

**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. 6 – Periodo attività: 01/07/2024 – 31/12/2024

**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 secondo semestre 2024 sono state condotte attività sperimentali relative a:

- Valutazione del degrado dei materiali trasparenti sottoposti a test di degrado outdoor ed accelerato con confronto con il degrado indoor;
- Caratterizzazione funzionale dei dispositivi a struttura verticale “non compatta”;
- Simulazione dell'energia producibile in un sito geografico specifico per il periodo di un anno;
- Sviluppo di strati n-type in SWCNT tramite drogaggio chimico (PEI, PVA) e ottimizzazione del processo per garantire stabilità >200 h;
- Progettazione di un modulo termoelettrico e definizione di un processo scalabile per generatori interamente stampati.

All'interno della LA1.6 è stata osservata la possibilità di ottenere strutture autosupportate costituite interamente da nanofili di silicio, derivanti da processi MACE che rimuovono completamente il materiale massivo. Queste strutture mostrano una notevole stabilità meccanica e rappresentano un risultato tecnologicamente rilevante, in quanto possono fungere da “gambe” termoelettriche con prestazioni paragonabili a quelle dei materiali commerciali basati su tellururi.

È stata inoltre sviluppata e analizzata la realizzazione di modulatori termici, dispositivi in grado di variare nel tempo la temperatura o il flusso termico di una sorgente a potenza costante. Le simulazioni numeriche hanno evidenziato le limitazioni dei sistemi meccanici e magnetocalorici, spingendo verso una soluzione alternativa basata sulla modulazione del flusso termico dissipato tramite uno scambiatore convettivo con coefficiente di scambio variabile nel tempo. Tale approccio permette di migliorare l'efficienza energetica del sistema senza

compromettere la stabilità termica della sorgente. È stato così progettato e realizzato un prototipo di scambiatore convettivo ad acqua a portata modulata, utilizzato per la validazione sperimentale del modello.

Infine, è stato costruito un generatore termoelettrico di laboratorio basato su una foresta di nanopillar di silicio di tipo p (drogaggio  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ), con contatti in rame e isolamento in allumina. Il dispositivo, operante tra 70 °C (lato caldo) e 30 °C (lato freddo), è stato testato sia in condizioni statiche sia dinamiche, con frequenza di modulazione di 0.1 Hz. Le misurazioni hanno mostrato un aumento della potenza complessiva generata, con una componente alternata pari al 10–15% della potenza continua, confermando sperimentalmente l'efficacia della modulazione dinamica del flusso termico.

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).

Presso il Laboratorio ENEA della Casaccia, nel secondo semestre della linea di attività LA2.2, sono stati caratterizzati i provini realizzati con polveri di ZnO secondo i metodi:

- Stampa 3D (DLP) con polvere micrometrica di ZnO;
- Processo convenzionale (compattazione-sinterizzazione) con polvere di sintesi ottenuta nel laboratorio ENEA Casaccia

Per dimostrare le possibilità di accumulo di energia offerte dai campioni in ZnO è stato realizzato un dispositivo attivo per collegare in modo opportuno agli stessi una capacità esterna ( $10 \mu\text{F}$ ) durante cicli termici tra Tamb e 200°C con periodo di 60 secondi ca. L'utilizzo di elementi passivi (ponte di diodi) è frustrato dal basso livello della tensione a vuoto del campione stesso, inferiore alla soglia. Le attività si sono concluse con l'esercizio del dispositivo con diversi campioni ottenendo sempre livelli di tensione nel condensatore dell'ordine di 10 mV.

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 tramite stampa 3D (Additive Manufacturing), da integrare nei dispositivi piroelettrici. L'ultimo semestre di attività è stato finalizzato alla definizione dei parametri di stampa ottimali, alla realizzazione dei componenti mediante DLP (Digital Light Processing) e alla loro sinterizzazione dopo messa a punto del processo termico. Tali componenti sono stati infine caratterizzati allo scopo di essere forniti per l'integrazione nei dispositivi previa verifica dei vincoli progettuali previsti.

All'interno della LA 2.4, sono stati ottimizzati i metodi ed i parametri di processo per la realizzazione di dispositivi piroelettrici stampati, che sono stati caratterizzati anche con i setup sperimentali sviluppati nel semestre precedente. I campioni realizzati hanno esibito prestazioni superiori agli obiettivi di progetto.

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

Nella LA3.2 sono stati prodotte le polveri e sono stati caratterizzati i laminati di lega ferritica per la produzione di scambiatori di calore per macchine ad assorbimento. Sono stati quindi prodotti i dimostratori previsti nel progetto e sono stati effettuati i test di qualifica su banco prova.

Nella LA 3.4 l'attività sperimentale è stata focalizzata sulla produzione di filamenti per stampa MMEX. Due delle formulazioni prodotte sono state processate utilizzando le apparecchiature e l'estrusore di filamenti disponibili presso il CR ENEA di Portici, per produrre filamenti per stampa 3D.

Nella LA 3.6 è stata prodotta mediante stampa 3D la turbina definitiva per impianti ORC da 10 kWel. È stato effettuato un trattamento che ha permesso di migliorare notevolmente la finitura superficiale del componente stampato mediante Electron Beam Melting (EBM). Sono stati progettati e realizzati la voluta e lo statore della turbina ed è stato realizzato un banco prova per le prove della turbina assemblata.

