

**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. 3 – Periodo attività: 01/07/2023 – 31/12/2023

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 secondo semestre 2023 l'attività sperimentale condotta ha permesso:

- studio e realizzazione di maschere per l'ottimizzazione delle prestazioni di un dispositivo TEG verticali composto da metallo\semiconduttore a base dei materiali trasparenti (detto UNILEG);
- realizzazione dispositivi UNILEG a base dei materiali sviluppati nella presente proposta progettuale e loro test realistico in termini di stabilità e funzionalità;
- studio della stabilità chimica ed elettrica nel tempo di film stampati di materiale organico di tipo n e realizzazione di dispositivi TEG completamente organici

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.

In Casaccia sono stati ottenuti i primi campioni di polvere con il processo di sintesi di ZnO con un drogaggio di ioni metallici utilizzando il metodo di sintesi di chimica acquosa

All'interno della linea di attività LA2.2 nel laboratorio TEMAF di Faenza verranno realizzati componenti ceramici di forma cilindrica a spessore sottile a base di ZnO, ottenuti da stampa 3D

(Additive Manufacturing), da integrare nei dispositivi piroelettrici. Il secondo semestre di attività è stato finalizzato all'ottimizzazione della sospensione (slurry) ceramica fotosensibile per la stampa dei componenti mediante Digital Light Processing (DLP) e alla relativa caratterizzazione reologica e fotoreologica. Parallelamente, per quanto riguarda il processo ceramico convenzionale, sono stati definiti i parametri ottimali di sinterizzazione della nanopolvere di sintesi e i provini ottenuti sono stati caratterizzati dal punto di vista morfologico (SEM) e microstrutturale (XRD).

All'interno della LA 2.4, sono stati realizzati e sottoposti a caratterizzazione funzionale dispositivi stampati preliminari a base di materiali piroelettrici avanzati, depositati mediante gli inchiostri e le condizioni di processo messi a punti nella LA 2.3; inoltre, sono state acquisite le attrezzature dedicate al poling dei film stampati ed effettuati test preliminari per la messa a punto della metodica sperimentale. Nella prima fase della LA 2.6, sono stati progettati i primi circuiti di raccolta dell'energia, con un occhio alla versatilità necessaria per adattarsi a diversi tipi di nanogeneratori e a diversi tipi di fenomeni di harvesting. Si è inoltre iniziato ad introdurre, in parallelo agli LDH, la sperimentazione su materiali più standard, in particolare ossidi perovskitici.

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

All'interno della LA 3.2, 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 3.4, 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 il precedente 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. In questo semestre è proseguito lo studio sulla formulazione di manufatti per elettrolizzatori mediante stampa MEX.

La LA 3.6 è invece focalizzata sulla realizzazione, mediante additive manufacturing, di turbine per impianti ORC. L'attività ha visto la realizzazione in lega di titanio Ti6Al4V, mediante stampa con processo a letto di polvere a fascio elettronico (EBM), di una turbina per impianti ORC di potenza di 10kW.

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).

Nell'ambito della LA 4.2, ENEA ha prodotto, con la miscela di polveri ottimale per AM e mediante processo convenzionale, i provini necessari per la caratterizzazione. Sono inoltre proseguiti i test di ossidazione sul materiale di riferimento. Parallelamente, è stata definita la miscela di monomeri e il fotoiniziatore che costituiranno la resina fotosensibile in cui disperdere il ceramico per la preparazione dei primi slurry ceramici ed è stata effettuata una caratterizzazione reologica preliminare.

All'interno della LA 4.3 UNIBO ha sviluppato strumenti per la simulazione e la verifica sperimentale dei benefici ottenibili in termini di aumento di rendimento dall'utilizzo di materiali ceramici nelle MTG per la produzione di energia.

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.

All'interno della 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.

La LA 5.2 ha come obiettivo quello di individuare, testare e mettere a punto dei trattamenti chimici e/o termici da effettuare sui mat elettrofilati ottenuti nella precedente LA, al fine di massimizzare la loro attività elettrocatalitica, possibilmente su più di una reazione (es. ORR, OER, HER).

