

**PIANO TRIENNALE DI REALIZZAZIONE 2022-24 - RICERCA DI SISTEMA  
ELETTRICO NAZIONALE**  
**Progetti di ricerca di cui all'art. 10 comma 2, lettera a) del decreto 26 gennaio 2000**

**ENEA**

Tema 1.4 Materiali di frontiera per usi energetici

Durata: 36 mesi

Semestre n. 1 – Periodo attività: 01/01/2022 – 30/06/2022

**ABSTRACT ATTIVITA' SEMESTRALE:**

Il progetto 1.4 è strutturato in cinque WP: nel WP1, "Sviluppo di materiali e dispositivi termoelettrici per energy harvesting", e WP2, "Sviluppo di materiali e dispositivi per il recupero piroelettrico di energia da sorgenti di calore variabili", 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, "Stampa 3D di metalli e polimeri per dimostratori per scambio termico e produzione di energia" e WP4, "Additive manufacturing di materiali ceramici avanzati per incrementare l'efficienza di sistemi di produzione di energia" sono sviluppati materiali e dimostratori prototipali per applicazioni nel settore della produzione energetica, utilizzando tecniche di additive manufacturing. Nel WP5, "Catalizzatori sostenibili, riguardo a materie prime e consumo di energia", verranno studiati e sviluppati nuovi catalizzatori.

L'attività del WP1 ha il primario obiettivo di sviluppare materiali alternativi alle leghe di tellurio (attualmente in commercio) e realizzare dimostratori termoelettrici per il recupero e valorizzazione di forme energetiche a bassa temperatura ponendo attenzione anche all'accoppiamento del dispositivo con la sorgente termica. Nel primo semestre 2022 con l'obiettivo di incrementare le prestazioni e la qualità dei materiali oggetto di indagine della presente proposta progettuale sono stati sviluppati:

- configurazione di deposizione PVD ad angolo radente (GLAD) da implementare su impianto di *rf magnetron sputtering* per l'ingegnerizzazione dei film sottili di materiali trasparenti di tipo n;
- nuove formulazioni a base polimerica (PEDOT:PSS e/o PANI) drogate con nanoparticelle inorganiche, compatibili con tecniche di deposizione di tipo low cost (stampa serigrafica e Doctor Blade).

Nel WP2 si prevede di realizzare dispositivi piroelettrici che saranno integrati con componenti cilindrici a spessore sottile in materiale ceramico a base di Ossido di Zinco (ZnO). I componenti saranno realizzati sia mediante processo ceramico convenzionale che tecnologie di Additive Manufacturing (AM). Saranno, inoltre, sviluppati e realizzati dispositivi piroelettrici a film sottile stampati a base di PVDF. 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.

La LA 2.1 condotta presso il laboratorio di Faenza, in questo primo semestre, ha riguardato l'ottimizzazione del processo di formatura convenzionale per la fabbricazione di componenti ceramici a base di ZnO, da integrare nei dispositivi piroelettrici. Sono state effettuate prove preliminari di pressatura per definire i parametri ottimali di formatura, per la realizzazione di provini di forma cilindrica con spessore sottile ed elevata densità per il loro utilizzo diretto come

componenti piroelettrici. Presso il laboratorio di Casaccia sono state effettuate prove preliminari per ottimizzare il dispositivo piroelettrico.

All'interno della LA 2.3, sono stati selezionati e caratterizzati i materiali piroelettrici avanzati (PVDF-TrFE 80/20 mol% e  $\text{LiNbO}_3$ ) per la realizzazione di dispositivi piroelettrici stampati ed effettuate prove preliminari per realizzare opportuni inchiostri con i materiali di interesse. Nella LA 2.5 sono stati introdotti e ottimizzati materiali innovativi come i Layered Double Hydroxides (LDHs), nei quali, per la prima volta, sono stati riscontrati i segni di polarizzazione del dielettrico legati a variazioni di temperatura, e quindi studiati i primi fenomeni piroelettrici.

