

Ricerca di Sistema elettrico



WATT-PENG (Wasted Thermal energy harvesTing by Pyro-Electric Nano-Generators): studio e caratterizzazione di materiali piroelettrici standard e innovativi (LA2.5)

V. Bonaiuto, P.G. Medaglia



WATT-PENG (Wasted Thermal energy harvesTing by Pyro-Electric Nano-Generators): studio e caratterizzazione di materiali piroelettrici standard e innovativi

WATT-PENG (WASTED THERMAL ENERGY HARVESTING BY PYRO-ELECTRIC NANO-GENERATORS): STUDIO E CARATTERIZZAZIONE DI MATERIALI PIROELETTRICI STANDARD E INNOVATIVI (LA 2.5)

V. Bonaiuto, P.G. Medaglia

Dipartimento di Ingegneria Industriale, Università di Roma "Tor Vergata", via del Politecnico, 1, 00133, Roma

Dicembre 2024

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica -ENEA Piano Triennale di Realizzazione 2022-2024

Obiettivo: Decarbonizzazione

Progetto: *1.4 Materiali di frontiera per usi energetici*

Linea di attività: LA 2.5

Responsabile del Progetto: Daniele Mirabile Gattia

Responsabile del Work Package: Amelia Montone

Responsabile Linea di Attività: Università di Roma "Tor Vergata" - Dipartimento di Ingegneria Industriale

Mese inizio previsto: mese 1 (Gennaio 2022)

Mese inizio effettivo: mese 1 (Gennaio 2022)

Mese fine previsto: mese 18 (Giugno 2023)

Mese fine effettivo: mese 18 (Giugno 2023)

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione:
WATT-PENG (Wasted Thermal energy harvesTing by Pyro-Electric Nano-Generators): studio e caratterizzazione di materiali piroelettrici standard e innovativi

Indice

1	Risultati attesi	4
2	Risultati ottenuti	5
3	Prodotti attesi	6
4	Prodotti sviluppati	7
5	Analisi degli scostamenti su attività e risultati	8
6	Sintesi delle attività svolte	9
7	Dettaglio delle attività svolte	10
7.1	Ottimizzazione di materiali piroelettrici nanostrutturati innovativi di tipo Layered Double Hydroxides (LDH)	10
7.2	Design del layout sperimentale	10
7.3	Misure piroelettriche su campioni nanostrutturati di Layered Double Hydroxides (LDH)	12
8	Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte	18
9	Pubblicazioni scientifiche	19
10	Eventi di disseminazione	20

Indice delle figure

Figura 1: Realizzazione del nanogeneratore e apparato sperimentale per la misura di segnali piroelettrici	11
Figura 2: morfologia e risultati piroelettrici, campione di (Zn,Al)LDH.....	13
Figura 3: Coefficienti piroelettrici, e sfasamenti per altri quattro campioni (Zn,Al)LDH, al variare della durata della sintesi	14
Figura 4: morfologia e risultati piroelettrici, campione di (Mg,Al)LDH	15
Figura 5: Coefficienti piroelettrici, e sfasamenti per altri quattro campioni (Mg,Al)LDH, al variare della durata della sintesi	15
Figura 6: test della long term stability: andamenti della corrente di cortocircuito, del coefficiente piroelettrico e dello sfasamento calcolato dopo un gran numero di cicli.....	16

1 Risultati attesi

I risultati attesi riguardano lo studio e l'ottimizzazione delle proprietà piroelettriche, mai rivelate in precedenza, dei materiali Layered Double Hydroxides, che si articolano secondo diverse fasi:

- Caratterizzazione di pasticche piroelettriche da sintesi di ossidi.
- Implementazione delle tecniche di sintesi e caratterizzazione delle proprietà strutturali e morfologiche
- Caratterizzazione dal punto di vista delle proprietà dielettriche dopo il setting-up del layout sperimentale
- Realizzazione e studio delle funzionalità di dimostratori di nanogeneratori piroelettrici (PYNG, PyroElectric Nano Generators).

2 Risultati ottenuti

Tutti i risultati attesi sono stati ottenuti. Con misure preliminari è stata effettuata la scelta e l'ottimizzazione dei materiali innovativi utilizzati (nanopetali di LDH depositati su *foil* di alluminio) e quindi realizzato il set-up sperimentale realizzato ad hoc, partendo da un alloggiamento del campione per pilotarne la sollecitazione termica (utilizzando ad esempio una cella di Peltier). Con tale sistema è possibile effettuare misure anche in vuoto, per verificare il comportamento piroelettrico dei campioni in funzione della pressione del vapor acqueo. Sono state determinate le proprietà dei nanomateriali piroelettrici, principalmente mediante il metodo a onda quadra, o il metodo Sharp-Garn [1] ad onda sinusoidale. I campioni realizzati sono stati inoltre testati secondo i criteri comunemente accettati:

- il criterio "Forward Reverse connection" (inversione della polarità);
- linear superposition (sovrapposizione degli effetti per due o più PENG connessi in serie o parallelo).

