

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. 5 – Periodo attività: 01/01/2024 – 30/06/2024

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 2024 è stata condotta attività sperimentale e di studio per:

- Progettazione e realizzazione di sistemi per la valutazione della resistenza dei materiali trasparenti al degrado naturale ed all'invecchiamento accelerato UV;
- Implementazione del set up per la caratterizzazione funzionale dei dispositivi a struttura verticale "non compatta" al fine di prevenire fenomeni di danneggiamento dei materiali attivi sottoposti a piegatura multipla;
- Definizione di una strategia tecnologica per la realizzazione di strati n-type tramite deposizione di film p-type in SWCNT e successivo drogaggio chimico selettivo, sfruttando le elevate prestazioni e stabilità delle reti di nanotubi di carbonio a singola parete.
- Formulazione e ottimizzazione di inchiostri SWCNT per deposizione serigrafica, con caratterizzazione termoelettrica (Seebeck e conducibilità) e confronto tra drop casting e serigrafia, confermando il potenziale dei film p-type per giunzioni p-n ad alte prestazioni e dispositivi termoelettrici stampabili e scalabili.

All'interno della LA 1.6 l'attività condotta ha riguardato la preparazione di film sottili di silicio nanocristallino fortemente drogato con boro, realizzati in ambiente privo di idrogeno tramite tecniche di sputtering e co-sputtering. L'obiettivo è stato quello di ottenere film nei quali la precipitazione di fasi SiBx ai bordi di grano, indotta da trattamenti termici a 1000 °C, permettesse il cosiddetto energy filtering, migliorando le proprietà termoelettriche del materiale. La presenza di idrogeno, infatti, ostacola la formazione delle fasi precipitate, riducendo l'efficacia del fenomeno. I campioni, depositati sia su substrati ossidati sia su allumina policristallina, sono stati trattati termicamente e caratterizzati elettricamente e morfologicamente (SEM e TEM), mostrando una parziale ricristallizzazione del silicio con nanograni dell'ordine di 10 nm e una

concentrazione di boro attiva tra 10^{15} e 10^{17} cm⁻³. Successivamente è stata sperimentata la crescita su substrati di allumina, ottenendo film nanocristallini anche in assenza di idrogeno e a temperature moderate (200–800 °C).

Parallelamente, sono stati realizzati nanopillar di silicio monocristallino tramite la tecnica MACE (Metal-Assisted Chemical Etching), impiegando differenti combinazioni di reagenti (HF, AgNO₃, H₂O₂, Na₂S₂O₈) e catalizzatori metallici (Ag, Au). Sono state così ottenute “foreste” di nanopillar con lunghezze variabili da 1 a 20 µm e messe a punto strategie per evitare la loro aggregazione dovuta alle forze capillari nella fase di asciugatura. È stata inoltre sviluppata una procedura di deposizione elettrochimica per la formazione di contatti ohmici selettivi sulle punte dei nanopillar, utilizzando strati sottili di Cr e Cu come elettrodi di semina per la crescita controllata del rame. Queste strutture sono state poi impiegate per le misurazioni di conduttanza e caratteristiche elettriche.

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).

Nel Laboratorio ENEA della Casaccia, per la linea di attività LA2.2, nel primo semestre di attività, sono state sintetizzate pastiche ceramiche di ossido di Zinco che è un materiale piroelettrico a basso costo, a bassa tossicità ed ecologico. E' stato ottimizzato il processo di sintesi per ottenere un processo più efficiente e semplice ed è stato drogato lo ZnO per migliorare le caratteristiche piroelettriche dei provini. Le pastiche sono state prodotte massimizzando la densità del materiale ed incrementando il rapporto superficie/spessore. Sono stati ottenuti tre lotti di polvere di cui una di ZnO e due di ZnO drogato con Mg, sono state caratterizzate le proprietà piroelettriche dei provini di ZnO e di ZnO drogato con Mg ottenuti dalla sintesi. Sono stati messi a punto i dispositivi piroelettrici per accumulo di energia.

All'interno della linea di attività LA2.2 nel laboratorio ENEA 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. Nel primo semestre di attività dell'ultimo anno di progetto è stata finalizzata la composizione della sospensione (slurry) ceramica fotosensibile per la stampa dei componenti mediante Digital Light Processing (DLP) e con essa sono state effettuate preliminari prove di stampabilità. Parallelamente con la nanopolvere di sintesi, attraverso processo ceramico convenzionale, sono stati realizzati provini e forniti, anche se non esplicitamente richiesto dal progetto, come componenti.

All'interno della LA 2.4, sono stati realizzati e sottoposti a trattamenti di corona poling film stampati utilizzando gli inchiostri e le condizioni di processo sviluppati nella LA 2.3. I campioni trattati hanno mostrato una risposta piroelettrica, come da obiettivi di progetto. In parallelo, sono stati realizzati un setup sperimentale per la caratterizzazione delle curve polarizzazione-campo elettrico e un apparato per la caratterizzazione funzionale dei dispositivi stampati sottoposti ad irraggiamento.

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

All'interno della LA 3.2 è previsto lo sviluppo di una lega con composizione ottimizzata, al fine di realizzare scambiatori di calore per macchine ad assorbimento. La composizione della lega ha richiesto alcune modifiche rispetto a quella definita inizialmente. Questa verrà prodotta successivamente in forma di laminati e di polvere. Inoltre è stata definita la geometria dello scambiatore di calore da realizzare mediante processo 3D Electron Beam Melting, presso il CR casaccia dell'ENEA.