Le attività del Dip. Ingegneria dell'Innovazione – Laboratorio di Elettrochimica Applicata – Università del Salento [UniSalenIngInd2] all'interno della LA 5.5 hanno come obiettivo l'ottimizzazione dell'attività elettrocatalitica dei nuovi materiali ottenuti nelle LA 5.1 e 5.2, attraverso un'indagine dettagliata e una comparazione delle proprietà catalitiche di materiali aventi differenti fasi e morfologie, mediante tecniche elettrochimiche, spettroelettrochimiche e microscopiche.

ATTIVITA' SVOLTE

<i>AFFIDATARIO / COBENEFICIARIO</i>	<i>SINTESI DELLE ATTIVITÀ DI RICERCA SVOLTE</i>
ENEA	<p><u>LA 1.2</u> Durante il periodo di riferimento sono state studiate e messe a punto nuove geometrie di dispositivo con l'obiettivo di ottimizzare le prestazioni del dispositivo TEG verticale. In particolare, sono state realizzate le maschere per la deposizione dei materiali tramite tecniche PVD caratterizzate da un maggiore numero di termocoppie per unità di superficie trasversa captante del TEG, con conseguente aumento del fattore di efficienza. I dispositivi UNILEG realizzati a base dei materiali inorganici trasparenti sviluppati sono stati sottoposti a test realistico in termini di stabilità e funzionalità.</p> <p><u>LA 1.4</u> Durante il periodo di riferimento sono stati condotti studi sulla stabilità chimica ed elettrica nel tempo di film stampati e non mediante misure di conducibilità elettrica e di coefficiente di Seebeck. Ottimizzato il materiale organico sono stati realizzati e caratterizzati in termini di stabilità e funzionalità dispositivi TEG stampati completamente organici.</p>
UniMi	<p><u>LA 1.6</u> Nel semestre si è proseguito lo sviluppo delle tecnologie idonee alla realizzazione di prototipi di generatori termoelettrici basati su nanopillar di silicio ottenuti per Metal-Assisted Chemical Etching. Si è in particolare proceduto ad affiancare alla tecnica di electroplating sviluppata nel 3° semestre una tecnica basata sull'incapsulamento dei nanopillar in una</p>

	<p>matrice polimerica. La tecnica prevede il drop casting di una soluzione contenente il monomero e l'iniziatore sui nanopillar, seguita da un moderato riscaldamento (70 °C in vuoto) per promuovere la polimerizzazione e l'eliminazione del solvente. Il processo porta al completo incapsulamento dei nanopillar senza alternare l'ordinamento. Il polimero che ricopre le punte dei nanopillar viene infine rimosso per lappatura meccanica (rugosità residua 1 µm) e sulla superficie del sistema viene depositato un idoneo metallo (Al o Cu). I campioni così ottenuti presentano una maggiore stabilità meccanica rispetto ai dispositivi ottenuti per electroplating. I dispositivi sono stati quindi caratterizzati, rilevando come l'ablazione delle punte dei nanopillar porti alla realizzazione di contatti metallo-silicio virtualmente privi di difetti e le cui caratteristiche sono quindi interamente determinate dalla differenza tra le funzioni di lavoro dei due materiali. Questo determina la formazione di contatti rettificanti a bassi drogaggi e di contatti lineari (ohmici) ad alto drogaggio.</p> <p>Sul versante dei film sottili le deposizioni per sputtering sono state affiancate da crescite per evaporazione assistita da fascio elettronico, che consente la deposizione di film a più alte temperature. Sono stati realizzati film di silicio su supporti di silicio termicamente ossidato, che sono stati drogati nella fase di crescita con boro. Il materiale ottenuto è stato caratterizzato subito dopo la deposizione e dopo annealing a 1000 °C. Mentre i film as-grown risultano sostanzialmente non conduttivi, il trattamento di annealing evidenzia un significativo miglioramento delle caratteristiche di trasporto dei film la cui conducibilità elettrica risulta compatibile con un'ipotesi di diffusione del boro nel materiale durante il ciclo di trattamento termico.</p>
UniSalenIngInd1	<p><u>LA 1.7</u></p> <p>Durante questo semestre, è stata inizialmente effettuata una verifica della capacità predittiva del codice di modellazione numerica. Sono stati in particolare scelti due articoli di letteratura dettagliati da un punto di vista dei parametri di input e dei valori sperimentali riportati e questi ultimi sono stati confrontati con quelli ottenuti utilizzando, nelle stesse condizioni, il codice. Dopo aver verificato la capacità predittiva del codice, lo stesso è stato utilizzato per simulare le prestazioni del dispositivo TEG-PCM in condizioni differenti. In particolare, sono state scelte alcune località geografiche antitetiche da un punto di vista climatico, ed è stato simulato il comportamento del dispositivo con l'obiettivo di ricavare indicazioni guida per la progettazione del dispositivo. Inoltre, è stato utilizzato un tool di ottimizzazione per individuare, in ciascuna delle condizioni operative, il valore dei parametri progettuali capace di permettere la massimizzazione dell'efficienza di conversione.</p>
UniNapDipFisica	<p><u>LA 1.8</u></p> <p>Nel secondo semestre dell'attività, parallelamente all'analisi EPR è iniziata la caratterizzazione elettrica dei nuovi materiali.</p> <p>In particolare si è proceduto alla definizione di un protocollo standard per la realizzazione dei film sottili di PEDOT:PSS contenente eumelanina calcogenata quale dopante radicalico. Sono quindi stati misurati i parametri critici (conducibilità e coefficiente di Seebeck) in funzione delle condizioni di preparazione dei film al fine di ottimizzare queste ultime in</p>