Sono stati inoltre studiati gli effetti sul coefficiente piroelettrico dei diversi intervalli di temperatura di lavoro e diversa temperatura di offset.

2.1 Ottimizzazione di materiali innovativi piroelettrici nanostrutturati

Ottimizzazione di materiali innovativi nanostrutturati. Design di un layout sperimentale

Set-up sperimentale per la misura di campioni piroelettrici, in particolare per nanostrutture realizzate su *foil* di alluminio e sollecitate mediante cella di Peltier.

3 Prodotti attesi

- Ottimizzazione di materiali innovativi nanostrutturati
- Realizzazione del set-up sperimentale per lo studio delle proprietà piroelettriche
- Relazione tecnica con la descrizione dello studio effettuato e i risultati della caratterizzazione dei campioni PYNG realizzati.

4 Prodotti sviluppati

- Set-up sperimentale (hardware e software di controllo) per lo studio delle proprietà piroelettriche: case dedicato con sistema di pompaggio ed elettronica di controllo.
- Relazione tecnica con la descrizione con lo studio sistematico dei materiali innovativi e i risultati della caratterizzazione dei campioni PENG (o PYNG) realizzati.

5 Analisi degli scostamenti su attività e risultati

Non vi sono stati scostamenti, sia per quanto riguarda le attività che i risultati ottenuti, rispetto a quelli attesi.

6 Sintesi delle attività svolte

Nel corso dei primi mesi di progetto è stata ottimizzata la sintesi di ossidi ed idrossidi anche innovativi con proprietà dielettriche e in particolare piroelettriche. È stato progettato e realizzato il layout sperimentale, e studiati in modo sistematico, secondo i protocolli di misura vigenti per le misure di proprietà piroelettriche, diversi campioni di (Mg,Al) LDH e (Zn,Al) LDH aventi la morfologia di nanostrutture su *foil* di alluminio. Ne è stata rivelato per la prima volta il comportamento piroelettrico e determinati i parametri caratteristici: coefficienti piroelettrici, correnti di cortocircuito, sfasamenti, temperature di lavoro, ecc.

7 Dettaglio delle attività svolte

7.1 Ottimizzazione di materiali piroelettrici nanostrutturati innovativi di tipo Layered Double Hydroxides (LDH)

Nel corso del progetto sono state testate per la prima volta le proprietà piroelettriche di un materiale costituito da nanopetali di Layered Double Hydroxides (LDH), una famiglia di cristalli appartenenti alla famiglia delle argille anioniche che, a seconda della tipologia di sintesi, possono cristallizzare in varie forme anche nanostrutturate, e su diversi substrati. Nella prima fase hanno avuto inizio le misure delle proprietà piroelettriche, su due diverse tipologie di campioni:

- pastiglie realizzate mediante polveri di LDH pressate e sintetizzate per coprecipitazione (una tecnica che prevede la formazione degli agglomerati nanostrutturati a partire da precursori, come i sali di entrambi i cationi (Magnesio e Alluminio oppure Zinco e Alluminio);
- coating di nanopetali di LDH realizzato su una lastrina sottile di Alluminio, che ha quindi la triplice funzione di supporto meccanico, di elettrodo inferiore per le misure elettriche e soprattutto da riserva di atomi di Alluminio utilizzata nelle reazioni di formazione del cristallo, che entra quindi nella sua stechiometria.

In entrambi i casi, la scelta delle stechiometrie nella vasta famiglia degli LDH è ricaduta su (Mg,Al)LDH e (Zn,Al)LDH.

7.2 Design del layout sperimentale

In questa fase di progetto è stato inoltre messo a punto il set-up sperimentale (Figura 1). Se da un lato l'elettrodo inferiore è costituito dal foglio di alluminio, l'elettrodo superiore è stato realizzato mediante evaporazione termica di un film d'oro. I campioni sono fissati su una cella di Peltier, pilotata da un alimentatore programmabile, in modo da poter "triggerare" in maniera controllata le variazioni di temperatura degli LDH. Sulla stessa base del campione è posto un termometro Pt100 per il monitoraggio delle temperature. Un nanovoltmetro ed un elettrometro registrano rispettivamente, la tensione di circuito aperto e la quantità di carica che circola a circuito chiuso.

