

Ricerca di Sistema elettrico



Sintesi di nanopolveri di ZnO pure e drogate e relativa caratterizzazione; misure sui dispositivi piroelettrici (LA 2.2)

A. Montone, F. Cognini, G. De Santis, D. Mirabile Gattia

Titolo completo del report

SINTESI DI NANOPOLVERI DI ZNO PURE E DROGATE E RELATIVA CARATTERIZZAZIONE;
MISURE SUI DISPOSITIVI PIROELETTRICI

(LA2.2 Produzione di nanopolveri a base di ZnO in impianto pilota, realizzazione mediante AM di componenti ceramici e loro integrazione nei relativi dispositivi piroelettrici prototipali per accumulo di energia)

A.Montone, F. Cognini, G. De Santis, D.Mirabile Gattia (ENEA)

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: LA2.2

Responsabile del Progetto: Daniele Mirabile Gattia

Responsabile del Work Package: Amelia Montone

Mese inizio previsto: gennaio 2023

Mese inizio effettivo: gennaio 2023

Mese fine previsto: dicembre 2024

Mese fine effettivo: dicembre 2024

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione: Si ringrazia per la collaborazione alle attività svolte

Indice

| | | |
|---------|--|----|
| 1 | Risultati attesi | 4 |
| 2 | Risultati ottenuti..... | 4 |
| 3 | Prodotti attesi | 4 |
| 4 | Prodotti sviluppati | 5 |
| 5 | Analisi degli scostamenti su attività e risultati..... | 5 |
| 6 | Sintesi delle attività svolte | 5 |
| 7 | Dettaglio delle attività svolte..... | 5 |
| 7.1 | Sintesi di nanopolvere di ZnO | 5 |
| 7.1.1 | Caratterizzazione microstrutturale di campioni di ZnO prodotti in presenza di NaOH. 6 | |
| 7.2 | Sintesi di ZnO drogato con Mg..... | 7 |
| 7.2.1 | Indagine microstrutturale sui campioni di ZnO prodotti in presenza di NaOH e KOH con Mg: | 8 |
| 7.3 | Caratterizzazione piroelettrica | 14 |
| 7.3.1 | Lotti di provini preparati | 14 |
| 7.3.2 | Provini mostrati per caratterizzazione piroelettrica | 17 |
| 7.3.3 | Setup e descrizione prove | 17 |
| 7.3.3.1 | Campioni ZnO stampati, diametro 6 mm..... | 18 |
| 7.3.3.2 | Campioni ZnO stampati, diametro 10 mm | 20 |
| 7.3.3.3 | Campioni ZnO da polveri, processo convenzionale, non drogati, diametro 11 mm. 22 | |
| 7.3.3.4 | Campioni ZnO da polveri, processo convenzionale, drogati con Mg, diametro 10 mm. 24 | |
| 7.3.4 | Riassunto dei test effettuati..... | 25 |
| 7.4 | Accumulo di energia | 31 |
| 8 | Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte..... | 37 |
| 9 | Pubblicazioni scientifiche..... | 37 |
| 10 | Eventi di disseminazione | 38 |

Indice delle figure

| | |
|---|----|
| Figura 1: immagini SEM del campione ZnO-NaOH..... | 7 |
| Figura 2: diffrattogramma polveri ZnO - NaOH..... | 7 |
| Figura 3: immagini SEM del campione ZnO-KOH | 9 |
| Figura 4: diffrattogramma polveri ZnO drogato..... | 14 |
| Figura 5: rampe e cicli di temperatura con camp. ZnO 6.1..... | 19 |
| Figura 6: rampe e cicli di temperatura con camp. ZnO 7 | 21 |
| Figura 7: rampe e cicli di temperatura con camp. 13 NS | 23 |
| Figura 8: rampe e cicli di temperatura con camp. 27 NaOH | 25 |
| Figura 9: corrente massima e massima specifica in cicli di temperatura con resistenza in serie al campione | 28 |
| Figura 10: corrente massima e massima specifica in cicli di temperatura senza resistenza in serie | 29 |
| Figura 11: stima del coefficiente piroelettrico ($\mu\text{C m}^{-2}\text{K}^{-1}$) dei diversi campioni | 30 |
| Figura 12: indicatore del bilanciamento tra correnti positive e negative nei cicli di temperatura realizzati..... | 31 |