	<p>un processo feedback.</p> <p>Partendo dalle dalle proprietà termoelettriche PEDOT:PSS ($S = 12 - 16 \mu\text{V/K}$ e $60 \text{ S/cm}(@300\text{K})$), che tuttavia a seguito del necessario dopaggio ai fini di incrementare la conducibilità vedono una riduzione del coefficiente Seebeck, è stato ideato e realizzato un processo di introduzione di polindoli seleninanti attraverso a) una polimerizzati in situ del precursore 3-selenociano-5,6-diidrossiindolo, e b) la ossidazione in fase liquida con SeCl_4 della blend PEDOT:PSS:DHI.</p> <p>Le iniziali misure hanno mostrato conduttività dell'ordine di $400 (\square\text{cm})^{-1}$ e un coefficiente di Seebeck intorno a $10 \mu\text{V/K}$. Da questa base si è avviato uno studio sistematico di ottimizzazione dei parametri di conduttività in funzione delle proprietà EPR che sarà sviluppata per il prosieguo del progetto.</p>
<p>ENEA</p>	<p><u>LA 2.2</u></p> <p>In Casaccia sono stati ottenuti campioni di polvere con il processo di sintesi di ZnO puro e con un drogaggio di ioni metallici inferiore al 10% atomico utilizzando il metodo di sintesi di chimica acquosa utilizzando come precursori lo Zn acetato, il Mg acetato e come agenti precipitanti NaOH o KOH. In particolare utilizzando l'impianto pilota, sono state ottenute nanopolveri di ZnO con basso drogaggio di Mg dell'ordine delle decine di grammi.</p> <p>Nella LA 2.2 in questo secondo semestre nel laboratorio TEMAF di Faenza sono proseguite le attività sperimentali iniziate nei mesi precedenti. In particolare, per quanto riguarda la DLP, una volta selezionato il disperdente più promettente ed individuato un idoneo fotoiniziatore, è stata sviluppata una sospensione (slurry) ceramica a base acrilica. Tale slurry, ottenuto dalla polvere commerciale di ZnO già impiegata per la messa a punto del processo ceramico tradizionale nella LA 2.1, servirà per la stampa dei componenti. Sulla base della procedura messa a punto nel semestre precedente sono state quindi condotte le prove di caratterizzazione reologica, per definire nei dettagli, concentrazioni ottimali di solido, disperdente, ma anche test fotoreologici per individuare la concentrazione più efficace di fotoiniziatore ed i tempi di fotopolimerizzazione.</p> <p>Parallelamente all'attività finalizzata alla stampa dei componenti mediante DLP, seppure non esplicitamente richiesto nei deliverables del progetto, per quanto riguarda il processo ceramico convenzionale, sono stati definiti i parametri ottimali di sinterizzazione della nanopolvere di sintesi. Il controllo del processo e la scelta dei parametri operativi sono stati effettuati sulla base dei risultati ottenuti nella LA 2.1 e con il supporto della caratterizzazione morfologica (SEM) e microstrutturale (XRD). I provini ottenuti sono stati inoltre caratterizzati dal punto di vista della densità, spessore, ritiro dimensionale e in termini di uniformità di spessore e di planarità.</p> <p><u>LA 2.4</u></p> <p>Nel corso del semestre di progetto, sono stati realizzati e sottoposti a caratterizzazione funzionale i primi dispositivi stampati a base di materiali piroelettrici avanzati, depositati mediante gli inchiostri e le condizioni di processo messi a punti nella LA 2.3. La caratterizzazione piroelettrica di detti campioni è stata effettuata mediante il set-up</p>