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).

ENEA ha svolto le attività conclusive della LA 4.2, consistenti nella dimostrazione della stampabilità della feedstock ceramica fotosensibile a base di nitruro di silicio, ottimizzata in precedenza, mediante la fabbricazione di dimostratori ceramici di diversa geometria, a partire da file STL predisposti ad hoc.

All'interno della LA 4.3, UNIBO ha approfondito la modellazione strutturale e termodinamica del sistema MTG, valutando le prestazioni con giranti in materiali metallici e ceramici e ottimizzando le condizioni operative e di rigenerazione; inoltre, ha completato lo sviluppo del sistema elettronico di acquisizione e controllo per la successiva fase sperimentale.

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'elettrificazione 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><b><u>LA 1.2</u></b></p> <p>Durante il periodo di riferimento, i materiali attivi di tipo trasparente (AZO, GaZO e CuI) sono stati sottoposti a test di degrado outdoor (con misure cicliche di trasmittanza solare reale per un periodo di 6 mesi), e ad invecchiamento accelerato UV tramite camera LED multispettrale progettata ad hoc. I test di degrado accelerato sono stati condotti secondo la norma GB/T 19394. La resistenza al degrado è stata valutata confrontando i risultati ottenuti tramite test outdoor, invecchiamento accelerato ed aging in atmosfera controllata per simulare scenari reali.</p> <p>Parallelamente, sono stati realizzati dispositivi TEG verticali a base di materiali trasparenti e misurati in configurazione estesa tramite set-up dedicato. Le curve I-V e di potenza ottenute hanno permesso di stimare l'energia producibile nel sito di Brindisi, fornendo indicazioni utili per l'ottimizzazione del sistema.</p> <p><b><u>LA 1.4</u></b></p> <p>Nel periodo di riferimento, l'attività si è focalizzata sulla realizzazione di strati attivi n-type a base di SWCNT, ottimizzando trattamenti di drogaggio chimico e stabilità elettronica nel tempo.</p> <p>Dopo aver consolidato le formulazioni e i processi di deposizione precedenti, sono stati sperimentati drogaggi in PEI/etanolo e PVA/acqua, valutando l'evoluzione del coefficiente di Seebeck per identificare il sistema più stabile e performante. L'ottimizzazione di parametri chiave (tempi di esposizione e asciugatura) ha portato alla definizione di un protocollo efficace per film drogati con PVA, con stabilità &gt;200 h e prestazioni superiori agli obiettivi previsti.</p> <p>I risultati hanno consentito la progettazione di un modulo termoelettrico esteso e la definizione di un flow-chart di processo avanzato, dimostrando la fattibilità tecnologica di generatori termoelettrici interamente stampati tramite deposizione serigrafica di SWCNT n-type chimicamente drogati.</p>
UniMi	<p><b><u>LA 1.6</u></b></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>Realizzazione di strutture autosupportate di nanofili di silicio (non previsto in capitolato): sempre con la tecnica MACE e controllando l'aggregazione tra nanofili indotta dalle forze di capillarità sono stati ottenuti 'cuscinetti' di nanofili orientati non supportati da membrane residuali di silicio massivo</li> <li>Realizzazione di modulatori termici: sono stati vagliate le tecniche riportate in capitolato per indurre una modulazione sinusoidale del flusso termico in ingresso al</li> </ol>

	<p>generatore termoelettrico, individuando una soluzione attiva che non incrementasse la potenza consumata rispetto al caso statico</p> <p>3. Realizzazione di un prototipo di laboratorio di generatore termoelettrico impiegante silicio come materiale termoelettrico operante in condizioni dinamiche: è stato messo a punto un prototipo di laboratorio di generatore termoelettrico basato su nanopillar di Si supportati (gamba singola) che è stato caratterizzato in condizioni dinamiche, validando preliminarmente il modello di generazione termoelettrica dinamica sviluppato in LA1.5.</p>
UniSalenIngInd 1	<p><b><u>LA 1.7</u></b></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>
UniNapDipFisic a	<p><b><u>LA1.8</u></b></p> <p>Nel secondo semestre del II anno del progetto i materiali ottimizzati nel corso del progetto sono stati utilizzati per la fabbricazione di un dispositivo termo elettrico prototipo.</p> <p>Il dispositivo è stato realizzato su supporto polietilenaftalato (PEN) e caratterizzato su Linseis thin film analyser. Il coefficiente di Seebeck è stato ottenuto dall'adattamento lineare della tensione di Seebeck alla differenza di temperatura (<math>\Delta T</math>), per il campione EuPH50. Questo approccio ha mitigato efficacemente gli offset nelle misurazioni del gradiente di temperatura, contribuendo a un maggiore livello di accuratezza. Il software Linseis misura il coefficiente di Seebeck relativo all'Alumel e automatizza il calcolo del coefficiente di Seebeck relativo al platino, comunemente utilizzato come riferimento in letteratura, consentendo la determinazione del coefficiente di Seebeck assoluto. È stato inoltre determinata la conducibilità elettrica del campione utilizzando la tecnica di Van der Pauw. Questa metodologia sopprime le influenze parassite come le resistenze di contatto o del filo, aumentando l'accuratezza della misurazione. Il campione è collegato con quattro punti metallici direttamente sul bordo. Una corrente viene indotta lungo due contatti su un bordo del campione e viene misurata la tensione ai capi degli altri due contatti sul bordo opposto, derivando il valore di resistenza utilizzando la legge di Ohm. In questo modo il software misura la resistenza orizzontale e verticale e calcola direttamente la resistenza del film sottile risolvendo la formula di Van der Pauw</p>
ENEA	<p><b><u>LA 2.2</u></b></p> <p>Presso il Laboratorio ENEA della Casaccia, nel secondo semestre della linea di attività LA2.2, le attività hanno riguardato la verifica delle proprietà piroelettriche dei campioni ricevuti e l'implementazione di dispositivi per l'accumulo dell'energia ottenuta sfruttando le medesime proprietà. È stato utilizzato il set-up realizzato e aggiornato nel corso del progetto che consente:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Il riscaldamento a convezione forzata per realizzare cicli termici a piacere tra la temperatura ambiente e 200 °C</li> <li>- La misura e acquisizione di segnali (temperatura, tensione corrente)</li> <li>- L'interfacciamento di dispositivi come relè, capacitori, timer e quanto altro necessario per realizzare l'accumulo energetico.</li> </ul>