Indice delle tabelle

| | |
|---|----|
| Tabella 1: concentrazione in peso e atomica campioni ZnO - NaOH..... | 12 |
| Tabella 2: lotti di provini in ZnO preparati mediante DLP | 15 |
| Tabella 3: riassunto dei valori massimi di corrente nei cicli di temperatura..... | 26 |
| Tabella 4: Corrente massima per unità di superficie nei cicli..... | 27 |
| Tabella 5: stima del coefficiente piroelettrico | 30 |

1 Risultati attesi

Sintesi di nanopolveri in fase wurtzite, di ZnO e di ZnO drogato con ioni metallici e caratterizzazione microstrutturale.

Caratterizzazione dal punto di vista funzionale dei provini di ZnO e di ZnO drogato ottenuti dalla sintesi

Caratterizzazione dal punto di vista funzionale dei provini di ZnO ottenuti da stampa 3D e da processo di formatura tradizionale.

Misure dei coefficienti piroelettrici e della corrente al variare della temperatura in intervalli da ambiente fino a 200°C.

Integrazione dei provini più performanti nei dispositivi piroelettrici prototipali per accumulo di energia

2 Risultati ottenuti

Sono state utilizzate pasticche ceramiche di ossido di Zinco che è un materiale piroelettrico a basso costo, a bassa tossicità ed ecologico. È 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 pasticche sono state prodotte massimizzando la densità del materiale ed incrementando il rapporto superficie/spessore. I dispositivi piroelettrici ottenuti sono in grado di generare corrente e potenza che può essere utilizzata per dispositivi elettronici o immagazzinata in condensatori. La bassa tossicità ne può suggerire altresì l'impegno in dispositivi impiantabili e/o per il monitoraggio ambientale in campo (con cicli termici adeguati all'uso).

Risultati ottenuti:

Tre lotti di polvere di cui una di ZnO e due di ZnO drogato con Mg

Caratterizzazione funzionale e dispositivi piroelettrici per accumulo di energia:

Coefficiente piroelettrico medio generale, stimato in cicli termici: $0,51 \pm 0,16 \text{ uC/m}^2\text{K}$.

Valore massimo riscontrato: $2,1 \text{ uC/m}^2\text{K}$

Corrente massima: $2,1 \text{ nA/cm}^2$

Tensione massima nell'accumulo di carica in condensatore da 10 μF : 7 mV (energia accumulata $2,45 \times 10^{-10} \text{ J}$)

3 Prodotti attesi

-Rapporto tecnico sulla sintesi di nanopolveri di ZnO pure e drogate e relativa caratterizzazione; misure sui dispositivi piroelettrici

- Due lotti di polvere una di ZnO ed una di ZnO drogata

- Dispositivi piroelettrici per accumulo di energia

4 Prodotti sviluppati

- Rapporto tecnico sulla sintesi di nanopolveri di ZnO pure e drogata e relativa caratterizzazione; misure sui dispositivi piroelettrici
- Tre lotti di polvere una di ZnO e due di ZnO drogata rispetto ai due richiesti dal capitolato.
- Sono state caratterizzate le proprietà piroelettriche dei provini di ZnO e di ZnO drogato con Mg ottenuti dalla sintesi e dei provini di ZnO ottenuti da stampa 3D.
- Dispositivi piroelettrici per accumulo di energia: I provini più performanti sono stati utilizzati nel dispositivo piroelettrico per accumulo di carica. I parametri che costituiscono gli indicatori quantitativi dell'attività sono per la corrente generata $i_p \geq 0.2 \text{ nA/cm}^2$ per gradienti di temperatura di 1-10 K/s.

5 Analisi degli scostamenti su attività e risultati

La presente LA non ha richiesto scostamenti tecnici/economici rispetto a quanto preventivato e non sono state riscontrate criticità in riferimento al piano dei rischi presentato.

6 Sintesi delle attività svolte

Sono stati prodotti tre lotti di polveri una di ZnO e due di ZnO drogata con Mg, ogni lotto in quantità delle decine di grammi. E' stata effettuata la caratterizzazione microstrutturale delle polveri.