	<p>sperimentale sviluppato durante lo scorso PTR (Progetto 1.3). Sebbene non ancora sottoposti ad alcun trattamento di polarizzazione, i dispositivi preparati hanno mostrato una risposta piroelettrica, verificata adeguando le condizioni di misura e le successive elaborazioni alle correnti erogate da dispositivi non ottimizzati e, per questo, ancora distanti dagli obiettivi di progetto. In parallelo, sono state acquisite le attrezzature dedicate al poling dei film stampati (corona poling e piezometro) ed effettuati i primi test per la messa a punto della metodica sperimentale. Anche in questo caso, gli apparati messi in opera sono stati adattati alle specificità dei trattamenti di poling da effettuare e alle caratteristiche fisiche dei campioni da caratterizzare in termini di coefficiente piezoelettrico.</p>
<p>Uniroma2</p>	<p><u>LA 2.6</u> Conclusa la prima fase di caratterizzazione delle proprietà piroelettriche di materiali innovativi di LDH, all'inizio del WP2_LA6 si è reso necessario progettare e realizzare i primi circuiti di energy storage. Le prime prove sono state condotte mediante un gruppo di 8 condensatori, con la possibilità di passare manualmente da una connessione in serie ad una in parallelo e viceversa, per commutare dalla fase di raccolta alla fase di rilascio dell'energia. Dal momento che, a seconda delle tipologie di variazione della temperatura, è possibile l'inversione delle cariche di polarizzazione all'interfaccia, e quindi il cambio di segno delle correnti piroelettriche, il dispositivo deve prevedere anche un circuito raddrizzatore, per non perdere l'energia dovuta al passaggio di carica nel verso opposto. È inoltre allo studio (anche attraverso software di simulazione come Multisim) un secondo modello più sofisticato di circuito di raccolta basato su CMOS, che non richieda di effettuare in maniera manuale il cambio di connessioni per le fasi ricarica/rilascio. Anch'esso è stato dotato di un piccolo circuito raddrizzatore, con diversi concept che permettano di minimizzare caduta di tensione nella giunzione dei diodi, e massimizzare l'efficienza, nonostante la presenza di elementi capacitivi che potrebbero sfasare leggermente i segnali. Si sta cercando inoltre di rendere il circuito versatile, per adattarlo ai diversi livelli di tensione e di corrente che scaturiscono da diverse temperature e condizioni di lavoro, dalle diverse impedenze e, cosa ancor più importante, dai diversi tipi di fenomeni in gioco, per gestire e sfruttare ad esempio la contemporanea presenza di piroelettricità, piezoelettricità e triboelettricità. Contestualmente al concept del circuito di raccolta, dal punto di vista della scienza dei materiali, si è iniziato uno studio di fattibilità di materiali piroelettrici standard, come alcuni ossidi e perovskiti, da utilizzare in parallelo a quelli più innovativi. In particolare, lo studio riguarda la possibilità di realizzare circuiti partendo per es. da perovskiti nanostrutture (partendo dal BaTiO₃ ma non limitandoci ad esso).</p>
<p>ENEA</p>	<p><u>LA 3.2</u> L'attività sulla lega metallica ferritica, per le applicazioni in ambienti corrosivi alcalini, presenti all'interno di macchine ad assorbimento, ha visto la preparazione di un ordine, con relativa specifica tecnica, per la realizzazione di campioni per prove meccaniche e indagini microstrutturali da realizzare mediante tecnologie additive con processo di fusione laser a letto di polvere.</p>

La polvere di lega di titanio Ti6Al4V ELI, grade 23, acquisita nel precedente semestre, e fornita a maggio, è stata utilizzata per la stampa mediante EBM di parti di uno dello scambiatore di calore. La polvere ha una dimensione delle particelle compresa tra 45-106 micron ed è idonea ai processi di fusione mediante fascio elettronico.