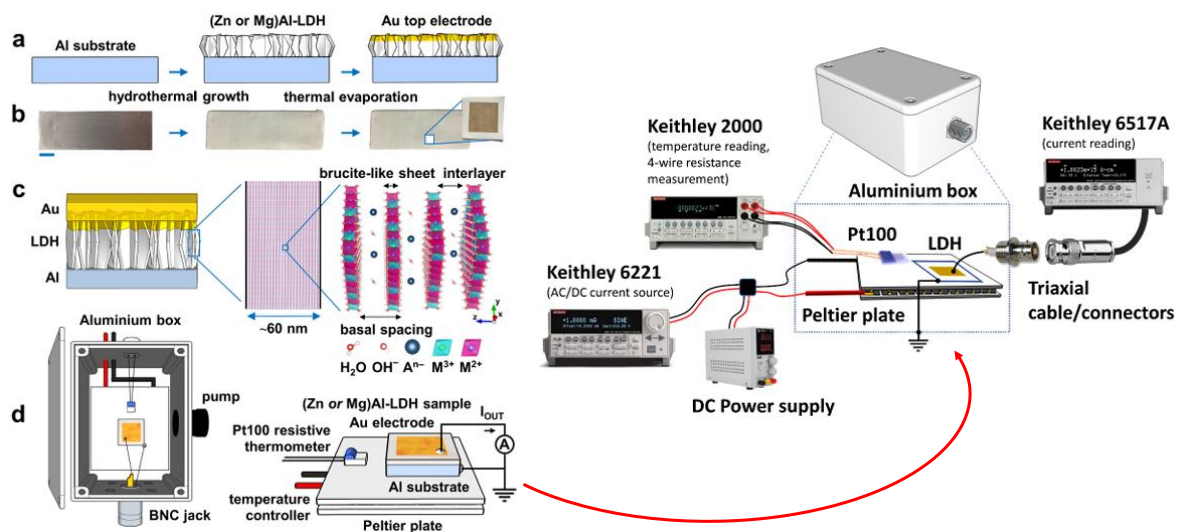


Figura 1: Realizzazione del nanogeneratore e apparato sperimentale per la misura di segnali piroelettrici

Per lo studio di un materiale strutturato come gli LDH, che può facilmente incorporare vapor d'acqua nello spazio interlamellare, è risultato inoltre cruciale racchiudere il tutto in un piccolo case, nel quale sia possibile mantenere un basso vuoto grazie ad una pompa a secco, con gli opportuni passanti elettrici per il *force* (variazione di temperatura) ed il *sense* (temperatura da una parte, e carica di polarizzazione o corrente piroelettrica dall'altra).

Le misure preliminari di coefficiente piroelettrico hanno dato risultati migliori con i coatings di nanopetali su fogli di alluminio, piuttosto che con le pasticche di polveri pressate. Il motivo va probabilmente ricercato nel fatto che, nel primo caso, i nanopetali hanno una direzione preferenziale di crescita come evidenziato anche dall'immagine SEM con conseguente formazione di un vettore di polarizzazione più intenso. Nel secondo caso (con polveri pastigliate), una polarizzazione intensa è più difficile da ottenere dal momento che i cristalliti sono orientati in maniera del tutto casuale e presentano un momento di dipolo totale e quindi un vettore intensità di polarizzazione molto più debole. Si è quindi deciso di concentrare le misure su alcune tipologie di campioni, tutti realizzati su *foil* di alluminio mediante crescita idrotermale. In particolare, sono stati investigate le proprietà piroelettriche di nanopetali di (Mg,Al) LDH, e (Zn,Al) LDH. Ricordiamo che i cationi bivalenti (magnesio e zinco) sono ricavati da Sali precursori (nitrati nel nostro caso, ma anche cloruri), mentre l'alluminio entra nel processo di sintesi direttamente dal *foil*.