Il WP3 prevede lo studio di materiali metallici, compositi e ceramici, per processi di manifattura additiva.

All'interno della LA 3.1, è prevista: la realizzazione di scambiatori di calore alleggeriti mediante processi laser a letto di polvere, la definizione di una lega ferritica per applicazione nel campo dello scambio termico in ambiente corrosivo alcalino, la preparazione di materiali compositi ad alta conducibilità termica per applicazioni nei processi di scambio termico, la progettazione di uno scambiatore di calore da realizzare mediante tecnologie EBM.

All'interno della LA 3.3, è previsto 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. L'attenzione della LA è rivolta ad effettuare test sperimentali in diverse condizioni di processo, per aumentare le quantità di polvere prodotta, e ad effettuare test di purificazione e selezione delle polveri di acciaio ed allumina. Durante il primo semestre l'attenzione è stata rivolta in particolare alla produzione e purificazione di polveri di acciaio SS316L.

La LA 3.5 è invece focalizzata sulla realizzazione, mediante additive manufacturing, di turbine per impianti ORC. L'attività ha visto la scelta di un opportuno software di progettazione di turbomacchine e la scelta dei parametri termodinamici in ingresso al software. Sono state inoltre effettuate delle prove di stampa mediante processo di stampa a letto di polvere a fascio elettronico (EBM) utilizzando la lega di titanio Ti6Al4V.

Il WP4 prevede lo studio e 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).

All'interno della LA 4.1, ENEA ha individuato nel nitrato di silicio ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) il materiale ceramico idoneo per applicazioni ad alta temperatura in ambito energetico ed iniziato i test per la messa a punto del processo di fabbricazione convenzionale.

Il WP5 prevede lo studio di catalizzatori sostenibili, riguardo a materie prime e consumo di energia. Le attività previste nel WP5 saranno quindi dedicate: (i) all'ottenimento di elettrocatalizzatori Pt-free, da impiegare in dispositivi per l'accumulo e la conversione dell'energia; (ii) alla sintesi di nanoparticelle magnetiche supportate da utilizzare come catalizzatori in processi termochimici alimentati mediante induzione elettromagnetica per la produzione distribuita di idrogeno.

La LA 5.1, mira ad ottenere mat di nanofibre polimeriche, mettendo a punto i parametri del processo di Electrospinning. Saranno utilizzati vari polimeri, in forma pura o in miscele/bend, con e senza nanocariche, anche a base di metalli transizione, al fine di individuare una o più formulazioni più promettenti come precursori di elettrocatalizzatori. Rispetto allo stato dell'arte, questi materiali sarebbero di facile produzione e potrebbero facilitare la diffusione di sistemi per la conversione o immagazzinamento di energia.

All'interno della LA 5.3, vengono studiati materiali magnetici catalitici per applicazione nelle reazioni di reforming e bi-reforming. L'attività ha visto la produzione di catalizzatori supportati ( $\text{NiCo}$  su  $\square\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) con lega di composizione  $\text{Ni}_{60}\text{Co}_{40}$  e caricamento al 35% in peso.