L'arrivo, nell'ultimo periodo del semestre, di una stampante DLP con piatto di stampa di dimensioni 165 x 102,4 x 57,6 mm (HWD), ha permesso l'effettuazione di alcune prove di stampa di resina caricata con concentrazioni della carica ad alta conducibilità termica inferiori al 10% in peso. Le prove hanno visto la modifica dei parametri di stampa (in particolare altezza dello strato e tempo di esposizione). Sono state inoltre testate le sonde da 1 mm per le misure di conducibilità termica su campioni fini mediante metodo Hot Disk.

A settembre 2023 è stato effettuato un incontro con ARCAM GE, presso la sede di Göteborg, produttrice delle stampanti EBM per alcuni approfondimenti relativi al processo di stampa EBM e per attività di networking.

LA 3.4

Nel quarto semestre è proseguito lo studio sulla formulazione di manufatti per elettrolizzatori mediante stampa MEX. Mediante software SOLIDWORK sono stati realizzati i disegni relativi a possibili elettrodi. Le geometrie realizzate sono state di due tipi; seguendo le indicazioni reperite in letteratura, da un lato sono stati disegnati elettrodi semplici, capaci facilitare lo scambio soluzione /gas sull'elettrodo; altre geometrie più complesse sono state progettate con una disposizione "a reticolo" per massimizzare la superficie esposta al processo.

In questa fase i disegni CAD realizzati sono stati stampati in 3D utilizzando filamenti in materiale plastico, per verificare la stampabilità dei progetti ed apportare le eventuali modifiche realizzative.

E' iniziata l'analisi dei prodotti commerciali e delle esperienze disponibili in letteratura per la formulazione di nuovi filamenti MEX. Sono stati selezionati dei sistemi polimerici da testare nella preparazione dei filamenti e sono state avviate le procedure di acquisto dei polimeri e delle polveri commerciali da impiegare durante la sperimentazione.

LA 3.6

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 visto la progettazione di alcuni componenti, di opportuna geometria, per misure di rugosità. I campioni sono stati progettati per valutare la rugosità su superfici con diverse inclinazioni, rispetto al piano di stampa. Inoltre sono state effettuate delle osservazioni microstrutturali (microscopio ottico e SEM) dei campioni realizzati mediante EBM, previa opportuna preparazione, al fine di evidenziare le caratteristiche della superficie. Le immagini dei campioni in sezione, mostrano come sia limitata la presenza di difetti all'interno, in genere di forma sferica, mentre la superficie presenta una zona con particelle parzialmente fuse, che si estende per diverse decine di micron. Sono state quindi valutate diversi approcci per la riduzione della rugosità superficiale dei