7.3 Misure piroelettriche su campioni nanostrutturati di Layered Double Hydroxides (LDH)

Per verificare gli effetti della morfologia dei nanopetali sulla piroelettricità, sono stati realizzati nanogeneratori con campioni aventi tempi di sintesi differenti, pari a 4, 14, 24, 30 e 48 h nel caso di (Mg,Al) LDH, e 2, 4, 6, 16 e 26 h per il caso di (Zn,Al) LDH, che hanno ratei di crescita maggiori. Tutti i campioni sono stati caratterizzati mediante diffrazione di raggi X (XRD) e microscopia elettronica (SEM). Le misure sono state condotte con l'apparato sperimentale descritto, effettuando il Chynoweth test che prevede di stimolare il campione con una variazione di temperatura ad onda quadra. Un secondo protocollo di misura, il metodo Sharp-Garn, utilizza un'oscillazione di temperatura di tipo sinusoidale. In entrambi i casi, si riconosce la presenza di un segnale piroelettrico, con l'evidenza di una corrente di circuito chiuso che ha il contributo derivativo dT/dt : pertanto la piroelettricità si riconosce con un picco di passaggio di carica nelle fasi di salita e discesa dell'onda quadra, o da una corrente avente andamento sinusoidale sfasato di un caratteristico $\Delta\Phi$ nel caso del metodo Sharp-Garn. Per tutti i campioni, proprio dallo sfasamento $\Delta\Phi$ è possibile determinare il coefficiente piroelettrico al variare della temperatura di offset, cioè la temperatura a partire dalla quale vengono imposte le oscillazioni di temperatura dalla cella di Peltier. Nelle stesse sessioni di misura, quindi, sono stati determinati gli andamenti dei coefficienti piroelettrici in funzione della T di offset, caratterizzazione fondamentale per comprendere le migliori condizioni di lavoro di un eventuale nanogeneratore e fornirne le specifiche di progetto. Ricordiamo che il coefficiente piroelettrico può essere determinato dalla relazione:

$$p = \frac{\Delta I \sin(\Delta\Phi)}{A\omega\Delta T}$$

In cui ΔI rappresenta l'ampiezza della corrente di cortocircuito misurata, A la superficie dell'elettrodo, ΔT ed ω rispettivamente l'ampiezza e la pulsazione dell'oscillazione sinusoidale di temperatura. Infine, $\Delta\Phi$ rappresenta lo sfasamento angolare tra l'oscillazione della temperatura imposta dalla cella Peltier e l'oscillazione sperabilmente ottenuta nella risposta della corrente piroelettrica. Pertanto, idealmente, il maggiore coefficiente piroelettrico si ottiene per un'oscillazione della corrente sfasata di 90 gradi rispetto alla temperatura. Tutti i campioni hanno mostrato segnali piroelettrici più o meno evidenti, ma riportiamo a titolo d'esempio i risultati ottenuti per un campione di Zn/Al LDH (fig. 3):