All'interno della LA 3.4 è proseguito lo studio sulla formulazione di manufatti per elettrolizzatori mediante stampa MEX. Gli elettrodi stampati nel semestre precedente sono stati sinterizzati utilizzando le apparecchiature disponibili presso il CR ENEA Portici.

Le attività della 3.6 sono state condotte diverse prove, finalizzate alla riduzione della rugosità superficiale di campioni prodotti mediante il processo additivo Electron Beam Melting (EBM). Le prove hanno considerato principalmente prove effettuate mediante burattatura, studiandone i profili di rugosità. L'obiettivo, che verrà perseguito nell'ultimo semestre del progetto, è quello di migliorare la finitura superficiale dei componenti realizzati mediante EBM. E' stato ulteriormente ottimizzato il software di simulazione del ciclo

termodinamico per diversi tipi di fluidi organici. Questi fluidi possono essere utilizzati all'interno di impianti Organic Rankine Cycle (ORC), per la produzione di energia da fonti rinnovabili e flussi di scarto.

Il WP4 prevede lo studio e sviluppo di feedstock ceramiche destinate 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 ottimizzato la feedstock ceramica per la stampa DLP di provini e dimostratori per la messa a punto di parametri di stampa e dei cicli termici di degasaggio e sinterizzazione su provini preliminari. I provini sinterizzati sono serviti per la caratterizzazione chimico-fisica morfologica e meccanica del materiale ottenuto mediante stampa DLP.

All'interno della LA 4.3, UNIBO ha sviluppato simulazioni FEM per la valutazione meccanica della girante ceramica della microturbina e ha esteso il modello termodinamico del sistema MTG, introducendo scambiatori di calore e funzioni di rigenerazione; inoltre, ha completato la progettazione meccanica ed elettronica della piattaforma di test per l'integrazione del gruppo MTG.

Le attività previste nel WP5 hanno come obiettivo la validazione sperimentale di catalizzatori magnetici sintetizzati in ENEA (nanoparticelle di lega NiCo supportate) nel processo di bi reforming per la produzione di syngas, sfruttando l'energia di un campo magnetico alternato per generare calore di processo. Scopo della LA è l'elettificazione dei processi di reforming del metano per aumentare la sostenibilità dei processi di produzione di idrogeno.

ATTIVITA' SVOLTE	
AFFIDATARIO / COBENEFICIARIO	SINTESI DELLE ATTIVITÀ DI RICERCA SVOLTE
ENEA	<p><u>LA 1.2</u> Durante il periodo di riferimento è stata progettata e realizzata una camera UV dedicata ai test di invecchiamento accelerato sui materiali trasparenti (AZO, GaZO e CuI), dotata di LED multispettrali (200-400 nm) riflettori, sensori e software di controllo. Contestualmente, è stato messo a punto il protocollo sperimentale per la valutazione del degrado indotto in camera UV, in conformità alla norma GB/T19394 con definizione dei parametri di esposizione e modalità di acquisizione dati. In parallelo, è stato sviluppato un sistema outdoor per la misura della trasmittanza solare reale, composto da spettro-radiometro con fibra ottica e sfera integratrice, installato su finestre orientate a sud. L'attività sperimentale si è focalizzata sulla realizzazione di provini su substrati Sodalime con film sottili di materiale attivo ottenuto tramite tecniche di deposizione PVD. In riferimento al set up di misura per la caratterizzazione dei dispositivi è stato ideato e realizzato un sistema per bloccare il substrato flessibile in configurazione estesa. Tale sistema risulta utile per la caratterizzazione funzionale di dispositivi verticali "non compatti", al fine di prevenire fenomeni di danneggiamento dei materiali attivi sottoposti a piegatura multipla.</p> <p><u>LA 1.4</u> Nel periodo di riferimento, l'attività di ricerca è stata orientata alla definizione di una strategia tecnologica per la realizzazione degli strati n-type del generatore termoelettrico, mediante un approccio indiretto basato sulla deposizione iniziale di film p-type e successiva conversione controllata della conduzione tramite drogaggio chimico selettivo. Sulla base dell'analisi della letteratura scientifica più recente, le reti di nanotubi di carbonio a singola parete (SWCNT) sono state individuate come materiale di elezione per</p>