	<p>componenti, oggetto di attività sperimentale del I e II semestre 2024. Tra questi sono state prese in considerazioni sia le lavorazioni meccaniche CNC, sia trattamenti superficiali (sabbatura, pallinatura, burattatura, vibrofinitura).</p> <p>A settembre 2023 è stato effettuato un incontro con ARCAM GE, presso la sede di Göteborg, produttrice delle stampanti EBM per alcuni approfondimenti relativi al processo di stampa EBM e per attività di networking.</p>
UniNapoliIngInd	<p><u>LA 3.7</u></p> <p>La linea di ricerca prevede l'utilizzo di tecniche di Additive Manufacturing per la stampa e lo sviluppo di scambiatori di calore bifase e prosegue le attività di ricerca sviluppate nel Piano Triennale precedente, durante il quale la stampa 3d è stata utilizzata per lo sviluppo di un prototipo di scambiatore di calore di tipo "flat" utilizzando la lega d'alluminio AlSi10Mg-0403. Sulla base dei risultati ottenuti sono state analizzate diverse geometrie per la realizzazione delle strutture porose necessarie al funzionamento del dispositivo e la possibilità di utilizzare altri tipi di materiali quali ad esempio le leghe di rame.</p>
UNISA	<p><u>LA 3.9</u></p> <p>Nel corso del secondo semestre 2023, dopo la fase preliminare di progettazione della LA precedente e in perfetta prosecuzione della stessa, sono stati in primo luogo stampati tramite FDM (stampante 3D Ultimaker 3S®) prototipi di elettrodi a geometria elicoidale costituiti da PLA conduttivo commerciale. Al fine di determinare il numero ottimale di avvolgimenti per favorire il distacco delle bolle di idrogeno, gli elettrodi stampati sono stati rivestiti con nanoparticelle metalliche supportate su <i>few-layer graphene</i> e successivamente testati per l'HER. I test sono stati condotti in condizioni statiche per evidenziare il fenomeno di formazione di bolle, dimostrando che la geometria con un solo avvolgimento offre le prestazioni migliori grazie a un adeguato compromesso tra elevata area superficiale dell'elettrodo e bassa resistenza al trasferimento di carica. Infatti, aumentando il numero di avvolgimenti a parità di lunghezza, la distanza tra questi diminuisce, compromettendo le prestazioni a causa di una maggiore resistenza all'interfaccia elettrodo-elettrolita.</p> <p>In secondo luogo, sono stati stampati (stampante 3D Ultimaker 3S®) diversi prototipi in PLA di cella in flusso di elettrolita, caratterizzati da geometrie e percorsi differenti. Ciascun prototipo è stato assemblato e sottoposto a test di tenuta che hanno consentito di individuare i prototipi con la geometria ottimale da impiegare per i test successivi.</p>
UniRoma1IngInd	<p><u>LA 3.10</u></p> <p>In questo semestre si sono valutati gli strumenti di progettazione della girante ai fini della generazione di un file di interscambio fabbricabile. A tale scopo sono state analizzate le conosciute tecniche di progettazione della geometria dei singoli elementi e sono stati tradotti in un sistema di modellazione parametrica. Alcuni problemi sono stati rilevati a livello di scalabilità poiché le giranti utili ai fini del progetto hanno necessariamente un diametro molto piccolo e la geometria del cucchiaio relativo rivela raccordo delle aperture troppo grandi. Al fine di eseguire prove di laboratorio sono state allestite diversi sistemi di misura e caratterizzazione. Per la finitura superficiale è stato modificato lo stilo di un profilometro al fine di misurare la rugosità sulla parte interna del</p>