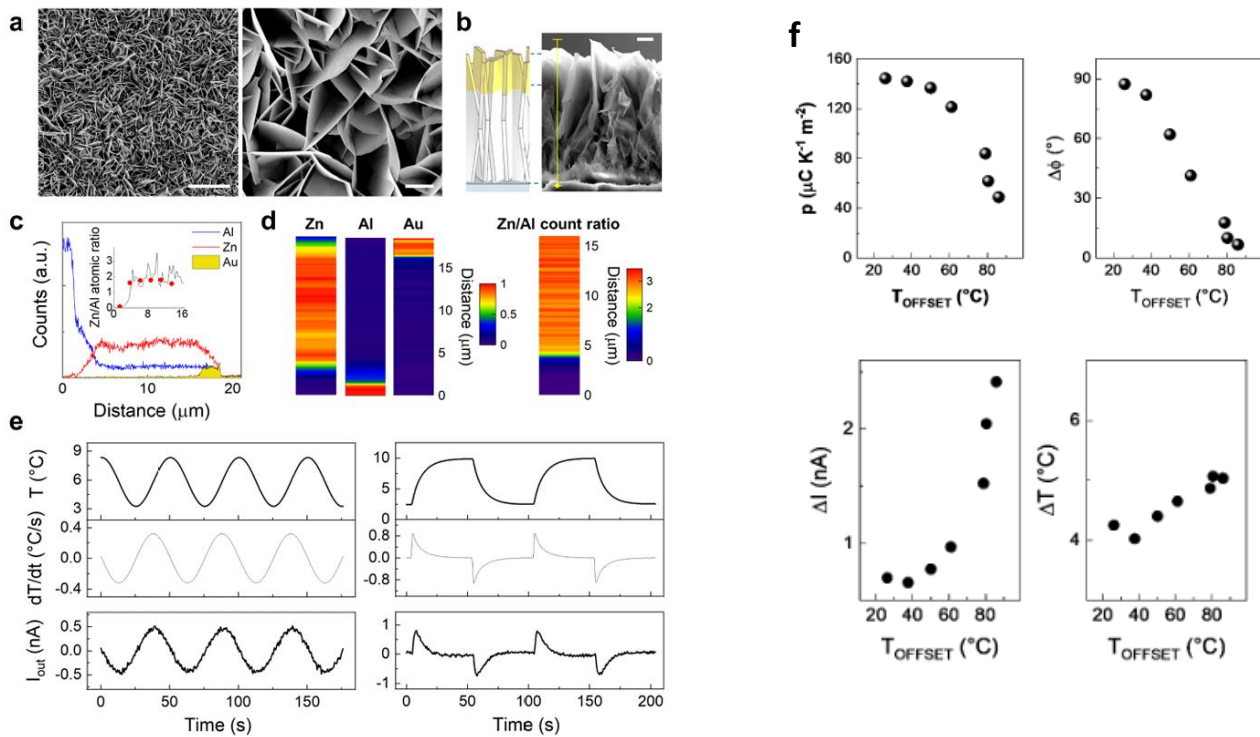


Figura 2: morfologia e risultati piroelettrici, campione di (Zn,Al)LDH

L'immagine SEM (Figura 2a) mostra la morfologia a nanofoglioline alte e larghe alcuni micrometri (la scale-bar vale $20\mu\text{m}$ per le immagini di sinistra, $2\mu\text{m}$ per la cross section di destra, Figura 2b) e spesse poche centinaia di nanometri. I pannelli centrali (Figura 2c) mostrano i risultati dell'analisi EDS che mostrano la variazione della stechiometria del "petalo" con l'aumentare della distanza dal substrato di alluminio: com'era ragionevole aspettarsi il rapporto Zn/Al cresce con l'aumentare della distanza, il che comporta una variazione composizionale del petalo. Infine, due pannelli in basso riportano, sia per il test di Sharp-Garn che per quello ad onda quadra, la temperatura imposta, la derivata nominale e la corrente di cortocircuito effettivamente misurata, che effettivamente molto si avvicina alla dT/dt ideale. Nel test ad onda armonica, per questo campione abbiamo imposto un'ampiezza dell'oscillazione di $5.1\text{ }^\circ\text{C}$ attorno ad un valore medio di $5.8\text{ }^\circ\text{C}$ con una frequenza di 20mHz . I risultati mostrano un'oscillazione della corrente di circa 0.9 nA , ed uno sfasamento di 84.4 gradi, molto vicino quindi a quello ideale, il che porta ad una stima del coefficiente piroelettrico di $154\text{ }\mu\text{C}/(\text{K}\cdot\text{m}^2)$. Si tratta di un risultato già significativo di per sé che potrebbe anche essere maggiore, tenendo conto del fatto che la formula del coefficiente piroelettrico contiene al denominatore l'area dei contatti, la quale nel nostro caso non può che essere sovrastimata, con la superficie del contatto d'oro, che è certamente maggiore dell'effettivo contatto. Nella stessa figura, a destra (Figura 2f) sono riportati i risultati dello stesso nanogeneratore al

variare della temperatura di offset: appare chiaro che il coefficiente piroelettrico e tutti i parametri tendono a decrescere all'aumentare della temperatura. Tale effetto è comune nei PYNGs e costituisce quindi un'ulteriore conferma della natura piroelettrica del fenomeno che dovrebbe scomparire al di sopra della temperatura di Curie.

Anche altri campioni Zn/Al LDH, sintetizzati variando le ore di sintesi) hanno dato risultati positivi come PYNG: in Figura 3 sono mostrati gli andamenti dei coefficienti piroelettrici e degli sfasamenti per altri quattro campioni di (Zn,Al) LDH sintetizzati per 2, 4, 16 e 26 h.