	<p>La caratterizzazione delle proprietà piroelettriche ha richiesto l'esecuzione di rampe lente di riscaldamento (10 °C/min, tra temperatura ambiente e 150 °C), cicli termici tra Tamb e 150-200 °C con velocità di riscaldamento 5-10 °C/s. Sono stati analizzati quattro diversi gruppi di campioni (in totale nove) provenienti dalla compattazione standard (polvere di sintesi drogata e non) e dalla stampa DLP con polvere micrometrica (due lotti). L'analisi qualitativa delle forme d'onda della corrente ha mostrato chiaramente la presenza dell'effetto piroelettrico nella maggior parte dei campioni come si deduce dal cambiamento di segno della corrente passando dalla fase di riscaldamento a quella di raffreddamento. I valori effettivi mostrano una certa variabilità e la compresenza di contributi diversi dal piroelettrico (per esempio termoelettrico). La corrente prodotta dai campioni è stata misurata (con elettrometro Keithley 6517B) sia in corto circuito che con <math>10 \text{ M}\Omega</math> in serie. I valori massimi di corrente rilevati sono dell'ordine di 2,0 nA (20 <math>\mu\text{A}/\text{m}^2</math>) e 2,0 <math>\mu\text{A}</math> (10 <math>\text{mA}/\text{m}^2</math>) rispettivamente con e senza resistore in serie. Sulla base dei valori massimi di corrente si è stimato l'ordine di grandezza del coefficiente piroelettrico che arriva a circa 2,0 <math>\mu\text{C m}^{-2} \text{ K}^{-1}</math> (campione con nanopolvere di sintesi non drogata).</p> <p>Il comportamento più regolare con prestazioni prossime alle massime registrate si è avuto con i provini realizzati con precesso standard di compattazione a partire da polveri di sintesi drogata con Mg che sono stati quindi utilizzati nella fase successiva.</p> <p>Per dimostrare le possibilità di accumulo di energia offerte dai campioni in ZnO è stato realizzato un dispositivo attivo per collegare in modo opportuno agli stessi una capacità esterna (10 <math>\mu\text{F}</math>) durante cicli termici tra Tamb e 200°C con periodo di 60 secondi ca. L'utilizzo di elementi passivi (ponte di diodi) è frustrato dal basso livello della tensione a vuoto del campione stesso, inferiore alla soglia. Si sono sperimentate logiche di commutazione diverse: in base alla differenza di potenziale tra campione e condensatore e alla temperatura. Si è ottenuta ad esempio la tensione di 7 mV con 7 cicli termici che corrisponde a 0,245 nJ. Le attività si sono concluse con l'esercizio del dispositivo con diversi campioni ottenendo sempre livelli di tensione nel condensatore dell'ordine di 10 mV.</p> <p>In sintesi è mostrata la caratterizzazione funzionale e dispositivi piroelettrici per accumulo di energia:</p> <p>Coefficiente piroelettrico medio generale, stimato in cicli termici: <math>0,51+/-0,16 \text{ uC/m}^2\text{K}</math>.      Valore massimo riscontrato: <math>2,1 \text{ uC/m}^2\text{K}</math>      Corrente massima: <math>2,1 \text{ nA/cm}^2</math>      Tensione massima nell'accumulo di carica in condensatore da <math>10 \text{ uF}</math>: 7 mV (energia accumulata <math>2,45\text{e}-10 \text{ J}</math>)</p> <p>Nel complesso le attività hanno mostrato l'affidabilità delle tecniche di preparazione delle polveri e dei provini (pasticche) in una prospettiva di sostenibilità e compatibilità dei materiali e dei reagenti. Un incremento delle prestazioni specifiche potrebbe passare attraverso l'ottimizzazione del droggaggio e l'incremento delle superfici attive.</p> <p>Per quanto riguarda il laboratorio ENEA di Faenza, nella LA 2.2 è previsto lo sviluppo di sospensioni ceramiche fotosensibili, caricate 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. Nell'ultimo semestre del progetto, l'attività è stata quindi finalizzata alla realizzazione dei componenti ottimizzando sia la fase di stampa che la successiva sinterizzazione. Sono stati definiti i parametri ottimali del processo di stampa in base alla reazione di fotopolimerizzazione, a partire da una sospensione ceramica fotosensibile rispondente ai requisiti di contenuto solido e viscosità minimi previsti, messa a punto nel semestre precedente. È stato poi ottimizzato il successivo trattamento termico di</p>
--	--