	<p>cucchiaino. Per valutare la geometria e gli scostamenti dal modello virtuale di partenza sono state effettuate delle prove e sono stati individuati uno scanner a luce strutturata e uno a lama di luce. Il primo si è rivelato utile ai fini dell'allineamento automatico tra le diverse viste mentre il secondo permette una rapida caratterizzazione dell'interno del cucchiaino. Per misurare il rendimento della girante con metodi sperimentali è stato scelto un sistema di prova basato sulla misura della portata e della coppia all'albero. La geometria utile a quest'ultimo sistema è stato oggetto di studio di modellazione. Nello stesso periodo si sono approfonditi gli aspetti metodologici e quelli scientifici delle tecnologie scelte: il Selective Laser Melting, la Vat Photopolimerization e il Fused Deposition Modeling. Per ciascuna sono stati individuati modelli predittivi la qualità ottenibile e sono stati organizzati sotto forma di regole di orientazione in tavola. La tecnologia più efficiente in termine di finitura finale si è rivelata la stereolitografia. Sono stati considerati due tipi di sorgente: laser e ad array di LED. La sperimentazione successiva verrà condotta valutando preliminarmente i costi imputabili alla produzione in termini di investimento, tempi di fabbricazione, tempi di post fabbricazione, tempi di assiemaggio.</p>
<p>ENEA</p>	<p><u>LA 4.2</u></p> <p>Con la miscela di polveri ottimale SIN-AM, messa a punto nel primo semestre della LA 4.2, sono stati prodotti, mediante processo convenzionale, i provini necessari per la caratterizzazione meccanica e termomeccanica ed effettuare il confronto con il materiale convenzionale SIN-MC, a parità di processo di fabbricazione convenzionale. Essendo noto che la stampa 3D può indurre nel materiale degli orientamenti che incidono negativamente sulle proprietà meccaniche, si vuole verificare che il nuovo materiale candidato ad essere stampato 3D possieda, potenzialmente, caratteristiche termomeccaniche che soddisfino i requisiti di progetto.</p> <p>Parallelamente, sono stati individuati i componenti della resina acrilica (monomeri e fotoiniziatore) che andranno addizionati alla polvere ceramica per l'ottenimento della feedstock da stampare. Sono quindi stati predisposti i primi slurry ceramici fotosensibili, contenenti un quantitativo di polvere di SIN-AM minore rispetto a quello che la bibliografia suggerisce come teoricamente necessario, in modo da agevolarne la preparazione anche a ricetta non ottimizzata.</p> <p>Sono stati testati diversi additivi reologici per la preparativa dello slurry ceramico, selezionandoli tra un'ampia gamma di disperdenti. L'individuazione degli additivi reologici più promettenti per la preparativa di uno slurry ceramico fotosensibile e stampabile, è stata effettuata sulla base dei risultati delle caratterizzazioni reologiche condotte.</p> <p>In questo semestre sono, inoltre, proseguiti i test di ossidazione a diverse temperature sul materiale di riferimento SIN-MC (attività aggiuntiva), nell'ottica di verificare il comportamento del nitrato di silicio messo a punto quando esposto alle condizioni che simulano quelle di esercizio di una MTG.</p>

	<p>I risultati ottenuti in questo periodo di tempo non hanno evidenziato criticità e costituiscono l'output per il proseguo delle attività progettuali.</p>
<p>UniBo</p>	<p><u>LA 4.3</u> Durante il semestre n.4, il gruppo di lavoro si è focalizzato sullo sviluppo del modello dinamico zero-dimensionale digitale semplificato di una microturbina a gas (MTG) realizzato durante il periodo precedente. Grazie all'introduzione dei componenti e delle relazioni necessarie per la quantificazione del rendimento elettrico della MTG, indice principale di prestazione, è stato possibile ottenere un modello in grado di replicare il comportamento di un gruppo MTG semplice (compressore, camera di combustione e turbina).</p> <p>Questo processo ha riguardato l'introduzione di un modello semplificato della camera di combustione in grado di esplicitare il legame fra temperatura di ingresso turbina e massa di combustibile introdotta nel gruppo (input fondamentale per quantificare il rendimento). Inoltre, sono state identificate le condizioni operative in cui l'architettura MTG semplice è in grado di produrre potenza elettrica utile. Le simulazioni condotte sul modello di MTG semplice hanno permesso di ottenere una prima mappatura delle condizioni operative e una stima dell'efficienza del gruppo, operante in condizioni standard ed equipaggiato con giranti realizzate in materiale metallico. Sono poi state realizzate simulazioni finalizzate a quantificare il beneficio ottenibile da un incremento delle temperature di esercizio compatibile con le proprietà del materiale ceramico prodotto con metodo convenzionale definito e caratterizzato nel WP4. Per confrontare i risultati delle simulazioni con i valori tipici dei gruppi MTG diffusi in commercio, le comuni tecniche di incremento di rendimento tipicamente presenti nei gruppi MTG commerciali, come il recupero di energia termica dai gas di scarico e la cogenerazione, verranno implementate nel modello durante i periodi successivi.</p> <p>Parallelamente all'attività di modellazione, il gruppo di lavoro ha finalizzato l'acquisto del gruppo microturbina a gas (MTG) commerciale identificato nel precedente periodo di svolgimento del progetto.</p> <p>Con le informazioni, le dimensioni e le caratteristiche tecniche del MTG acquistato, è stato definito uno schema di massima e le specifiche tecniche minime per la realizzazione di un banco di prova per piccoli gruppi MTG. Nella fase successiva del progetto, verrà realizzato il design critico del banco di prova e dei sistemi accessori (sensori/attuatori/sistemi di acquisizione e controllo) necessari per la realizzazione del banco di prova per MTG di piccola taglia.</p>
<p>ENEA</p>	<p><u>LA5.2</u> Allo scopo di funzionalizzare i mat polimerici ottenuti nella LA5.1, per far sì che si ottengano materiali elettrocatalizzatori, le polveri a base di polianilina e carbonio mesoporoso, sia quelle tal quali che quelle trattate termicamente, sono state omogeneizzate con la soluzione polimerica di PVDF. Con tali soluzioni caricate sono stati prodotti dei mat, composti quindi di nanofibre "composite", sui quali saranno effettuati test per valutarne l'attività elettrocatalitica.</p> <p><u>LA5.4</u></p>

