzazione), basata sulla tecnica AM scelta e sulle caratteristiche della feedstock sviluppata; caratterizzazione del materiale ceramico sviluppato al fine di individuarne le proprietà, anche dipendenti dalla tecnica di formatura utilizzata (AM) e confronto fra le proprietà del materiale ceramico, ottenuto con entrambi i metodi (convenzionale e AM); realizzazione di un componente ceramico dimostrativo, ottenuto dalla stampa 3D della feedstock sviluppata, mediante l'utilizzo della tecnica di AM individuata.

Il raggiungimento di tali obiettivi potrà essere verificato tramite i risultati sperimentali e i metodi descritti nel rapporto tecnico-scientifico contenente:

- la descrizione dell'attività e i risultati relativi allo sviluppo e caratterizzazione di slurry ceramici fotosensibili;
- la descrizione della messa a punto e ottimizzazione sperimentale del metodo di fabbricazione mediante tecnica DLP;
- i risultati della caratterizzazione del materiale ceramico ottenuto per AM e confronto con le proprietà del materiale ceramico ottenuto con metodo convenzionale;
- la descrizione della realizzazione mediante tecnica DLP di un dimostratore ceramico dell'applicabilità dello slurry.

Un altro strumento di verifica del raggiungimento di tale obiettivi/risultati sarà la realizzazione di almeno 10 provini, destinati alle caratterizzazioni del materiale ceramico da stampa 3D, come prova della bontà del metodo di fabbricazione messo a punto.

I provini dovranno, inoltre, avere le caratteristiche di seguito riportate e che costituiscono lo strumento di verifica inerente alle proprietà richieste (risultati sperimentali):

- Densità relativa in sinterizzato, maggiore/uguale del 90 % rispetto alla teorica;
- MOR a temperatura ambiente, MOR maggiore/uguale di 500 MPa;
- MOR ad alta temperatura ($T \geq 1000$ °C), maggiore/uguale di 400 MPa;
- Modulo di Young, maggiore/uguale 150 GPa.

La realizzazione del componente dimostratore richiede lo sviluppo di un batch di slurry ceramico fotosensibile ottimizzato, stampabile tramite tecnica DLP, il cui ottenimento in sé costituirà lo strumento di verifica dell'obiettivo prefissato (materiale). Per la verifica del raggiungimento di questo obiettivo, la feedstock innovativa dovrà, inoltre, avere (risultati sperimentali):

- contenuto solido ≥ 28 wt%
- viscosità, $\eta \approx 5$ Pa*s ad uno shear rate di 10 s⁻¹.

Per i test di stampa del dimostratore, verrà utilizzato il disegno CAD di un componente in materiale ceramico per MTG, realizzato nella

LA4.3, da convertire poi, con eventuali modifiche, in file STL per la stampa DLP del componente ceramico. La produzione del file STL idoneo alla stampa DLP consisterà nello strumento di verifica.

La realizzazione di un dimostratore ceramico ottenuto tramite DLP, come prova della stampabilità dello slurry ceramico di nuova formulazione, avrà come strumento di verifica l'ottenimento del componente prototipale; un ulteriore elemento di verifica sarà costituito dalle seguenti caratteristiche del dimostratore (risultati sperimentali):

- Diametro minimo = 20 mm
- Ritiro lineare maggiore/uguale del 10%

L'obiettivo della diffusione dei risultati della LA 4.2 potrà essere verificato tramite l'accesso alla relativa documentazione prodotta (verifica: raccolta file).

L'attività principale della LA4.3 consiste nel reverse engineering di componenti di microturbine e nella simulazione dei benefici attesi, utilizzando il materiale ceramico sviluppato nelle precedenti LA. Gli obiettivi principali possono essere schematizzati come segue: identificazione della microturbina commerciale maggiormente idonea per la sostituzione della girante metallica con quella ceramica; produzione del modello CAD ottimizzato sulla base delle caratteristiche geometriche e di resistenza del materiale ceramico; Sviluppo di un modello di simulazione applicabile a MTG di diversa tipologia; valutazione del miglioramento delle prestazioni attese dalla sostituzione della girante metallica della MTG individuata con quella ceramica, mediante modello di simulazione e verifiche sperimentali; progetto preliminare del banco prova.