	<p>sinterizzazione. I componenti ceramici così ottenuti, di due diversi diametri, sono stati caratterizzati dal punto di vista morfologico (SEM) e microstrutturale (XRD) e validati per verificare che rispettassero i vincoli di progetto pari ad almeno l'80% per quanto riguarda la densità relativa e non più di 2 mm per quanto riguarda invece lo spessore. La linea di attività LA 2.2 si è conclusa, quindi, con la dimostrazione dell'applicabilità della DLP per la realizzazione di componenti ceramici sottili di ZnO da inserire nei dimostratori piroelettrici e con la fornitura di un numero di componenti di gran lunga superiore al minimo richiesto dal capitolato, di due diversi diametri e con caratteristiche di densità e spessore migliori rispetto a quelle imposte dal progetto.</p> <p><b><u>LA 2.4</u></b></p> <p>Le caratterizzazioni strutturali, morfologiche e funzionali effettuate nel semestre precedente hanno consentito di ottimizzare tutti i parametri di processo coinvolti, portando alla realizzazione su scala laboratorio di dispositivi stampati aventi prestazioni ferroelettriche e piroelettriche superiori agli obiettivi di progetto. È stata inoltre valutata sperimentalmente la massima potenza piroelettrica trasferita ad un carico resistivo e misurate infine le prestazioni piroelettriche dei dispositivi messi a punto anche ad elevate rate nominali, sottoponendoli ad irraggiamento infrarosso mediante il setup sperimentale allestito ad hoc. I risultati raggiunti, in termini di resa del processo di lavorazione e di prestazioni dei dispositivi piroelettrici a base di materiali avanzati realizzati, hanno consentito di raggiungere la validazione della tecnologia dei dispositivi piroelettrici stampati su scala laboratorio.</p>
Uniroma2	<p><b><u>LA 2.6</u></b></p> <p>L'ultima fase del progetto ha riguardato la progettazione e realizzazione di dimostratori per l'<i>energy harvesting</i> da variazioni di temperatura dovute a fonti di energia – di natura ambientale- che altrimenti andrebbero perse. In particolare, sono stati progettati e realizzati mediante stampa 3D due diversi modelli di dimostratore (il primo dei quali predisposto per una duplice applicazione). Il primo dei dimostratori realizzati può essere utilizzato secondo due diverse modalità:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• una prima possibilità prevede che raggi solari, attraversando lenti opportunamente posizionate sulla parte superiore di tale dimostratore, vengano focalizzati sui campioni piroelettrici. A seguito della rotazione di uno stage rotante centrale i sei campioni PYNG saranno quindi alternativamente illuminati e all'ombra. Ciò assicurerà la variazione di temperatura e quindi la creazione di dipoli elettrici, con la conseguente possibilità di raccogliere cariche elettriche.</li> <li>• Una seconda applicazione dello stesso dimostratore sfrutta invece il flusso di aria calda che viene convogliato attraverso la parte sottostante lo stadio rotante, rendendo possibile riscaldare alternativamente il retro dei campioni piroelettrici attraverso sei piccole ugelli. Per questo motivo il sample holder progettato permette il posizionamento del campione, a seconda dell'applicazione e delle situazioni, sia in posizione orizzontale che in posizione verticale.</li> </ul> <p>Il secondo dimostratore è concettualmente più semplice, riproponendosi di mettere a contatto una serie di PYNGs con la faccia posteriore di un pannello caldo (esempio la faccia non irraggiata di un pannello fotovoltaico) recuperando quindi parte dell'energia termica altrimenti dispersa nell'ambiente. Per assicurare l'andamento nel tempo e quindi una derivata <math>dT/dt</math> non nulla, in questa fase un piatto traslante, sul quale vengono alloggiati i dispositivi PYNG con la relativa elettronica, viene avvicinato ed allontanato dal retro del pannello caldo.</p>