	<p>la realizzazione di film p-type ad alte prestazioni, grazie alla loro elevata conducibilità elettrica, flessibilità di processo e stabilità ambientale.</p> <p>L'attività sperimentale ha riguardato la formulazione e ottimizzazione di inchiostri a base di SWCNT per deposizione serigrafica, con particolare attenzione a parametri di processo quali concentrazione in peso delle dispersioni, selezione e combinazione dei solventi, metodologie di dispersione e caratteristiche del telaio di stampa e condizioni operative.</p> <p>A scopo preliminare, i film sono stati realizzati mediante drop casting per consentire la caratterizzazione termoelettrica in condizioni controllate, con misure sistematiche di coefficiente di Seebeck e conducibilità elettrica in funzione della temperatura.</p> <p>Successivamente, le medesime misure sono state estese ai film depositati per serigrafia, consentendo un confronto diretto tra le prestazioni delle due tecnologie di deposizione.</p> <p>L'analisi comparativa dei risultati ha permesso di correlare le proprietà termoelettriche dei film p-type serigrafati con quelle ottenute nell'ambito dell'attività 1.3, dedicata agli stati trasportatori di lacune. I dati raccolti confermano la validità delle reti SWCNT come piattaforma funzionale per la realizzazione di giunzioni p-n ad alte prestazioni, ottenibili mediante drogaggio chimico controllato, aprendo la strada all'ottimizzazione di dispositivi termoelettrici stampabili e scalabili.</p>
UniMi	<p><u>LA 1.6</u></p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Messa a punto di una metodologia di preparazione di film sottili di silicio nanocristallino fortemente drogato boro con tecniche di sputtering: sono stati messi a punto protocollo di crescita sia per sputtering sia per evaporazione di silicio nanocristallino a livelli di drogaggio variabili (da virtualmente intrinseco a fortemente drogato) 2. Preparazione di nanopillar di silicio monocristallino con tecniche di attacco chimico in soluzione: usando la tecnica MACE (Metal-Assisted Chemical Etching) sono stati ottenuti nanopillar di silicio sia di tipo n sia di tipo p. Per la prima volta è stato possibile realizzare con il MACE nanopillar di silicio di tipo p con drogaggio $\geq 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, dimostrando la possibilità di realizzare sistemi termoelettrici di recupero di calore senza ricorrere a materiali a ridotta geodisponibilità (tellururi) 3. Protocollo per la creazione di contatti ohmici su nanopillar di silicio con tecniche di deposizione elettrochimica da soluzione: sono stati realizzati contatti ohmici (lineari) attraverso la crescita di contatti in Cu localizzati sulle punte dei nanopillar usando tecniche di deposizione da soluzione (per via elettrochimica).
UniSalenIngInd 1	<p><u>LA 1.7</u></p> <p>Durante questo semestre, si è dapprima approfondita la letteratura riguardante, da una parte, il posizionamento di TEG in involucri edilizi con la finalità di alimentare nodi sensore per la gestione energetica; dall'altra, l'utilizzo di PCM per migliorare le prestazioni del sistema di harvesting nel suddetto contesto; infine, le modalità attraverso le quali sia possibile modellare il suddetto sistema, coniugando affidabilità dei risultati con semplicità del modello e delle modalità di utilizzo dello stesso.</p> <p>Tale ricerca preliminare ha permesso di individuare la disposizione dei vari blocchi costituenti il sistema TEG-PCM rispetto al gradiente termico (differenza tra la temperatura all'interno e l'esterno dell'involucro) nonché un modello con le suddette caratteristiche. Si è proceduto pertanto con l'implementazione del modello, di tipo unidimensionale a parametri concentrati, optando per il linguaggio Python. Il modello è stato concepito in maniera tale da permettere la modifica della disposizione dei blocchi costituenti rispetto al gradiente di temperatura, della temperatura di fusione e del volume del PCM, nonché del profilo della temperatura esterna all'involucro, sia in periodo diurno che in periodo notturno. Una volta assegnato il profilo della temperatura esterna, il modello è in grado di calcolare la temperatura del PCM ed in corrispondenza delle facce del TEG; in funzione di queste, poi, è possibile stimare la potenza prodotta dal dispositivo e l'efficienza di conversione.</p>

UniNapDipFisica	<p>LA1.8</p> <p>Nel primo semestre del II anno del progetto lo studio ha previsto realizzazione e caratterizzazione delle blend di PEDOT e eumelanina che sono state create integrando pigmenti di eumelanina in un prodotto commerciale PEDOT:PSS (PH 1000).</p> <p>I pigmenti di eumelanina sono stati formati mediante polimerizzazione ossidativa del 5,6-diidrossindolo (DHI). L'integrazione ha comportato la dissoluzione di quantità appropriate di DHI nella preparazione PH1000, la deposizione della miscela e la successiva polimerizzazione ossidativa dei precursori indolici in uno strato di film sottile solido. Per l'indagine specifica descritta nelle fonti, sono stati realizzati film sottili di EuPH con diversi rapporti in peso DHI/PEDOT.</p> <p>Le miscele studiate sono state designate come:</p> <ul style="list-style-type: none"> • EuPH25: miscele con un rapporto DHI/PEDOT del 25%. • EuPH50: Miscele con un rapporto DHI/PEDOT del 50%. • EuPH75: Miscele con un rapporto DHI/PEDOT del 75%. <p>Il processo di fabbricazione ha previsto la preparazione di soluzioni madri DHI/(PEDOT:PSS) con rapporti di 0,25/0,75, 0,5/0,5 e 0,75/0,25 p/p. Queste miscele sono state utilizzate per realizzare film sottili tramite drop casting o spin coating. I film sono stati quindi sottoposti a polimerizzazione allo stato solido indotta da ammoniaca (AISSP) per ottenere i film sottili finali di EuPH. Oltre alle miscele, sono stati preparati anche film di sola DHI-eumelanina e sola PEDOT:PSS (bianchi).</p> <p>Sui campioni in forma di fil sottile è stata effettuata una completa caratterizzazione chimico fisica che ha incluso: misura degli effetti Hall Seebeck in film sottili (Charge Carrier Concentration (Sheet [$1/\text{cm}^2$]/Bulk [$1/\text{cm}^3$]) Hall-Constant [cm^3/C] Hall-Mobility [cm^2/Vs] Sheet resistance [Ω] Resistivity [Ωcm] Conductivity [S/cm] Alpha (horizontal/vertical ration of resistance) Megneto resistance Seebeck Coefficient [$\mu \text{V/K}$]).</p>
ENEA	<p>LA 2.2</p> <p>Presso il laboratorio ENEA della Casaccia Le attività hanno avuto come oggetto principale la sintesi di nanopolveri di ZnO in fase wurtzite per la produzione di provini da caratterizzare ed impiegare in dispositivi piroelettrici.</p> <p>L'ossido di zinco è un materiale a basso costo, con bassa tossicità, ottenibile con metodiche sostenibili.</p> <p>Sono stati prodotti tre lotti di polveri, di cui due drogate con Mg, con l'impianto pilota di Casaccia in condizioni di sintesi blande (60°C per 5 ore), impiegando acetato di zinco diidrato (precursore), NaOH o KOH (agenti precipitanti) e come solventi alcool etilico e acqua deionizzata. La produttività è dell'ordine del centinaio di grammi per batch. Il trattamento post sintesi è consistito in asciugatura (60°C per un'ora) e mantenimento a 400°C per due ore. Le polveri drogate sono state ottenute aggiungendo Mg acetato tetraidrato 0,1 % mol.</p> <p>Per la caratterizzazione microstrutturale sono state svolte osservazioni al SEM, analisi EDS e misure diffrattometriche. Il SEM (FE-SEM LEO 1530) ha mostrato cluster di particelle sfaccettate di dimensioni variabili, ordine di grandezza tra 10 e 100 μm. Si riscontrano dimensioni diverse, minima e massima, a seconda dell'agente precipitante usato e dell'aggiunta o meno di Mg. L'EDS delle polveri drogate ha mostrato la presenza di Mg nel campione prodotto con NaOH a differenza di quello con KOH in cui non è stato rilevato. I diffrattogrammi (strumento SmartLab Rigaku) hanno evidenziato, nei limiti</p>