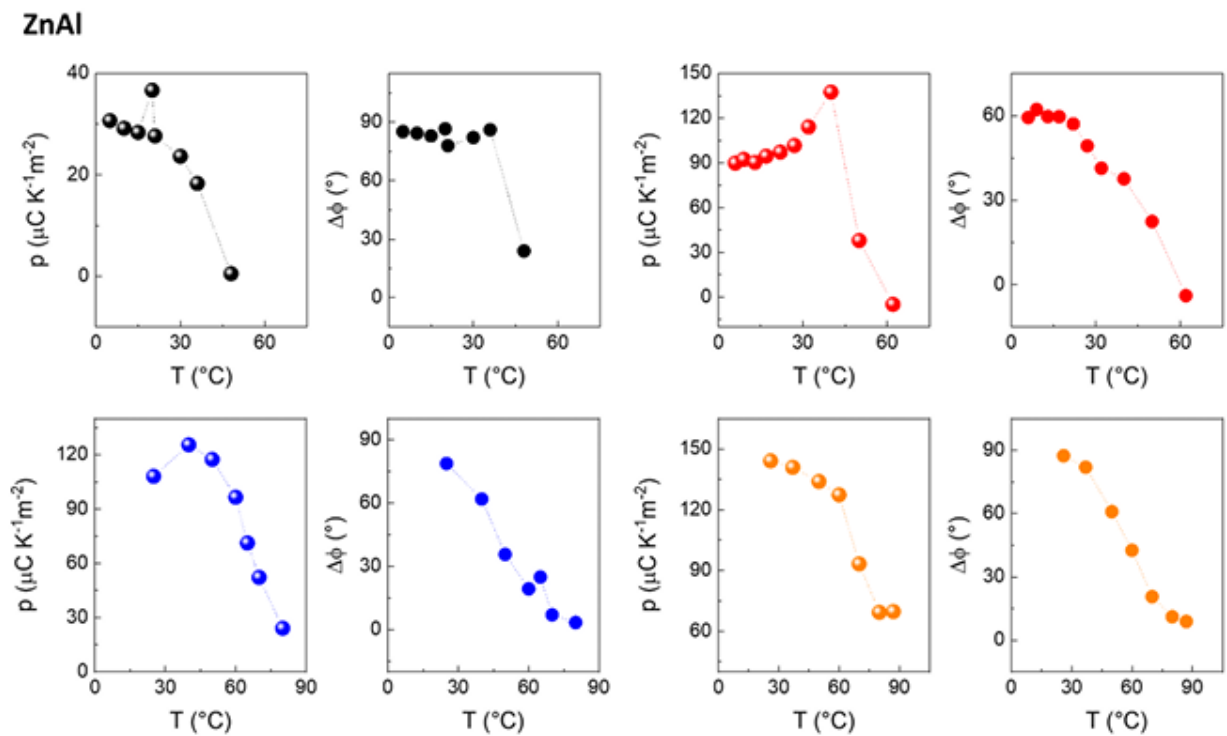


Figura 3: Coefficienti piroelettrici, e sfasamenti per altri quattro campioni (Zn,Al)LDH, al variare della durata della sintesi

Una serie di misure molto simile è stata effettuata grazie ai nanogeneratori realizzati mediante campioni di (Mg,Al)LDH. Le Figure 4 e 5, analogamente a quanto già descritto per lo Zn/Al, mostrano la morfologia dei nanopetali e la stechiometria (anche in questo caso la percentuale di alluminio decresce allontanandosi dal *foil*) un comportamento derivativo della corrente generata dai nanopetali, e un coefficiente piroelettrico anche elevato, pari a $-168 \mu\text{C}/(\text{K}\cdot\text{m}^2)$. È interessante notare come questo coefficiente sia negativo, nel senso che il massimo della corrente ed il minimo della derivata dT/dt sono perfettamente simultanei, di fatto l'opposto rispetto a quanto registrato con lo Zn/Al. Si tratta di un cambiamento importante, se si pensa che ciò è ottenibile unicamente con il cambiamento di un catione nella stechiometria del cristallo.