Sono state caratterizzate le proprietà piroelettriche dei provini di ZnO e di ZnO drogato con Mg ottenuti dalla sintesi e dei provini di ZnO ottenuti da stampa 3D.

Sono stati messi a punto i dispositivi piroelettrici per accumulo di energia: i provini più performanti sono stati utilizzati nel dispositivo piroelettrico per accumulo di carica. I parametri che costituiscono gli indicatori quantitativi dell'attività sono per la corrente generata $i_p \geq 0.2 \text{ nA/cm}^2$ per gradienti di temperatura di 1-10 K/s.

7 Dettaglio delle attività svolte

7.1 Sintesi di nanopolvere di ZnO

La nanopolvere di ZnO di struttura esagonale di wurtzite, costituita da nanoparticelle sferiche con una dimensione di circa 10 nm, è stata ottenuta in condizioni di sintesi blande (temperatura di lavoro di 60°C per 5 ore). E' stato utilizzato l'impianto pilota, in grado di produrre quantità sostanziali, dell'ordine del centinaio di grammi, di nanopolvere di wurtzite ZnO in modo ecologico ed economico. Con la sintesi chimica acquosa è stato utilizzato come precursore dello Zn: acetato di zinco diidrato ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) della Sigma -Aldrich $\geq 98\%$.

Gli agenti precipitanti utilizzati sono stati:

NaOH o KOH

I solventi utilizzati sono: alcool etilico e acqua deionizzata.

Il rapporto delle concentrazioni è stato di 2:1 ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$: NaOH) in etanolo arrivando a quantitativi dell'ordine delle decine di grammi.

La temperatura di processo è stata di 60 gradi per cinque ore.

Il trattamento termico post-sintesi ottimizzato è stato di 60° per un'ora per asciugare la polvere e poi di 400°C per 2 ore.

7.1.1 Caratterizzazione microstrutturale di campioni di ZnO prodotti in presenza di NaOH.

La sospensione delle particelle è stata ottenuta disperdendole in etanolo. Una maggiore dispersione della sospensione è stata ottenuta mediante un bagno ad ultrasuoni. Successivamente una goccia di sospensione è stata depositata su un substrato conduttivo incollato su un supporto in alluminio. Le osservazioni sono state effettuate con un microscopio elettronico a scansione FE-SEM LEO 1530 operante a 20 kV e utilizzando un'apertura da 30 micron.

Le immagini mostrano la presenza di particelle sfaccettate agglomerate, con dimensioni approssimativamente tra i 25 e i 280 micron.