	<p>della risoluzione, la presenza di una sola fase cristallina esagonale di tipo wurtzite; nelle polveri drogate prodotte con NaOH si è osservato MgO (circa 5% in peso).</p> <p>Per quanto riguarda il laboratorio ENEA di Faenza, nella LA 2.2 è previsto lo sviluppo di sospensioni ceramiche fotosensibili, da caricare con polvere micrometrica commerciale di ZnO, per la messa a punto di tecniche di formatura di Additive Manufacturing (AM), mediante tecnologia Digital Light Processing (DLP). La DLP verrà utilizzata per la stampa di componenti cilindrici di spessore sottile da integrare direttamente nei dispositivi piroelettrici. A questo scopo, nel primo semestre dell'ultimo anno di progetto, l'attività è stata finalizzata alla messa a punto della sospensione (slurry) ceramica fotosensibile per la stampa dei componenti mediante DLP anche utilizzando i nuovi sistemi di miscelazione acquistati a tal proposito all'interno del progetto. La tipologia di pretrattamento a cui sottoporre la polvere di ZnO commerciale e i parametri operativi ottimali sono stati definiti anche con il supporto della caratterizzazione morfologica (SEM) e microstrutturale (XRD). Il contenuto solido ottimale è stato invece determinato attraverso la caratterizzazione reologica e fotoreologica, utilizzando la procedura messa a punto precedentemente. La sospensione ceramica fotosensibile è stata ottimizzata tenendo conto delle caratteristiche reologiche necessarie per la stampa, in modo che rispettasse i vincoli di progetto imposti sul contenuto solido e sulla viscosità, ma anche in termini di ritiro dimensionale che si verifica inevitabilmente nella successiva fase di sinterizzazione. La sospensione è stata quindi utilizzata per effettuare alcune prove di stampa preliminari. Parallelamente, anche se non previsto dai deliverables del progetto, per quanto riguarda il processo ceramico convenzionale, stati prodotti alcuni provini realizzati con la nanopolvere di sintesi, dopo avere individuato il processo di sinterizzazione ottimale. Tali provini sono stati forniti come componenti da integrare direttamente nei dispositivi piroelettrici, dopo validazione relativa alla densità e allo spessore, considerando come riferimento i vincoli di progetto richiesti nella LA 2.1 per la polvere commerciale ed il processo ceramico convenzionale.</p> <p><u>LA 2.4</u></p> <p>Nel corso del semestre di progetto, i film stampati a base di materiali piroelettrici avanzati, depositati utilizzando gli inchiostri e le condizioni di processo messi a punto nella LA 2.3, sono stati sottoposti a trattamenti di corona poling, sia appena stampati (ancora fluidi) che post-stampa (asciutti). I campioni trattati sono stati sottoposti a caratterizzazione piezoelettrica e piroelettrica mediante il set-up sperimentale sviluppato durante lo scorso PTR (Progetto 1.3), mostrando prestazioni in linea con gli obiettivi prefissati di progetto. In parallelo, è stato realizzato un setup sperimentale per la caratterizzazione delle curve polarizzazione-campo elettrico dei campioni realizzati ed è stato ultimato un apparato sperimentale per la caratterizzazione funzionale dei dispositivi piroelettrici stampati sottoposti ad irraggiamento.</p>
Uniroma2	<p><u>LA 2.6</u></p> <p>Conclusa l'attività di progettazione e realizzazione di primi circuiti di energy storage per testare le possibilità di raccolta di energia mediante nanogeneratori, le attività svolte in questo primo semestre del 2024 hanno riguardato lo studio di materiali piroelettrici di tipo LDH e standard in matrici elastomeriche con lo scopo di trovare prime evidenze sperimentali di segnali piroelettrici. Nel dettaglio, sono state immerse nanopolveri commerciali di BaTiO₃ (un materiale ben conosciuto per le sue proprietà dielettriche) oppure un materiale innovativo come gli LDH di Magnesio e Zinco in due diversi elastomeri: l'Ecoflex ed il Polidimetilsilossano (PDMS) ottenendo, sperimentalmente quattro combinazioni di campioni. Inoltre, al fine di favorire un possibile orientamento dei dipoli che eventualmente dovessero formarsi nei cristalliti di BaTiO₃ o di LDH alcuni dei campioni sono stati sottoposti a <i>poling</i>, cioè all'applicazione di una differenza di</p>