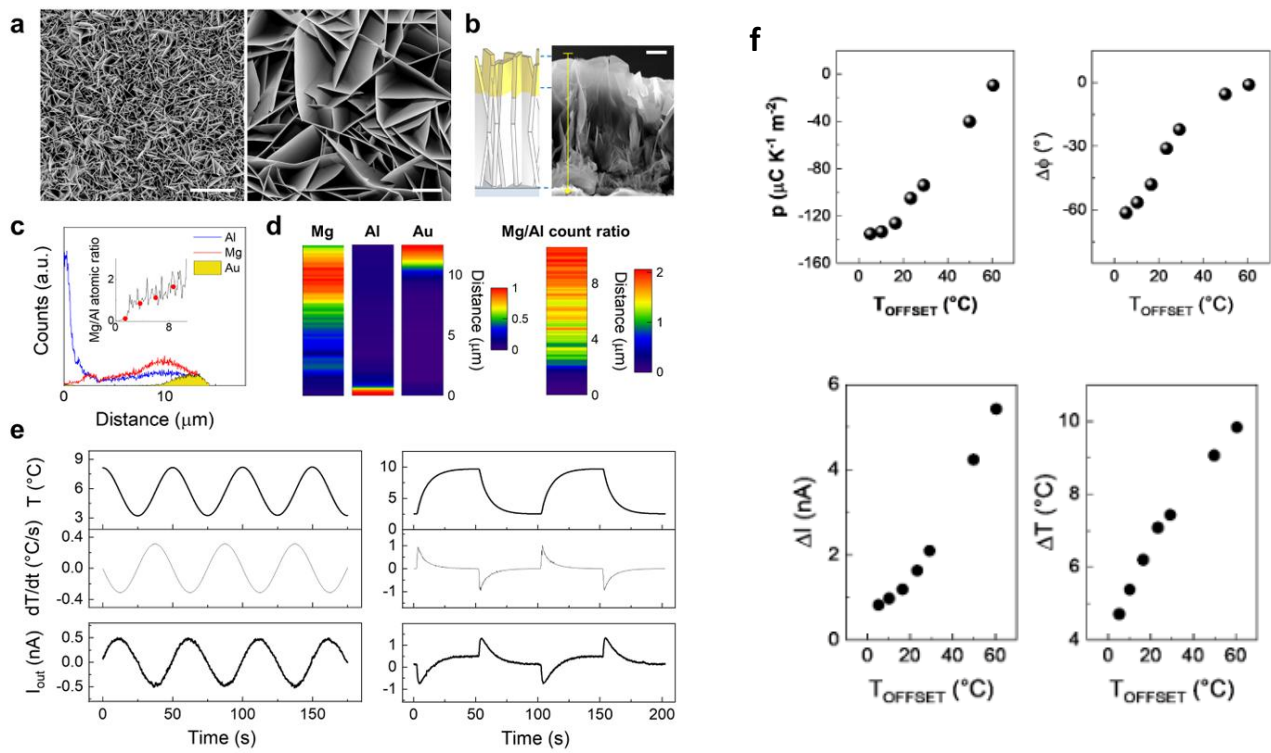


Figura 4: morfologia e risultati piroelettrici, campione di (Mg,Al)LDH

Anche in questo caso l'esperimento viene ripetuto per differenti correnti di offset (Figura 4f), e per differenti campioni (durate di sintesi: 4, 14, 24, 30, 48 h), mostrate in Figura 5.

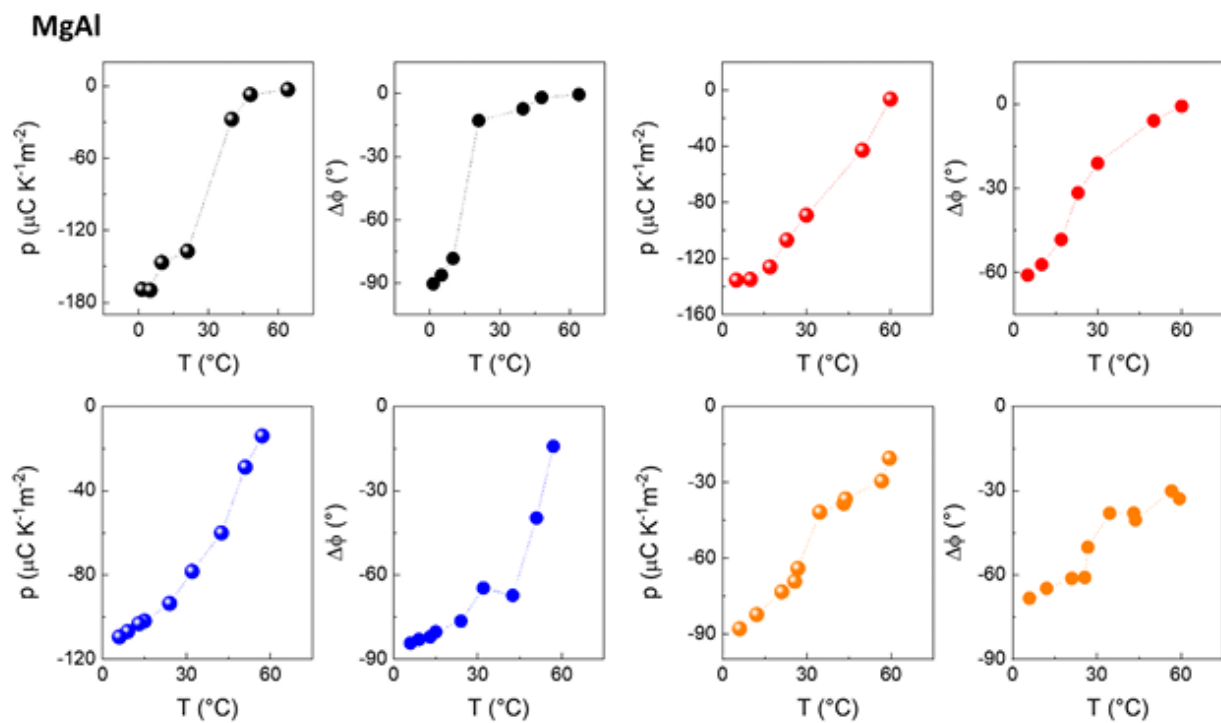


Figura 5: Coefficienti piroelettrici, e sfasamenti per altri quattro campioni (Mg,Al)LDH, al variare della durata della sintesi

Per scongiurare infine la presenza di effetti spuri, o di natura non piroelettrica nella corrente misurata, sono stati effettuati i test standard di switching Polarity (inversione della polarità) e di Linear Superposition (per cui la somma di due segnali provenienti da due nanogeneratori singoli deve essere pari al segnale dei due NGs opportunamente connessi in parallelo). Tutti i test effettuati hanno dato risultato positivo.