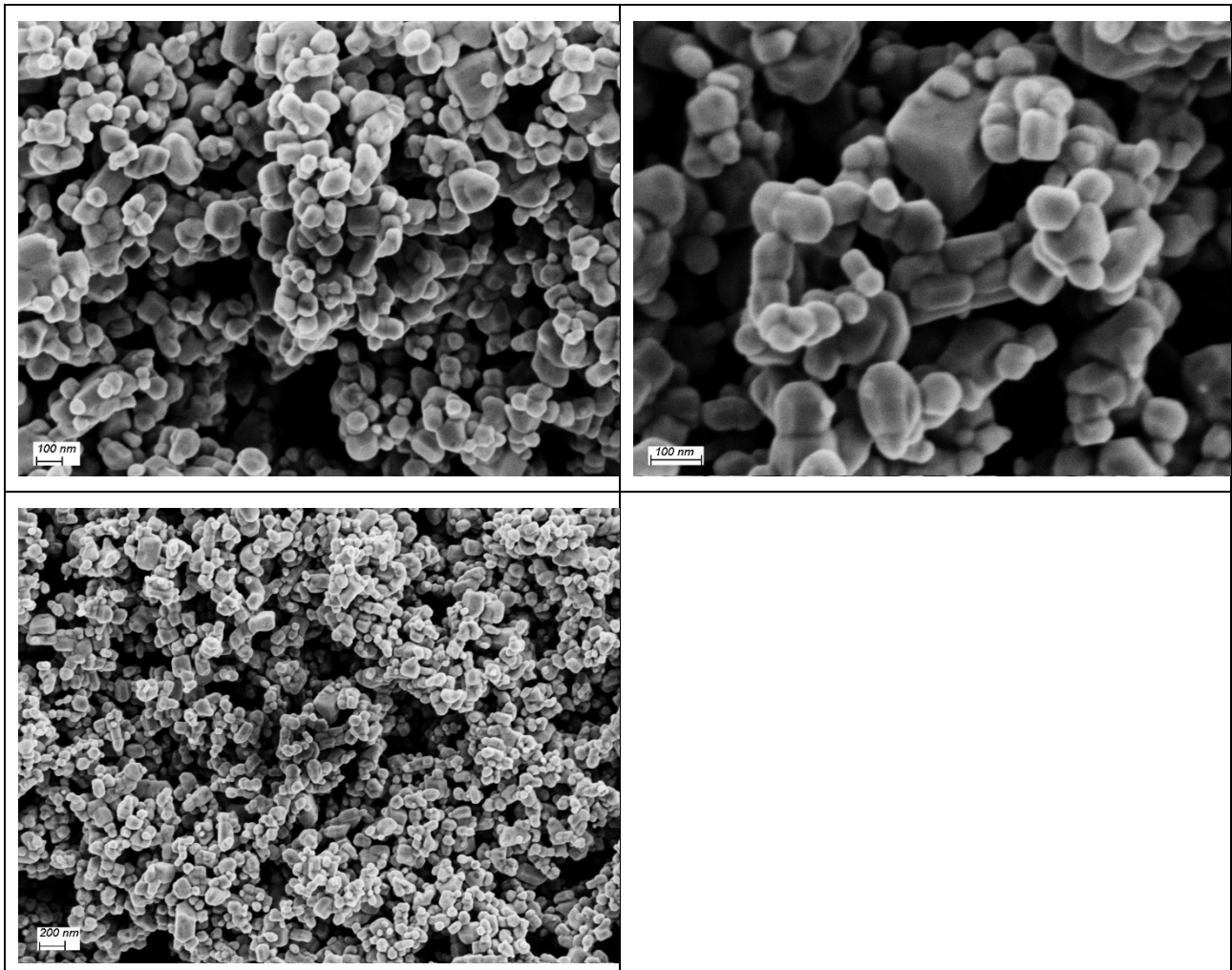


Figura 1: immagini SEM del campione ZnO-NaOH

Le misure sono state effettuate con un diffrattometro per polveri SmartLab Rigaku, con radiazione incidente $\text{Cu } \alpha$, operante a 40 kV e 30 mA, nell'intervallo angolare $20-90^\circ 2\theta$.

Il diffrattogramma ottenuto mostra una fase cristallina esagonale di tipo wurtzite. Nei limiti della risoluzione dello strumento, non sono presenti altre fasi cristalline.