**ATTIVITA' SVOLTE**

<b><i>AFFIDATARIO / COBENEFICIARIO</i></b>	<b><i>SINTESI DELLE ATTIVITÀ DI RICERCA SVOLTE</i></b>
<p align="center">ENEA</p>	<p><b><u>LA 1.1</u></b>  Durante il periodo di riferimento è stato implementato l'impianto di rf magnetron sputtering del CR ENEA di Brindisi con la configurazione di deposizione ad angolo incidente (GLAD) costruendo in officina anche la componentistica di supporto per la deposizione in modalità fissa e rotante. Parallelamente sono state messi a punto nuove formulazioni di materiale organico ibrido (composto a base di Polianilina addizionata con grafite 20% wt) per migliorare la qualità di film sottile, ponendo particolare cura ad aspetti quale l'omogeneità, uniformità di spessore, adesione al substrato polimerico e flessibilità meccanica compatibile con la procedura di realizzazione dispositivo del tipo ORIGAMI.</p> <p><b><u>LA 1.3</u></b>  In questa LA sono state studiate e preparate soluzioni di PEDOT:PSS con dispersione di nanotubi di carbonio a parete singola e a parete multipla (SWCNT e MWCNT) con percentuali in peso di nanotubi dal 10% al %50%. Ogni soluzione è stata dapprima trattata termicamente per aumentarne la viscosità in modo da renderla stampabile con tecnica serigrafica e poi con la pasta ottenuta sono stati realizzati per stampa film su substrato flessibile PEN. Tali film sono stati caratterizzati otticamente ed elettricamente e sono state valutate le prestazioni termoelettriche migliori. Prima della caratterizzazione i film sono stati trattati in etilene-glicole per incrementare il proprio valore di conducibilità elettrica.</p>
<p align="center">UniMi</p>	<p><b><u>LA 1.5</u></b>  Nel corso del semestre è stato sviluppato un modello teorico-analitico in grado di quantificare l'incremento dell'efficienza a massima potenza di generatori termoelettrici basati su materiali termoelettrici esistenti e disponibili (<math>Bi_2Te_3</math> e Si, principalmente) a seguito della somministrazione di flussi termici, modulati nel tempo direttamente ovvero attraverso la variazione della differenza di temperatura applicata. Il modello realizzato consente un'analisi delle densità di potenza generate anche nel regime di grande segnale, dato che non introduce approssimazioni di linearizzazione. Il modello è stato quindi utilizzato per una valutazione quantitativa dell'incremento di potenza ottenibile, sia utilizzando carichi resistivi costanti sia carichi resistivi modulati nel tempo. Si è dimostrato come sia possibile ottenere un incremento &gt;50% della potenza erogabile media sul ciclo. Tale incremento è risultato indipendente dalla frequenza di modulazione mentre dipende dalla ampiezza di modulazione della temperatura.</p>
<p align="center">ENEA</p>	<p><b><u>LA 2.1</u></b>  L'attività sperimentale condotta presso il laboratorio di Faenza è stata incentrata sull'ottimizzazione del processo convenzionale di formatura per la fabbricazione di provini di materiale ceramico, a base di ossido di</p>