	<p>Il movimento dello stadio rotante del primo dimostratore e del piatto traslante presente nel secondo è assicurato da un piccolo motore elettrico controllato da microcontrollore.</p>
ENEA	<p><b><u>LA 3.2</u></b></p> <p>Le attività sperimentali della LA 3.2 hanno come primo obiettivo quello di dimostrare la possibilità di realizzare scambiatori di calore mediante processi di manifattura additiva. Inoltre sono state prese in considerazione le macchine ad assorbimento a ciclo-acqua ammoniaca. Queste possono essere utilizzate per la refrigerazione e per la climatizzazione, e possono essere accoppiate con impianti di fonti rinnovabili. Quindi tra gli obiettivi del progetto era prevista la realizzazione di uno scambiatore di calore in lega ferritica utilizzando processi additivi.</p> <p>Nella LA3.2 quindi è stata prodotta la lega ferritica per applicazioni in ambienti dove sono presenti soluzioni acqua-ammoniaca, altamente corrosive. La lega è stata prodotta in forma di laminati di spessore di 15 mm dai quali sono stati realizzati campioni per prove meccaniche. Inoltre è stata prodotta, mediante processi di gas atomizzazione, e caratterizzata la polvere, che è stata successivamente utilizzata per la stampa 3D dello scambiatore.</p> <p>E' stato realizzato anche uno scambiatore di calore mediante processo EBM.</p> <p>I dimostratori sono stati qualificati su banco prova al fine di determinarne le perdite di carico e lo scambio termico.</p> <p>E' stata inoltre svolta attività di diffusione in eventi nazionali e internazionali.</p> <p>L'attività in ultimo ha visto la redazione di un rapporto tecnico finale, all'interno del quale sono stati inseriti i dati relativi alle misure sperimentali effettuate sulla lega e sui dimostratori.</p>
	<p><b><u>LA 3.4</u></b></p> <p>Nel sesto ed ultimo semestre è continuata l'attività sperimentale relativa alla produzione di filamenti per stampa MMEX. Due delle formulazioni prodotte sono state processate utilizzando le apparecchiature e l'estrusore di filamenti disponibili presso il CR ENEA di Portici, per produrre filamenti per stampa 3D. Questi sono stati stampati utilizzando le stampanti disponibili presso SSPT-PROMAS-NANO e successivamente analizzati mediante SEM e sinterizzati nei forni ad alta temperatura disponibili. Uno dei filamenti che ha dato risultati migliori è stato impiegato per la produzione di elettrodi di geometria semplice (piana). Inoltre sempre nello stesso semestre è stata condotta presso il CR ENEA Portici la valutazione elettrochimica dell'attività degli elettrodi, ottenuti per stampa MMEX, nelle reazioni di elettrolisi dell'acqua è stata eseguita con un potenziostato/galvanostato Princeton Applied Research 2731A rev. 202. È stata impiegata una configurazione a tre elettrodi. Per valutare le prestazioni degli elettrodi, dalle LSV sono stati ottenuti fondamentali parametri di caratterizzazione, ovvero gli onset e gli overpotential. I risultati suggeriscono che gli elettrodi, seppur in modo limitato, possono essere utilizzati per l'elettrolisi dell'acqua. La conducibilità del materiale, unita alle geometrie realizzabili per stampa 3D rende i manufatti ottimi candidati per supportare una fase attiva, mediante deposizione, per migliorare il comportamento elettrolitico.</p> <p><b><u>LA 3.6</u></b></p> <p>L'obiettivo finale della LA3.6 era quello di dimostrare le potenzialità della manifattura additiva nella realizzazione di componenti per impianti di produzione di energia elettrica.</p>

	<p>Gli impianti Organic Rankine Cycle (ORC) sono particolarmente interessanti nell'ottica dell'indipendenza energetica: sono di semplice realizzazione, utilizzano un fluido che compie un ciclo chiuso, possono sfruttare calore di scarto o proveniente da impianti di energia rinnovabile (geotermico, solare termico, biomasse) o flussi di calore di scarto a bassa temperatura (inferiore a 200°C), non richiedono materie prime critiche o strategiche e fonti di energia fossile, non producono emissioni.</p> <p>I processi additivi consentono di realizzare componenti con geometria complessa e forniscono elevata flessibilità nella loro produzione, potendo modificare il componente semplicemente agendo sul modello CAD. Questo aspetto è particolarmente importante nel caso sia necessario adeguare le dimensioni di un impianto alle esigenze locali.</p> <p>Nella LA 3.6 quindi l'attività si è concentrata nello sviluppo di una turbina per impianti ORC da 10 kWel, da realizzare mediante stampa 3D. Prima di arrivare alla stampa definitiva della girante, è stato ottimizzato il trattamento superficiale finalizzato alla riduzione della rugosità superficiale. I componenti in lega metallica stampati presentano infatti una elevata rugosità superficiale, che porta a perdite di energia del fluido e a un riduzione dell'efficienza complessiva della turbina. Per far questo sono stati perfezionati alcuni trattamenti superficiali quali la sabbiatura e la pallinatura eseguite con opportuni abrasivi e mezzi. Le prove sono state ottimizzate sui campioni realizzati mediante Electron Beam Melting (EBM). Con la stessa tecnica è stata prodotta la girante per un impianto da 10kWel. Sono stati progettati e realizzati la voluta e lo statore della turbina ed è stato realizzato un banco prova per le prove della turbina assemblata.</p> <p>E' stata inoltre svolta attività di diffusione in eventi nazionali e internazionali.</p> <p>L'attività in ultimo ha visto la redazione di un rapporto tecnico finale, all'interno del quale sono stati inseriti i dati relativi alle misure sperimentali effettuate sia sui campioni che sul dimostratore realizzato mediante EBM.</p>
UniNapolIngInd	<p><b>LA 3.7</b></p> <p>Nella fase finale del progetto sono state realizzate diversi prototipi di microstrutture capillari di tipo lattice, considerando sia geometrie relativamente semplici quali ad esempio la struttura cross, sia strutture giroidali. Uno dei maggiori vantaggi della stampa 3d è legato infatti alla possibilità di poter scegliere le dimensioni ed il tipo di struttura lattice che si vuole ottenere. Le strutture capillari sono state successivamente stampate in rame, scelto prevalentemente per le sue eccellenti proprietà termiche, ed analizzate sia utilizzando tecniche microscopia che tecniche tomografiche. Purtroppo, però, la stampa 3D del rame ha presentato diverse difficoltà, principalmente dovute alle sue proprietà fisiche e chimiche uniche. L'alta riflettività, la conduttività termica e la tendenza alla formazione di ossidi rappresentano ostacoli significativi per i processi di fusione laser. Questi problemi sono stati in parte risolti utilizzando una stampante dotata di un laser verde, che consente di lavorare il rame puro, leghe di rame e materiali altamente riflettenti. Sono stati ottenuti geometrie con giroidali in rame con raggi dell'ordine di 250 micron.</p>
UNISA	<p><b>LA 3.9</b></p> <p>Nel corso del secondo semestre 2024 le attività UNISA si sono focalizzate sul perfezionamento delle celle elettrochimiche in flusso realizzate tramite tecniche di Additive Manufacturing e sull'analisi di strategie per migliorare l'efficienza energetica complessiva dei processi di produzione elettrochimica. In continuità con quanto svolto nel semestre precedente, in cui erano stati sviluppati e testati catalizzatori avanzati a base di Pd/G per la produzione di biodiesel e NiRuIr/G per l'evoluzione dell'idrogeno, l'attenzione è stata rivolta alla possibilità di ridurre il fabbisogno elettrico dei dispositivi attraverso l'impiego di calore a bassa temperatura come fonte energetica complementare.</p>