	<p>potenziale e quindi di un campo elettrico durante la fase di <i>curing</i> (cura per la polimerizzazione) realizzato a differenti valori di temperatura.</p> <p>La prima caratterizzazione è stata di tipo strutturale: mentre i campioni sia di LDH che di BaTiO₃, sottoposti ad indagine a raggi X, hanno evidenziato picchi di diffrazione molto stretti e intensi, a testimonianza della presenza dei cristalliti, i campioni di semplici elastomeri PDMS ed ECOFLEX hanno mostrato solo larghe bande di diffrazione. In tutti i casi le posizioni dei picchi e delle bande sono in accordo con i risultati già presenti in letteratura. Le prime misure di piroelettricità sono state effettuate realizzando poi dei quadrati di lato inferiore al centimetro quadrato, con l'elettrodo superiore e fissando il tutto nel <i>case</i> di misura già precedentemente descritto. L'elettrodo inferiore è in contatto con la cella Peltier e con il termometro. Le misure di corrente piroelettrica sono state effettuate per tutti i campioni sia con il metodo a onda quadra che con il metodo di Sharp-Garn per diverse temperature di offset. Sebbene le correnti piroelettriche siano ancora estremamente ridotte, i risultati ottenuti costituiscono comunque una incoraggiante novità nel campo dei campioni piroelettrici e flessibili, meritevoli certamente di ulteriore ottimizzazione dei metodi di contattazione, di poling, e delle concentrazioni di nanopolveri.</p>
ENEA	<p><u>LA 3.2</u></p> <p>La LA 3.2 considera la possibilità di realizzare sistemi di scambio di calore mediante processi di manifattura additiva. Queste tecnologie infatti consentono la realizzazione di componenti con geometrie interne particolarmente convolute. All'interno della LA 3.2 è infatti previsto lo sviluppo di una lega con composizione ottimizzata, al fine di realizzare scambiatori di calore per macchine ad assorbimento. La composizione della lega ha richiesto alcune modifiche rispetto a quella definita inizialmente. Questa verrà prodotta successivamente in forma di laminati e di polvere. Inoltre è stata definita la geometria dello scambiatore di calore da realizzare mediante processo 3D Electron Beam Melting, presso il CR Casaccia dell'ENEA.</p> <p><u>LA 3.4</u></p> <p>Nel quinto semestre è proseguito lo studio sulla formulazione di manufatti per elettrolizzatori mediante stampa MEX. Gli elettrodi stampati nel semestre precedente sono stati sinterizzati utilizzando le apparecchiature disponibili presso il CR ENEA Portici. Durante questa fase è stata messa a punto e testata una metodica per il riciclo dei manufatti stampati non conformi. E' stato realizzato un filamento a partire dagli scarti di stampa MMEX ed è stato utilizzato con successo per stampare e sinterizzare geometrie semplici. Con i risultati raccolti è stato pubblicato un lavoro in collaborazione con UniBG. e sono stati condotti i test di produzione della polvere SS316L utilizzando l'impianto basato sul plasma termico DC installato presso il CR. ENEA Portici.</p> <p>I test sono stati condotti partendo dalle migliori condizioni di processo riportate nella LA 3.3 Sono state condotte repliche per produrre i quantitativi di polvere necessari allo svolgimento delle fasi successive della LA. Circa 400 g di campione sono stati trattati per ogni test con un recupero della polvere medio pari al 93% in ogni prova.</p> <p>Sono iniziati i test di produzione dei filamenti per stampa MMEX utilizzando le polveri prodotte. Partendo dalle indicazioni rilevate in letteratura, sono state testate 20 diverse formulazioni variando il contenuto e le quantità di leganti ed additivi. Le miscele sono state caratterizzate mediante TGA e SEM.</p> <p><u>LA 3.6</u></p> <p>Le attività della 3.6 sono state condotte diverse prove, finalizzate alla riduzione della rugosità superficiale di campioni prodotti mediante il processo additivo Electron Beam Melting (EBM). Le prove hanno considerato principalmente prove effettuate mediante</p>