	<p>zinco (ZnO), da integrare come componenti nei dispositivi piroelettrici. Nel precedente PTR è stato evidenziato che provini con spessore sottile agevolano la loro integrazione diretta nel dispositivo e al contempo che una maggiore superficie attiva del componente incrementa l'efficienza piroelettrica del materiale ceramico.</p> <p>Sono state effettuate prove preliminari di pressatura uniassiale a partire da polvere commerciale micrometrica di ZnO per valutare le condizioni di pressione e la tipologia di stampo più idonee.</p> <p>Sono stati così definiti i parametri ottimali del processo di formatura convenzionale per la realizzazione di componenti di forma cilindrica e spessore sottile, caratterizzati da un rapporto della superficie attiva sullo spessore incrementato rispetto ai risultati ottenuti nel precedente PTR.</p> <p>Sono stati realizzati provini in verde e successivamente caratterizzati per la densità relativa e lo spessore in considerazione del ritiro dimensionale che si verifica nella successiva fase di sinterizzazione. Parallelamente sono state condotte prove preliminari di sinterizzazione per verificare che i provini rispettassero i requisiti di progetto (densità relativa <math>\geq 90\%</math> e spessore <math>\leq 2</math> mm).</p> <p>Nel laboratorio di Casaccia sono stati messi a punto circuiti per l'accumulo in condensatori di energia prodotta per effetto piroelettrico 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.</p> <p><b><u>LA 2.3</u></b></p> <p>Nel corso del semestre di progetto, sono stati identificati, acquisiti e caratterizzati i materiali piroelettrici avanzati per la realizzazione e sperimentazione di dispositivi piroelettrici stampati. In particolare, sono stati individuati il Polivinilidene fluoruro-Trifluoroetilene (PVDF-TrFE), copolimero del PVDF, ed il Niobato di Litio (LiNbO<sub>3</sub>), per la realizzazione di film compositi, con i quali riuscire ad ottenere una cospicua presenza di domini polari ad elevata elettroattività nei film stampati (condizione primaria affinché si manifesti piroelettricità), ampliando l'intervallo termico di processabilità del PVDF. Tra i vari rapporti VDF/TrFE, 80/20 mol% è stato preferito ad altri essendo in grado di garantire un più ampio range applicativo. Utilizzando alcuni solventi polari, sono state quindi eseguite prove preliminari di laboratorio dedicate alla dissoluzione e dispersione dei materiali selezionati, allo scopo di poter realizzare opportuni inchiostri con i quali depositare i materiali di interesse per mezzo della stampa.</p>
Uniroma2	<p><b><u>LA 2.5</u></b></p> <p>La prima fase del progetto presso il gruppo di "Tor Vergata" ha riguardato la scelta, la sintesi e la caratterizzazione di un materiale nanostrutturato innovativo. Sono stati in particolare realizzati nanopetali di Layered Double Hydroxides. Gli LDHs sono materiali layered che si formano anche con processi idrotermali a bassa temperatura mediante lo stacking di doppi strati di idrossidi di un metallo bivalente (nel nostro caso Zinco e Magnesio), parzialmente sostituito con un catione trivalente (nel nostro caso Alluminio). Tra ciascuno di questi strati (detti lamelle) e il successivo, il sistema è in grado di incorporare anioni semplici o anche</p>

	<p>molecole, dando vita ad una famiglia molto ricca di materiali, che mostrano numerose interessanti proprietà. Allo stato dell'arte, nessun gruppo di ricerca internazionale ha investigato sulla possibilità fenomeni piroelettrici nei materiali LDHs, in considerazione del fatto che nella sua forma cristallina ideale gli strati delle lamelle dovrebbero essere costituiti da unità aventi una forma di tipo simil-brucite (che prevede un catione metallico coordinato ottaedricamente con sei gruppi ossidrilici OH<sup>-</sup>). Un'unità cristallina di base di questo tipo è centrosimmetrica, cosa che non farebbe prevedere quindi la creazione di dipoli spontanei nelle lamelle dielettriche, e quindi non dovrebbe dare luogo a fenomeni piroelettrici (né tantomeno piezoelettrici) cioè fenomeni di polarizzazione in seguito a sollecitazioni meccaniche e termiche. Di fatto, però, misure preliminari dei dielettrici realizzati hanno dato chiara evidenza della formazione di due strati di carica di polarizzazione sulle facce opposte di uno strato di nanopetali. Prima della caratterizzazione elettrica, tutti i campioni sono stati studiati dal punto di vista strutturale (X-Ray Diffraction) che morfologico (microscopia SEM).</p>
<p>ENEA</p>	<p><b><u>LA 3.1</u></b></p> <p>Durante il primo semestre sono state valutate alcune configurazioni degli scambiatori di calore, precedentemente realizzati in materiale polimerico e in acciaio inossidabile AISI 316 mediante tecnologie additive. L'obiettivo è stato quello di definire una geometria compatibile con i processi di stampa a letto di polvere che consentisse una riduzione del peso, rispetto al progetto precedente, del 20%. Sono stati inoltre acquisiti i materiali per le prime prove di preparazione di materiali polimerici compositi ad alta conducibilità. L'obiettivo del progetto prevede la realizzazione di compositi con una conducibilità termica superiore ad 1W/mK. La scelta ha tenuto conto del processo di stampa stereolitografia, SLA, o DLP, digital light processing, che richiedono opportune caratteristiche della resina e del composito per una corretta polimerizzazione dei componenti realizzati. In ultimo, sono state valutate alcune possibili geometrie di massima per la stampa, mediante processo a letto di polvere a fascio di elettroni, EBM, di uno scambiatore di calore in lega di titanio. Sono stati presi in considerazione i limiti legati alla stampante, con volume di stampa pari a 200x200x380 mm<sup>3</sup>.</p> <p><b><u>LA 3.3</u></b></p> <p>Nel corso del primo semestre sono state individuate le migliori condizioni operative per aumentare la produzione dell'impianto plasma termici DC su polveri di acciaio SS316L, trattate nel precedente triennio. Più precisamente l'attività sperimentale ha visto prove di produzione a partire dalla polvere SS316L tipo -325mesh (-44micron) fornita da ThermoFisher, utilizzando un ugello torcia da 8mm con ghiera per alimentazione polveri con iniettore da 2,5mm ed angolo di alimentazione di 75°. La verifica dei risultati è stata effettuata mediante caratterizzazione morfologica (SEM), strutturale (XRD) e granulometrica delle polveri (PSD). Le polveri ottenute mostrano una discreta omogeneità delle dimensioni ed un buon grado di sferoidizzazione ma presentano una frazione di dimensioni nanometriche contenente impurezze (ossidi di Fe e Cr). Contestualmente al trattamento mediante plasma termico, è stato condotto uno studio di mercato finalizzato ad</p>