	<p>Sono state progettate e sperimentalmente testate celle elettrochimiche in flusso in cui la temperatura di esercizio è stata variata nel range 20–60 °C. L'integrazione controllata di calore ha consentito di migliorare l'efficienza faradica e di ridurre il consumo specifico di elettricità fino al 10–15%, senza compromettere la purezza dei prodotti né la stabilità operativa dei materiali. Le prove hanno evidenziato un incremento della portata di idrogeno e una migliore distribuzione dell'elettrolita, attribuibili alla maggiore conduttività ionica e alla diminuzione delle resistenze interne a temperatura moderatamente elevata.</p> <p>L'utilizzo di componenti realizzati mediante Additive Manufacturing si è confermato determinante per ottimizzare la gestione termica del sistema e la geometria dei canali di flusso, favorendo un funzionamento più uniforme e stabile. Tali risultati, in linea con le attività del primo semestre, confermano la validità dell'approccio adottato e indicano prospettive concrete per rendere sempre più efficienti e sostenibili i sistemi di produzione di idrogeno e altri vettori energetici.</p>
UniRoma1Ingrid	<p><b>LA 3.10</b></p> <p>Il modello solido è stato fabbricato con le tecnologie selezionate di FDM e masked-SLA. I parametri sono stati determinati attraverso le tecniche di Design of Experiments da cui sono condotte analisi statistiche che hanno fornito i set di parametri ottimizzati e le orientazioni migliori. I componenti delle turbine sono stati fabbricati e misurati tramite reverse engineering. È stata effettuata l'analisi delle nuvole di punti che hanno permesso di rifinire ulteriormente le scelte di fabbricazione soprattutto in merito all'orientazione del pezzo per l'FDM e il tempo di esposizione per la masked-SLA.</p> <p>Un sistema di prova appositamente allestito ha permesso di condurre prove di rendimento sulle turbine assemblate. Gli input del sistema sono stati la pressione e portata alla girante mentre l'output i valori di potenza meccanica generata e velocità all'albero. Sono stati sviluppati diagrammi di rendimento per ciascuna tipologia di girante.</p> <p>Ciascun tipo di fabbricazione è stato puntualmente analizzato in termini di costi da sostenere divisi in cinque categorie: energia, materiali, manodopera, accessori. L'analisi è stata applicata alle tecnologie investigate con due diversi scenari: senza e con accumulo di energia.</p> <p>I dati di rendimento ricavati ai punti precedenti sono stati usati per calcolare, per ogni configurazione e ogni tecnologia, il ritorno di investimento il più rapido possibile. L'analisi si è basata sull'approccio a flusso di cassa ovvero è stato calcolato il valore attuale netto al variare del tempo quantificando il Discounted Pay Back Time.</p> <p>L'analisi tecnico economica ha permesso di fornire l'andamento dei costi che l'utente del Sistema Elettrico sostiene all'inizio e il flusso di cassa nel tempo con riguardo al punto di pareggio.</p>
ENEA	<p><b>LA 4.2</b></p> <p>L'ultimo semestre della LA 4.2 è stato dedicato principalmente alla verifica della stampabilità della feedstock ceramica fotosensibile a base di nitruro di silicio, mediante la fabbricazione di dimostratori ceramici di diversa geometria, a partire da file STL predisposti ad hoc.</p> <p>È stato quindi preparato un batch dimostrativo di slurry ceramico fotosensibile, a partire da quello ottimizzato in precedenza, in quantità idonee alla stampa di componenti dimostratori.</p> <p>Sono state stampate due tipologie di dimostratori: uno di forma geometrica semplice (cilindro a base ellittica) e con le dimensioni stabilite da capitolato, e un altro con la forma di micro-girante di turbina.</p>