Il raggiungimento di tali obiettivi potrà essere verificato tramite i risultati sperimentali e i metodi descritti nel rapporto tecnico-scientifico contenente la descrizione dell'attività di individuazione di una microturbina commerciale metallica che abbia le caratteristiche adatte alla sostituzione della girante di turbina con una prodotta in materiale ceramico

Successivamente si effettuerà l'acquisto della MTG individuata, operazione che potrà essere verificata semplicemente attraverso la presentazione della documentazione relativa all'acquisto dell'attrezzatura e il rapporto di collaudo della stessa.

La MTG acquistata sarà utilizzata per la realizzazione del modello CAD della girante di turbina, che costituisce un altro dei risultati attesi del progetto. La verifica di questo modello è legato alla sua utilizzabilità per la realizzazione in additive manufacturing della girante.

Un altro risultato importante ottenuto nell'ambito del progetto è costituito dal modello di simulazione della MTG, fondamentale per la valutazione del beneficio che può essere ottenuto in una MTG per produzione elettrica. Il modello sarà validato a partire dal confronto con i dati sperimentali acquisiti in fase di collaudo della MTG metallica e permetterà di quantificare i potenziali benefici ottenibili realizzando la girante in materiale ceramico.

Il risultato in termini di miglioramento dell'efficienza atteso sulla MTG per produzione elettrica sarà evidenziato in un rapporto tecnico di sintesi dell'attività di simulazione.

Da ultimo, infine, nell'ambito del progetto si arriverà alla definizione di un progetto di banco prova per MTG da utilizzare per la verifica sperimentale degli effetti legati alla sostituzione della girante di turbina. La verifica del progetto di banco verterà principalmente sulla fattibilità tecnica ed economica del progetto stesso e sarà ottenuta tramite la presentazione di offerte economiche per la realizzazione del banco prova.

L'obiettivo della diffusione dei risultati della LA 4.3 potrà essere verificato tramite l'accesso alla relativa documentazione prodotta (verifica: raccolta file).

WP5

Lo stato di avanzamento della ricerca sarà comunicato mediante relazioni tecniche contenenti la descrizione dei risultati raggiunti al termine di ogni attività. Nello specifico saranno riportati i risultati relativi per:

elettrocatalizzatori:

- la preparazione di materiali a base di nanofibre polimeriche elettrofilate, con o senza cariche secondarie, inserite all'interno delle nanofibre o applicate superficialmente ad esse a seguito di trattamenti post-filatura, al fine di renderle idonee all'elettrocatalisi;
- le caratterizzazioni chimico-fisiche ed elettrochimiche degli elettrocatalizzatori prodotti a partire dalle nanofibre, relativamente all'impiego in ORR e/o OER;

catalizzatori magnetici:

- lo sviluppo dei catalizzatori supportati, le relative caratterizzazioni chimico-fisiche e le proprietà catalitiche per processi chimici di produzione dell'idrogeno.

Ulteriori elementi di verifica del progetto saranno:

- campioni in materiale composito a base di nanofibre polimeriche ottenute per Electrospinning e trattate post-processo, con funzionalità elettrocatalitiche;
- campioni in materiale composito (almeno 5g) a base di nano particelle di lega NiCo attivo nella reazione di produzione di idrogeno alimentata mediante induzione elettromagnetica;
- definizione delle procedure di misura impiegate, definizione del setup sperimentale adatto per le tipologie di misura effettuate e le

proprietà catalitiche osservate su strutture (anche nanometriche) realizzate come elettrocatalizzatori economici per reazioni di riduzione dell'ossigeno (DII-Unisalento).