	<p>approvvigionare e processare filamenti MEX commerciali caricati con le polveri oggetto di studio: acciaio 316L ed allumina.</p> <p>E' stato, quindi, sviluppato un metodo di purificazione delle polveri di acciaio trattate; il metodo che prevede sonicazione in solvente e successivo lavaggio. Il processo di purificazione ha consentito di eliminare le impurezze nanometriche presenti nel prodotto migliorandone le caratteristiche di scorrevolezza.</p> <p><b><u>LA 3.5</u></b></p> <p>Gli obiettivi delle LA3.5 e 3.6 prevedono la realizzazione, mediante tecnologie additive, di un turbina per impianti per la produzione di energia a ciclo Rankine a fluido organico, ORC. L'attività ha previsto la progettazione di profili di paletta, con diverse inclinazioni, idonei a essere stampati in lega di titanio, Ti6Al4V, mediante un processo a letto di polvere a fascio di elettroni, EBM. L'attività prevede infatti la possibilità di ridurre quanto più possibile l'utilizzo di supporti per limitare le lavorazioni meccaniche successive. Inoltre sono state effettuate alcune valutazioni inerenti il dimensionamento della turbina. E' stato infatti verificata la possibilità di stampare una intera turbina sul piatto di stampa della EBM pari a 200x200x380 mm<sup>3</sup>. E' stato individuato un software specifico per la progettazione di turbomacchine.</p>
UNISA	<p><b><u>LA 3.8</u></b></p> <p>Nel corso del primo semestre 2022 sono stati selezionati, sintetizzati, caratterizzati e testati in sistemi elettrochimici convenzionali nuovi componenti nano-strutturati per elettrodi per la reazione di evoluzione di idrogeno (HER) in acqua di mare: (1) NiRuIr/G e (2) RuOsO<sub>x</sub>/G. L'obiettivo è stato quello di ottenere performance elettrocatalitiche elevate ricorrendo a materiali più economici di quelli tradizionalmente impiegati e in minori percentuali, ad esempio sotto forma di sottili film nanometrici. Inoltre, nell'ottica di impiegare tali materiali in prototipi elettrochimici stampati tramite Additive Manufacturing (AM), entrambi i catalizzatori sono stati supportati su grafene. Il grafene rappresenta infatti una scelta promettente, poiché non solo è economico e attivo come catalizzatore per l'HER, ma è anche ampiamente utilizzato e studiato nell'ambito dell'AM come componente di rinforzo nella struttura di diversi filamenti polimerici. Il catalizzatore NiRuIr/G è costituito da nanoparticelle di una lega di nichel, rutenio e iridio su <i>few-layer graphene</i>. Questa combinazione offre elevata resistenza alla corrosione e stabilità, grazie al Ru e all'Ir, oltre ad un'alta attività, grazie soprattutto all'Ir. Il grafene come supporto catalitico migliora sia stabilità che attività dei metalli. Il catalizzatore RuOsO<sub>x</sub>/G è formato da una nanostruttura quaternaria composta da rutenio, osmio e i loro ossidi su <i>few-layer graphene</i>. Questa combinazione sfrutta le proprietà anticorrosive del Ru e dell'Os, entrambi metalli del gruppo del Pt, ma con costo inferiore. Gli ossidi presenti favoriscono l'accumulo di cariche sulle inclusioni metalliche, contribuendo alla stabilità complessiva della struttura. Entrambi i catalizzatori sintetizzati hanno mostrato overpotential di un ordine di grandezza inferiore rispetto agli altri catalizzatori sintetizzati in letteratura, così come una maggiore stabilità in ambiente marino.</p>