	<p>burattatura, studiandone i profili di rugosità. L'obiettivo, che verrà perseguito nell'ultimo semestre del progetto, è quello di migliorare la finitura superficiale dei componenti realizzati mediante EBM. E' stato ulteriormente ottimizzato il software di simulazione del ciclo termodinamico per diversi tipi di fluidi organici. Questi fluidi possono essere utilizzati all'interno di impianti Organic Rankine Cycle (ORC), per la produzione di energia da fonti rinnovabili e flussi di scarto.</p>
UniNapoliIngInd	<p><u>LA 3.7</u></p> <p>Nel corso delle attività del I semestre 2024 è stato allestito un opportuno apparato sperimentale per la misura della resistenza termica. La linea di ricerca prevede infatti l'analisi sperimentale di dispositivi di calore realizzati tramite tecniche di Additive Manufacturing. L'apparato sperimentale è stato realizzato con l'ausilio di una stampante in resina ad alta risoluzione (Anycubic Photon Mono X2) e consiste di una piastra calda riscalda con delle resistenze elettriche ed una zona fredda ottenuta attraverso l'utilizzo di un bagno termostatico. I test sperimentali hanno mostrato il corretto funzionamento del tubo di calore, il quale ha mostrato un buon funzionamento fino a potenze di 80 Watt con resistenze termiche dell'ordine di 0,5 K/W.</p>
UNISA	<p><u>LA 3.9</u></p> <p>Nel corso del primo semestre 2024 le attività UNISA nell'ambito della linea LA 3.9 si sono concentrate sull'ampliamento degli studi relativi ai catalizzatori e sulle prime applicazioni sperimentali per la produzione sostenibile di biocarburanti. In continuità con le attività del semestre precedente, dedicate alla progettazione e realizzazione mediante stampa 3D di elettrodi e celle in flusso, si è passati alla sintesi e caratterizzazione di materiali catalitici innovativi destinati a processi di conversione elettrochimica. In particolare, è stato sviluppato e testato un primo catalizzatore a base di palladio supportato su grafene (Pd/G), appositamente progettato per la produzione elettrocatalitica di biodiesel da oli vegetali di scarto. Il materiale, sintetizzato attraverso un processo scalabile e privo di tensioattivi, presenta una struttura nanometrica con nanoparticelle di palladio uniformemente disperse sul supporto carbonioso, garantendo un'elevata area attiva e una notevole stabilità nel tempo. Le prove elettrocatalitiche condotte in condizioni blande hanno dimostrato la possibilità di ottenere rese elevate in esteri metilici degli acidi grassi, con un prodotto finale conforme ai requisiti della normativa europea in termini di purezza e proprietà chimico-fisiche. Parallelamente, la caratterizzazione morfologica e strutturale ha confermato l'elevata qualità del materiale e la conservazione delle proprietà del supporto a base di grafene. Nel medesimo periodo è stato approfondito anche lo studio di stabilità del catalizzatore NiRuIr/G, precedentemente identificato come il più promettente per la reazione di evoluzione dell'idrogeno (HER). Il materiale, costituito da una lega trimetallica supportata su grafene, ha evidenziato ottime prestazioni elettrocatalitiche sia in ambiente acido sia in acqua di mare, con overpotential molto contenute e un'elevata stabilità operativa, confermata da test protratti per oltre duecento ore in acqua marina naturale e da una perdita di corrente limitata a circa il dieci per cento.</p>
UniRoma1IngInd	<p><u>LA 3.10</u></p> <p>In questo periodo è stato effettuato uno studio aggregato delle tecnologie AM con riguardo alla capacità di creare geometrie complesse, l'investimento iniziale, il TRL ottenibile. Per ciascuna tecnologia, categorizzata secondo ISO 52900, sono stati vagliati in modo sinottico i costi di investimento, la capacità di produrre affidabilmente e ragionevolmente geometrie complesse caratterizzate da forti sottosquadri (tipici di una palettatura Pelton).</p>