	<p>Nel secondo semestre della LA 5.4 Sono state eseguite, in collaborazione con UniRoma1Chi, delle caratterizzazioni chimico fisiche sui catalizzatori scaricati dal reattore dopo i test di attività catalitica per valutare eventuali modifiche delle proprietà dei materiali in seguito ai test funzionali nella reazione di <i>steam reforming</i>. Ha preso il via una campagna sperimentale per misurare l'attività catalitica di materiali selezionati per la reazione di bireforming al variare dei parametri di processo, in particolare l'energia fornita al sistema ed i flussi di gas. E' stato valutato l'effetto di tali parametri sui valori di conversione di metano e anidride carbonica ed il rapporto idrogeno/CO in uscita.</p>
UniSalenIngInd2	<p><u>LA5.5</u> Le polveri a base di polianilina e carbonio mesoporoso, sia tal quali che trattate termicamente, ottenute nella LA 5.2, sono state studiate sia mediante spettroscopia Raman che mediante spettroscopia FTIR, al fine di caratterizzare la struttura molecolare dei materiali, per poi andare a compararne le proprietà catalitiche.</p>
UniRoma1Chi	<p><u>LA5.6</u> I campioni NiCo/Al₂O₃ sono stati caratterizzati mediante microscopia elettronica FE-SEM (Auriga Zeiss) post reazione di catalisi magnetica per steam- e bi-reforming del CH₄ ad alta temperatura presso ENEA (WP5-LA4), con lo scopo di valutare sia variazioni morfologiche rispetto ai corrispondenti catalizzatori freschi, sia la formazione di depositi carboniosi derivati da reazioni collaterali. Le misure sono state effettuate su porzioni di campione prelevate in diverse posizioni nel reattore catalitico. Le immagini dei campioni hanno mostrato fenomeni di sintering, la cui entità dipendeva</p> <ol style="list-style-type: none"> 1) dalla concentrazione di Co. Infatti, nel campione più concentrato, Ni₃₀Co₇₀, che ha raggiunto temperature operative più alte, le particelle di lega raggiungono un diametro medio maggiore rispetto a quelle del campione fresco (circa 70 nm vs 34 nm), e il supporto si trasforma da α-Al₂O₃ a γ-Al₂O₃, indipendentemente dalla reazione effettuata; il sintering è praticamente assente nel campione più diluito in Co, Ni₅₀Co₅₀, dove dopo steam reforming per 20 ore, si osservano particelle di lega NiCo ancora ben disperse, di forma sferica e dimensioni abbastanza uniformi con un diametro medio simile a quello del campione fresco (35 nm vs 33 nm). 2) dalla posizione nel reattore (altezza nel letto catalitico e vicinanza alle pareti), evidenziando quindi gradienti di temperatura presenti nel reattore durante la reazione. In particolare, dopo bi-reforming del CH₄, la porzione di catalizzatore localizzata al centro del reattore evidenzia particelle il cui diametro medio è maggiore rispetto a quelle più esterne o più in alto o più in basso nel reattore, probabilmente per la temperatura maggiore sperimentata in atmosfera umida. Questo effetto è più marcato nel campione più concentrato in Co in cui il gradiente di temperatura è più marcato. <p>In tutte le immagini post catalisi non sono stati rilevati depositi carboniosi, indicando l'assenza di reazioni collaterali rilevanti per la stabilità dell'attività.</p>