<p>ENEA</p>	<p><b><u>LA 4.1</u></b>  Durante il primo semestre di progetto, l'attività di ricerca ha previsto una accurata analisi bibliografica di soluzioni tecnologiche con componenti ceramici operanti ad alte temperature per il settore energetico ed individuazione delle microturbine a gas (MTG) come ambito applicativo dei materiali ceramici sia mediante formatura convenzionale che tramite l'impiego di tecniche di Additive Manufacturing (AM), in particolare tecniche stereolitografiche che utilizzano sospensioni ceramiche fotosensibili (es. Digital Light processing – DLP). Il materiale ceramico identificato come promettente per applicazioni ad alta temperatura in componenti delle MTG è il nitruro di silicio (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>).</p> <p>Sono state individuate e acquisite le polveri di Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, sia per il metodo convenzionale che per la tecnologia DLP. Sono stati inoltre individuati i diversi componenti e additivi necessari alla formulazione della feedstock.</p> <p>Sono state formulate diverse miscele di polvere di Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e additivi di sinterizzazione e testati vari cicli termici per arrivare alla messa a punto del processo di fabbricazione convenzionale.</p>
<p>ENEA</p>	<p><b><u>LA 5.1</u></b>  Con l'obiettivo di ottenere materiali aventi le funzioni di elettrocatalizzatori, a partire da risorse facilmente e largamente disponibili, sono stati presi in considerazione alcuni polimeri elettrofilabili (acido polilattico (PLA), policaprolattone (PCL), acetato di cellulosa (AC), polivinilidene fluoruro (PVDF) e polivinilalcol (PVA)), al fine di verificare la loro processabilità per l'ottenimento di mat a base di nanofibre mediante la tecnologia dell'Electrospinning. A tale scopo sono state preparate soluzioni con i polimeri selezionati variando solventi, concentrazioni, tempi e temperature di miscelazione, per verificare successivamente la loro processabilità.</p>
<p>ENEA</p>	<p><b><u>LA 5.3</u></b>  Nel primo semestre della LA 5.3 ENEA ha prodotto catalizzatori supportati (NiCo su □-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) con lega di composizione Ni<sub>60</sub>Co<sub>40</sub> e caricamento al 35% in peso. Il processo di sintesi, precedentemente ottimizzato su lotti di 25 granuli, è stato adeguato a lotti di 300 granuli. Il materiale prodotto è stato caratterizzato nelle sue proprietà chimico-fisiche e funzionali e risulta costituito da nano-particelle supportate di lega metallica della composizione attesa, di diametro 39±9nm. Il materiale prodotto ha mostrato un leggero aumento delle proprietà di riscaldamento mediante induzione (Specific Absorption Rate) e della conversione del metano nella reazione di <i>steam reforming</i> a parità di condizioni operative (campo magnetico, flussi e composizione della miscela reagente) rispetto ad un campione di analoga composizione e caricamento al 30% (stato dell'arte).</p>