	<p>La stampa dei provini per la caratterizzazione chimico-fisica, avvenuta nel semestre precedente, ha permesso di mettere a punto parametri di stampa quali velocità, spessore dei layer e tempo di esposizione alla radiazione UV.</p> <p>La stampa 3D del componente prototipale con lo slurry ceramico sviluppato, che costituirà quindi la fase conclusiva di un'opportuna progettazione, messa a punto in itinere e ad hoc per la tecnica DLP.</p> <p>Dopo la stampa 3D, secondo le indicazioni definite nelle fasi precedenti di messa a punto dell'intero ciclo di formatura AM sui provini, sono stati condotti i cicli termici di degasaggio e sinterizzazione, necessari al consolidamento dei dimostratori ceramici, costituenti il test di stampa DLP della feedstock ceramica innovativa sviluppata.</p> <p>A conclusione della LA 4.2 sono state portate a termine le prove meccaniche ad alta temperatura iniziate nel semestre precedente e si sono conclusi i test di ossidazione ad alta temperatura, fuori capitolato, per verificare il comportamento del materiale in condizioni simulanti l'esercizio.</p>
UniBo	<p><b><u>LA4.3</u></b></p> <p>Nel secondo semestre 2024, l'attività di ricerca si è focalizzata sull'indagine e sull'identificazione di tutte le possibili combinazioni di condizioni operative sostenibili dall'impianto MTG considerato sia in termini di stress meccanici, che in termini di parametri termodinamici ed efficienza.</p> <p>A tal fine, sono stati utilizzati gli strumenti di simulazione messi a punto nel corso del progetto e sono stati messi a confronto diversi materiali costruttivi per la girante turbina. Sono stati considerati inoltre i materiali messi a punto nella LA 4.2 utilizzando le informazioni ricevute. Le analisi hanno riguardato la quantificazione della condizione limite ammissibile, considerando un opportuno margine di sicurezza idoneo per l'applicazione, ed effettuando confronti rispetto ai diversi materiali considerati. Questa attività ha consentito di collocare in modo univoco il campo di operatività del sistema MTG utilizzando giranti costruite con diversi materiali (sia metallici che ceramici) e di ottenere delle previsioni sia sulla resistenza del componente, sia sulle sezioni meccanicamente e termicamente più sollecitate.</p> <p>Inoltre, grazie al modello 0-dimensionale di sistema MTG cogenerativo messo a punto durante i semestri precedenti, è stato possibile quantificare e comparare l'impatto di un aumento della temperatura di esercizio sui principali indici di prestazione di un gruppo MTG: potenza elettrica generata, rendimento elettrico del gruppo MTG, potenza termica recuperata, indice di utilizzo del combustibile e indice elettrico. Grazie a queste informazioni, è quindi stato possibile definire una metrica di confronto fra le diverse combinazioni di condizioni operative e materiali costruttivi considerati. Inoltre, grazie alla struttura implementata nel modello, è stato possibile valutare l'impatto di differenti gradi di rigenerazione del sistema MTG. Dalle analisi effettuate, incrociando i risultati delle simulazioni 0-dimensionalili con le simulazioni strutturali FEM, è stato possibile confermare il beneficio atteso sia dell'utilizzo della rigenerazione, sia di un aumento della temperatura di lavoro generato dall'utilizzo di giranti in materiale ceramico rispetto a materiali metallici convenzionali. Dallo studio dettagliato dei risultati ottenuti, è stato anche possibile definire il punto di lavoro ottimale del gruppo MTG in funzione delle diverse configurazioni considerate (MTG semplice, MTG rigenerativo, MTG cogenerativo), dell'eventuale grado di rigenerazione desiderato, delle diverse condizioni operative e dei diversi materiali.</p> <p>Infine, durante questo periodo di attività, è stata condotta la programmazione elettronica del sistema di acquisizione a servizio banco di spinta attraverso l'integrazione dei sensori aggiuntivi acquistati durante il progetto e necessari per ottenere informazioni</p>