Infine, è stato anche effettuato il test di *long term stability* (in Figura 6), con la quale si dimostra la stabilità del sistema da ogni punto di vista, dopo un numero elevato di cicli: i valori delle correnti di picco, degli sfasamenti e dei coefficienti piroelettrici rimangono sostanzialmente inalterati.

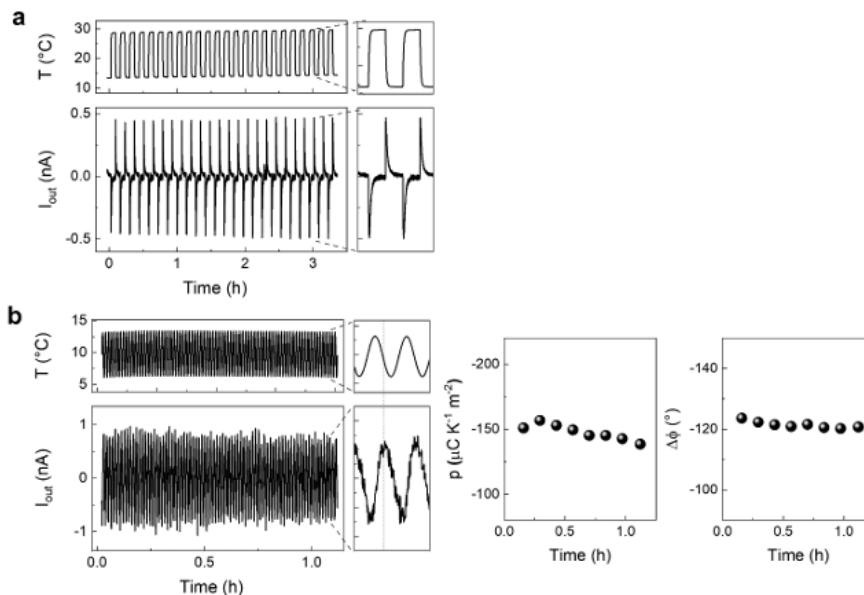


Figura 6: test della long term stability: andamenti della corrente di cortocircuito, del coefficiente piroelettrico e dello sfasamento calcolato dopo un gran numero di cicli

In conclusione, è doveroso sottolineare che questi risultati dimostrano per la prima volta che un fenomeno piroelettrico viene riscontrato in un materiale Layered appartenente alla famiglia degli LDH. Ciò potrebbe apparire sorprendente, poiché ci si aspetta piroelettricità (e quindi anche piezo) in cristalli non centrosimmetrici, mentre gli LDH sono materiali Layered che nominalmente dovrebbero essere costituiti dalla ripetizione di doppi strati di idrossidi coordinati ai cationi metallici, cioè le cosiddette lamelle, che dovrebbero essere tutte identiche tra loro. In realtà, come già discusso nel dettaglio in [2], la variazione di stechiometria indotta dalla variazione di alluminio al crescere della distanza dal *foil* di alluminio, potrebbe causare delle perdite di simmetrie e quindi delle polarizzazioni spontanee.

Un ulteriore effetto potrebbe essere indotto all'interfaccia LDH/oro (contatto superiore) e all'interfaccia LDH/alluminio (contatto inferiore): questo potrebbe dare effetti piroelettrici anche in cristalli nominalmente centro-simmetrici come mostrato in letteratura in materiali differenti.

Le primissime prove di raccolta di carica, infine, si concludono con l'evidenza di uno storage di energia elettrica che, quando rilasciata, è sufficiente per accendere un LED rosso (come poi sviluppato nel successivo LA 2.6).

Bibliografia

[1] Sharp, E.J. Garn, L.E.; Sharp, E.J., *Journal of Applied Physics*, 53, 8974, 1982.

[2] G. Prestopino, R. Pezzilli, N.J. Calavita, C. Leonardi, C. Falconi and P.G. Medaglia, "Layered-Double-Hydroxide (LDH) pyroelectric nanogenerators", *Nano Energy*, 118, Article n. 109017, (2023).

.

8 Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte

Non è stato necessario fare ricorso a consulenze esterne per realizzare le attività descritte nel presente report.

9 Pubblicazioni scientifiche

G. Prestopino, R. Pezzilli, NJ Calavita, C. Leonardi, C. Falconi and P.G. Medaglia, "Layered-Double-Hydroxide (LDH) pyroelectric nanogenerators", *Nano Energy*, 118, Article n. 109017, (2023).

10 Eventi di disseminazione