	<p>Per comprendere la potenzialità dello sfruttamento capillare del territorio con pico-impianti è stato condotto uno studio della potenzialità idrica del Paese. I dati relativi alle precipitazioni meteoriche e la loro trasformazione in acque sfruttabili sono stati analizzati offrendo uno scorcio storico e un'analisi statistica del dato dal 1951 a oggi. Questi dati, insieme all'andamento dello sfruttamento idroelettrico, forniscono una base.</p> <p>È stato sviluppato un sistema dedicato alla progettazione automatica della girante per snellire vigorosamente i classici e limitanti costi di sviluppo del prodotto.</p> <p>Una sperimentazione preliminare è stata condotta per le tecnologie selezionate variando parametri come lo spessore del layer, il materiale, le tecniche secondarie di finitura di massa. L'esclusione di alcuni materiali e delle tecniche di finitura hanno orientato il progetto sulla tecnologia FDM e quella masked-SLA. Una design matrix è stata progettata e sono stati sviluppati i layout per la fase di caratterizzazione basati su misure profilometriche e di reverse engineering a light scattering.</p> <p>È stato selezionato un sito con dati reali per determinare la geometria di prova da fabbricare e provare in laboratorio. I dati di partenza hanno permesso di generare il modello solido della girante in formato Standard Triangulation Language.</p>
ENEA	<p><u>LA 4.2</u></p> <p>Gli slurry fotosensibili preliminari preparati nel semestre 4, caricati con un quantitativo non ottimizzato di polvere ceramica SIN-AM, hanno fornito la base di partenza per la messa a punto di slurry ottimizzati. Le proprietà reologiche, quali viscosità e modulo G', sono state studiate mediante una campagna di prove foto-reologiche che hanno permesso di ottimizzare la viscosità dello slurry a valori dell'ordine dei 4,5 - 5 Pa*s misurata a 10 s⁻¹, rendendola compatibile con la stampante DLP in dotazione e, di conseguenza, di massimizzare anche il contenuto solido fino al 45 vol% e la tipologia di disperdente per l'ottenimento di una sospensione di polveri stabile nel tempo.</p> <p>Per la definizione dei parametri di stampa con tecnica DLP è stata effettuata una procedura per la valutazione della profondità di reticolazione (curing depth) dello slurry contenente polveri di Si₃N₄, in funzione del tempo di esposizione, che prevede la stampa di geometrie a spessori sottili, facilmente stampabili, al fine di identificare i parametri di stampa ottimali, quali le condizioni di esposizione alla radiazione UV e lo spessore dello strato. Con tali condizioni di stampa, sono stati realizzati provini per la caratterizzazione chimico-fisica. Per la loro stampa è stato generato un file STL, opportunamente progettato per la tecnica DLP. Tali provini, realizzati con lo slurry ottimizzato, sono stati impiegati per la messa a punto dei cicli termici di degasaggio e sinterizzazione, a partire anche dai risultati ottenuti nella LA 4.1 sul materiale da formatura convenzionale.</p> <p>I provini sinterizzati con i suddetti cicli sono stati utilizzati per la determinazione delle proprietà del materiale ceramico realizzato tramite AM. È stata effettuata la caratterizzazione chimico-fisica, comprendente la misurazione della densità dei provini, misure diffrattometriche a raggi X pre e post-sinterizzazione, per la verifica delle fasi cristalline presenti e della loro evoluzione, e l'analisi morfologica.</p> <p>Inoltre, sono state pianificate, ed in parte effettuate, alcune tipologie di prove meccaniche sia a temperatura ambiente sia ad alta temperatura, per valutare le proprietà del ceramico avanzato in condizioni simulanti quelle di esercizio dell'applicazione scelta. In particolare, sono stati determinati i valori di resistenza a flessione (MOR) e del modulo di Young (E), sia a temperatura ambiente che ad alta temperatura, mediante test di flessione a quattro punti. Fuori capitolato, si sono determinati anche i valori di durezza (Hv) e tenacità (KIC).</p>

	<p>Infine, sono stati iniziati, anche se non previsti da capitolato, test di ossidazione ad alta temperatura, per verificare il comportamento del materiale in condizioni simulanti l'esercizio.</p>
UniBo	<p><u>LA4.3</u></p> <p>Nel primo semestre 2024, l'attività di ricerca si è concentrata nello sviluppo e messa a punto di simulazioni strutturali agli elementi finiti (FEM), utilizzando il software commerciale Ansys Workbench, in grado di simulare le condizioni di carico e vincolo che il componente (girante turbina) dovrà sostenere durante il suo funzionamento. Per ogni condizione operativa analizzata, i risultati delle simulazioni hanno consentito di quantificare il coefficiente di sicurezza complessivo della girante turbina in funzione delle diverse proprietà del materiale costruttivo considerato. L'analisi è stata preliminarmente condotta su materiali metallici di riferimento e su materiali ceramici SiN presi dalla letteratura, ottenendo informazioni quantitative incoraggianti sull'efficacia di un materiale ceramico nell'applicazione considerata.</p> <p>Inoltre, durante questo periodo, il modello termodinamico di MTG è stato esteso ed ulteriormente consolidato rendendolo maggiormente rappresentativo rispetto alle tipiche condizioni di funzionamento reale del gruppo. E' stato quindi introdotto e modellato nel sistema MTG uno scambiatore a superficie a piastre in controcorrente e un ramo di bypass che consentisse di modulare il grado di rigenerazione in funzione delle richieste. Avendo due fluidi (gas esausti e aria comburente) fisicamente separati, questa soluzione consente di uniformare lo scambio termico lungo tutto il percorso interno a vantaggio dell'efficienza. Sulla base di queste considerazioni, è stato identificato in letteratura uno scambiatore commerciale, BOSAL P5-100, compatibile con le condizioni operative, in termini di portate e temperature delle vene fluide, del sistema analizzato. Utilizzando le informazioni fornite dal costruttore è stato possibile modellare lo scambiatore ed inserirlo efficacemente nel modello di simulazione del MTG rigenerativo.</p> <p>Dall'analisi della letteratura tecnica e dello stato dell'arte delle MTG commerciali, l'attività di modellazione ha successivamente considerato l'introduzione di un'ulteriore scambiatore di calore allo scarico del gruppo MTG, detto cogeneratore. Avendo introdotto in precedenza la possibilità di gestire il grado di rigenerazione, è quindi possibile modulare il livello di cogenerazione, rendendo il modello più generico e applicabile ad impianti reali presenti sul mercato. In virtù della semplicità di implementazione e dell'aderenza ai requisiti impiantistici, è stato inserito all'interno del modello esistente un secondo scambiatore BOSAL P5-100 sul ramo di cogenerazione.</p> <p>Infine, sono state ultimate le attività di progettazione meccanica, elettrica ed elettronica necessarie per la futura realizzazione di questa piattaforma di test. Inoltre, è stata effettuata una estesa fase di verifica del sistema progettato per garantire una completa compatibilità con le successive e necessarie operazioni di integrazione del sistema MTG acquistato nell'ambito del progetto.</p>
ENEA	<p><u>LA5.2</u></p> <p>Allo scopo di verificare le caratteristiche dei materiali elettrocatalizzatori prodotti a partire dai mat polimerici elettrofilati e contenenti polveri di polianilina trattate termicamente (@300°C, 650°C e 750°C) in flusso di N2, sono state condotte caratterizzazioni morfologiche (SEM, bagnabilità, area superficiale specifica e porosità) e caratterizzazioni elettrochimiche (CV e LSV con RDE) in elettroliti acidi e basici su tutti i mat prodotti. I risultati ottenuti sono stati confrontati con quelli relativi ai mat contenenti polianilina non trattata.</p>