	supplementari rispetto al funzionamento del gruppo MTG acquisito. Da ultimo, sono state integrate nel software di controllo elettronico funzionalità dedicate alla gestione ed al monitoraggio dei parametri accessibili della MTG.
	<p><b><u>LA5.2</u></b>  Allo scopo di verificare la possibilità di utilizzare polimeri coniugati, potenzialmente elettroattivi, differenti rispetto alla polianilina, sono stati preparati dei mat elettrofilati, sempre a matrice di PVDF, contenenti polipirrolo. Dopo aver ottimizzato la composizione della soluzione elettrofilabile e i parametri di deposizione (essenzialmente tensione applicata e flusso), su questi mat sono state condotte caratterizzazioni morfologiche (SEM e bagnabilità) e caratterizzazioni elettrochimiche (CV e LSV con RDE) in elettroliti acidi e basici.</p>
ENEA	<p><b><u>LA5.4</u></b>  Nel secondo semestre è proseguita la caratterizzazione funzionale dei materiali preparati nel processo di bi-reforming. I dati ottenuti sono stati analizzati al fine di ottenere un quadro completo dei parametri che più influenzano la reattività dei catalizzatori. I catalizzatori, a valle della sperimentazione, sono stati nuovamente caratterizzati per verificare eventuali modifiche delle proprietà chimico-fisico-morfologiche indotte dall'interazione del catalizzatore con i reagenti nelle condizioni di processo. L'attività sperimentale ha permesso di valutare la capacità dei materiali sintetizzati di valorizzare l'anidride carbonica nei processi di bi-reforming e di testarne i limiti operativi.</p>
UniSalenIngInd 2	<p><b><u>LA5.5</u></b>  Le proprietà elettrocatalitiche delle membrane funzionalizzate con PANI e preparate nel corso delle linee di attività LA 5.1 e 5.2, sono state valutate calcolando il numero di elettroni scambiati nella reazione di riduzione dell'ossigeno (ORR). Sono state valutate in particolare le membrane per le quali è risultata ottimizzata l'area superficiale elettrocataliticamente attiva, in modo da ottenere le migliori prestazioni elettrocatalitiche. Il calcolo è stato eseguito applicando l'equazione di Koutechy-Levich alle curve di voltammetria a scansione lineare acquisite da ENEA con RDE in una cella a tre elettrodi.</p>
UniRoma1Chi	<p><b><u>LA5.6</u></b>  Nell'ambito dello studio catalitico in condizioni di riscaldamento convenzionale è stata analizzata l'attività del catalizzatore Ni<sub>50</sub>Co<sub>50</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nel Dry Reforming Ossidativo (ODR) con miscele CH<sub>4</sub>+O<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub> a concentrazione crescente di CO<sub>2</sub> (2–14% v/v), mantenendo costante il rapporto CH<sub>4</sub>:O<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> = 2:0,1:2.  L'obiettivo era valutare l'efficacia del catalizzatore con miscele più simili a quelle dei fumi industriali (~14% CO<sub>2</sub>). In tutte le condizioni di alimentazione, conversioni, rese e selettività sono risultate stabili nel tempo, indicando l'assenza di disattivazione significativa dovuta a reazioni parallele.  I valori di produttività di H<sub>2</sub> e di consumo di CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> (espressi in molecole s<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup>) sono risultati quasi linearmente crescenti con la concentrazione della miscela, suggerendo che anche alla massima concentrazione testata (CH<sub>4</sub>:O<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> = 14:0,7:14 % v/v) il catalizzatore non opera alla massima copertura dei siti attivi, rimanendo lontano dal limite prestazionale.  Lo studio dell'attività al variare della velocità spaziale ha mostrato che il sistema Ni<sub>50</sub>Co<sub>50</sub> lavora in regime diffusionale, probabilmente a causa della sua elevata attività. Infatti, con una miscela costante ([CH<sub>4</sub>]=[CO<sub>2</sub>]=6%, [H<sub>2</sub>O]=0.6%) e flussi totali variabili tra 100 e 425 cc/min, la conversione di CH<sub>4</sub> non cresce linearmente con W/F (massa</p>

	<p>catalizzatore/flusso totale), parametro proporzionale al tempo di contatto <math>\tau</math>. Ciò impedisce una valutazione cinetica affidabile, poiché le velocità di reazione calcolate risulterebbero sottostimate.</p> <p>Complessivamente, il sistema <math>\text{Ni}_{50}\text{Co}_{50}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3</math> si è dimostrato promettente per la valorizzazione della <math>\text{CO}_2</math> in miscele reali concentrate. Un successivo sviluppo della ricerca riguarderà la valutazione dell'attività in miscele contenenti <math>\text{O}_2</math> e <math>\text{H}_2\text{O}</math>.</p> <p>In aggiunta, è stato condotto uno studio preliminare sulla metanazione della <math>\text{CO}_2</math> (<math>\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}</math>), per verificare l'efficacia del catalizzatore, dotato di proprietà magnetiche, nel potenziamento in <math>\text{CH}_4</math> del biogas. Le prove, condotte con riscaldamento convenzionale e miscele diluite (<math>[\text{CO}_2]=0.3\text{--}1\%</math>, <math>[\text{H}_2]=1.33\text{--}4\%</math>) e flussi tra 50 e 150 cc/min, hanno mostrato che la reazione è favorita con miscele stechiometriche (<math>\text{H}_2/\text{CO}_2=4</math>) o in eccesso di <math>\text{H}_2</math>.</p> <p>A basse concentrazioni di <math>\text{H}_2</math> prevale invece la Reverse Water Gas Shift (<math>\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}</math>). L'attività massima si è osservata a 400 °C, con resa in <math>\text{CH}_4 \approx 30\%</math> e selettività <math>\approx 60\%</math> per la miscela più ricca (<math>[\text{CO}_2]=1\%</math>, <math>[\text{H}_2]=4\%</math>) e a tempo di contatto elevato (<math>F_{\text{tot}} = 50</math> cc/min).</p> <p>I risultati hanno indicato che il sistema è promettente per studi con miscele più concentrate e riscaldamento per induzione magnetica.</p>
--	--