	<p><u>LA5.4</u></p> <p>L'attività sperimentale ha riguardato l'utilizzo di catalizzatori magnetici di composizione Ni₅₀Co₅₀ e Ni₃₀Co₇₀ caricati al 20% in peso su supporti di γ-Al₂O₃ in processi di bi-reforming del metano. Allo scopo è stata utilizzata quale miscela reagente CH₄/H₂O/CO₂ in vari rapporti stechiometrici simulando in tal modo varie possibili composizioni del biogas. Il rapporto fra metano e reagenti (H₂O+CO₂) è stato tenuto costante e pari a 1 con l'intenzione di sottoporre i materiali sviluppati alle condizioni più esigenti e sfidanti e testarne così i limiti. Dalla misura della composizione della miscela in uscita dal reattore sono stati calcolati i valori di conversione dei reagenti a diversi campi magnetici applicati (e conseguentemente a diverse temperature ottenute sulla superficie del catalizzatore) e il rapporto H₂/CO prodotto. I materiali sintetizzati sono stati caratterizzati mediante misure di diffrazione di raggi X, di riduzione a temperatura programmata, di adsorbimento di N₂ a 77K per la determinazione della composizione, dell'area specifica superficiale, della porosità e delle dimensioni delle nanoparticelle. E' stata valutata l'abilità alla dissipazione del campo magnetico da parte dei catalizzatori di diversa composizione. La caratterizzazione chimico fisica dei materiali è stata integrata con le analisi complementari condotte dal partner universitario.</p>
UniSalenIngInd 2	<p><u>LA5.5</u></p> <p>Sono stati investigati i materiali, preparati nel corso delle linee di attività LA 5.1 e 5.2, costituiti da membrane di PVDF funzionalizzato con polveri di PANI tal quale e trattate termicamente in N₂ a diverse temperature. Per queste membrane è stata valutata l'area superficiale elettrochimicamente attiva (ECSA), un parametro che può fornire importanti informazioni sulle prestazioni catalitiche e sull'efficienza dei materiali. L'ECSA è stata valutata, parallelamente, mediante tre diversi metodi, basati rispettivamente su misure di voltammetria ciclica, sulla spettroscopia di impedenza elettrochimica e sulla microscopia a forza atomica.</p>
UniRoma1Chi	<p><u>LA5.6</u></p> <p>Il comportamento catalitico del catalizzatore Ni₅₀Co₅₀/γ-Al₂O₃, scelto per le promettenti proprietà magnetiche, è stato valutato in condizioni di riscaldamento convenzionale in forno tubolare per il reforming del metano a syngas, utilizzando miscele di composizione diversa da quelle impiegate da ENEA, con l'obiettivo di studiare la valorizzazione della CO₂ in condizioni reali, in cui è presente anche O₂.</p> <p>I risultati di attività e selettività allo stato stazionario, ottenuti al variare della temperatura, della concentrazione della miscela reagente e del tempo di contatto, hanno evidenziato la versatilità del catalizzatore Ni₅₀Co₅₀/γ-Al₂O₃, che è risultato molto attivo in tutti i processi di reforming del CH₄ con CO₂ considerati: dry reforming (DR, CH₄+CO₂), bi-reforming (BR, CH₄+H₂O+CO₂) e dry reforming ossidativo (ODR, CH₄+CO₂+O₂). In tali processi la conversione di CO₂ è risultata massima mantenendo un rapporto di alimentazione CH₄/CO₂ = 1, con conversioni, rese e selettività verso H₂ superiori al 90% a 750 °C. In tutti i casi è stato osservato un piccolo contributo della reazione parallela di Reverse Water Gas Shift (RWGS, CO₂+H₂→CO+H₂O), che, pur sottraendo H₂, favorisce il consumo complessivo di CO₂.</p> <p>Nel dry reforming (CH₄+CO₂) è stata osservata una lenta diminuzione dell'attività nel tempo, mentre l'aggiunta di piccole quantità di O₂ (ODR) o di H₂O (BR) alla miscela ha reso l'attività stabile nel tempo, probabilmente perché ha impedito la formazione massiva di specie carboniose. La caratterizzazione del campione post-catalisi permetterà di chiarire questo aspetto. Tuttavia, in presenza degli ossidanti H₂O e O₂ si è osservata una leggera diminuzione della conversione di CO₂, dovuta alle reazioni di Steam Reforming (SR) e di Ossidazione Parziale Catalitica (CPO) del CH₄, che competono con il DR. Il chemisorbimento dissociativo di O₂ e H₂O sui siti metallici risulta, pertanto, favorito rispetto a quello di CO₂.</p>

	<p>Complessivamente, questi risultati consentono di concludere che gli ossidanti O_2 o H_2O presenti in piccole quantità in una miscela CH_4+CO_2, pur competendo parzialmente con il CH_4 nella valorizzazione della CO_2, sono vantaggiosi per garantire un'attività catalitica stabile nel tempo per la produzione di syngas.</p>
--	---