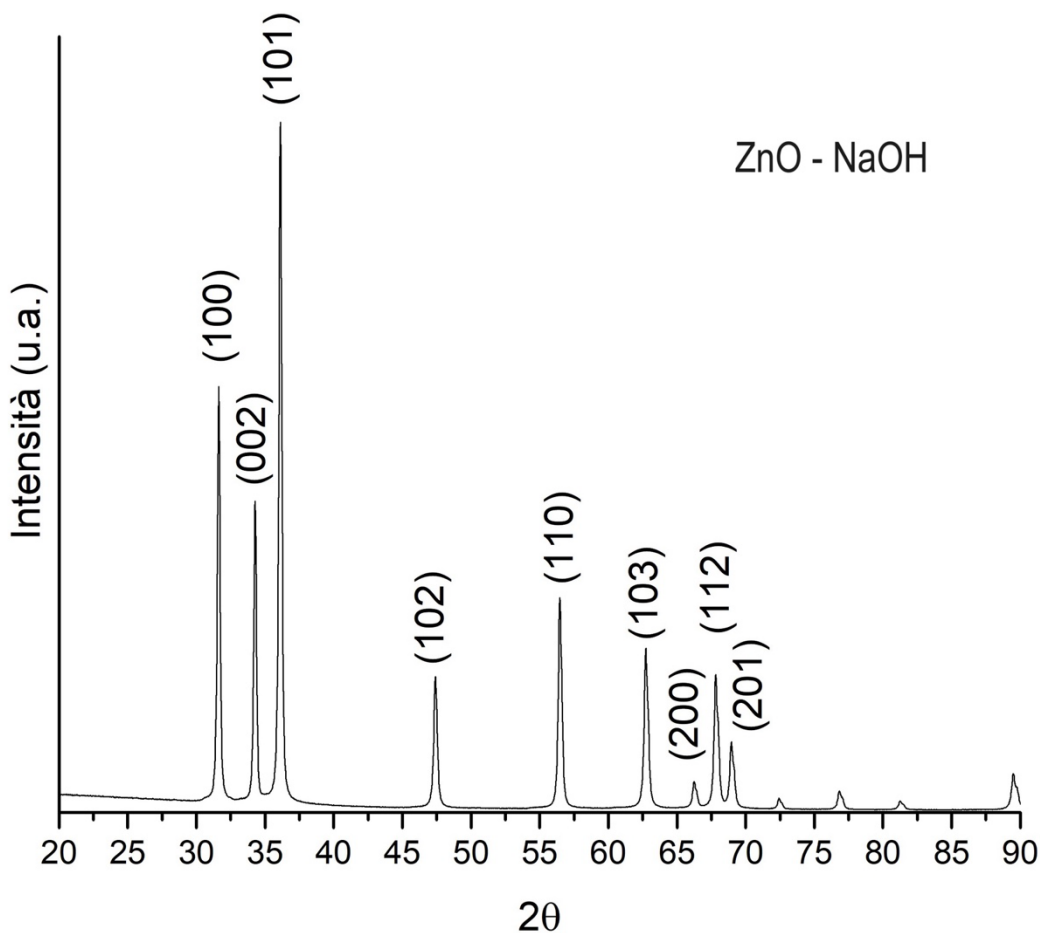


Figura 2: diffrattogramma polveri ZnO - NaOH

7.2 Sintesi di ZnO drogato con Mg

Sintesi chimica acquosa con acetato di zinco diidrato ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ della Sigma -Aldrich $\geq 98\%$).

E' stato aggiunto Mg acetato tetraidrato (98%) per avere una concentrazione 0,1 mol % di Mg.

In particolare: Zn: 9.05gr (0.13 M), Mg:0.743 gr (0,03057 M), considerando $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}$

Mg 0,19

Zn 0,81

Gli agenti precipitanti utilizzati sono stati:

NaOH o KOH

La quantità richiesta di idrossido di sodio (o KOH) è stato aggiunto goccia a goccia finché il pH non ha raggiunto 8.

I solventi utilizzati sono: alcool etilico e acqua deionizzata

Con il metodo di sintesi descritto, l'impianto pilota è stato in grado di produrre una notevole quantità di nanopolveri in tempi relativamente brevi. In particolare, è stato utilizzato lo Zinco acetato diidrato e NaOH nel rapporto 2 a 1 in etanolo arrivando a quantitativi dell'ordine delle decine di grammi.

La temperatura di processo è stata di 60 gradi per cinque ore.

Il trattamento termico post-sintesi ottimizzato è stato di 60° per un'ora per asciugare la polvere e poi di 400°C per 2 ore.

Zn: 9.05gr (0.13 M)

Mg:0.743 gr (0,03057 M)

Uguale Con NaOH e KOH

Considerando Mg_xZn_{1-x}

Mg 0,19

Zn 0,81

7.2.1 Indagine microstrutturale sui campioni di ZnO prodotti in presenza di NaOH e KOH con Mg:

La sospensione delle particelle è stata ottenuta disperdendole in etanolo. Una maggiore dispersione della sospensione è stata ottenuta mediante un bagno ad ultrasuoni. Successivamente una goccia di sospensione è stata depositata su un substrato conduttivo incollato su un supporto in alluminio. Le osservazioni sono state effettuate con un microscopio elettronico a scansione FE-SEM LEO 1530 operante a 20 kV e utilizzando un'apertura da 30 micron.

Le immagini mostrano come il campione prodotto utilizzando NaOH presenta una distribuzione delle particelle molto ampia. Sono presenti particelle di dimensione tra i 10 nm e i 500 nm, con morfologia eterogenea

Il campione prodotto in presenza di KOH invece presenta delle particelle con una distribuzione dimensionale meno ampia e si presentano più omogenee dal punto di vista morfologico.

Le particelle sfaccettate sono agglomerate, con dimensioni approssimativamente tra i 30 e i 300 micron.

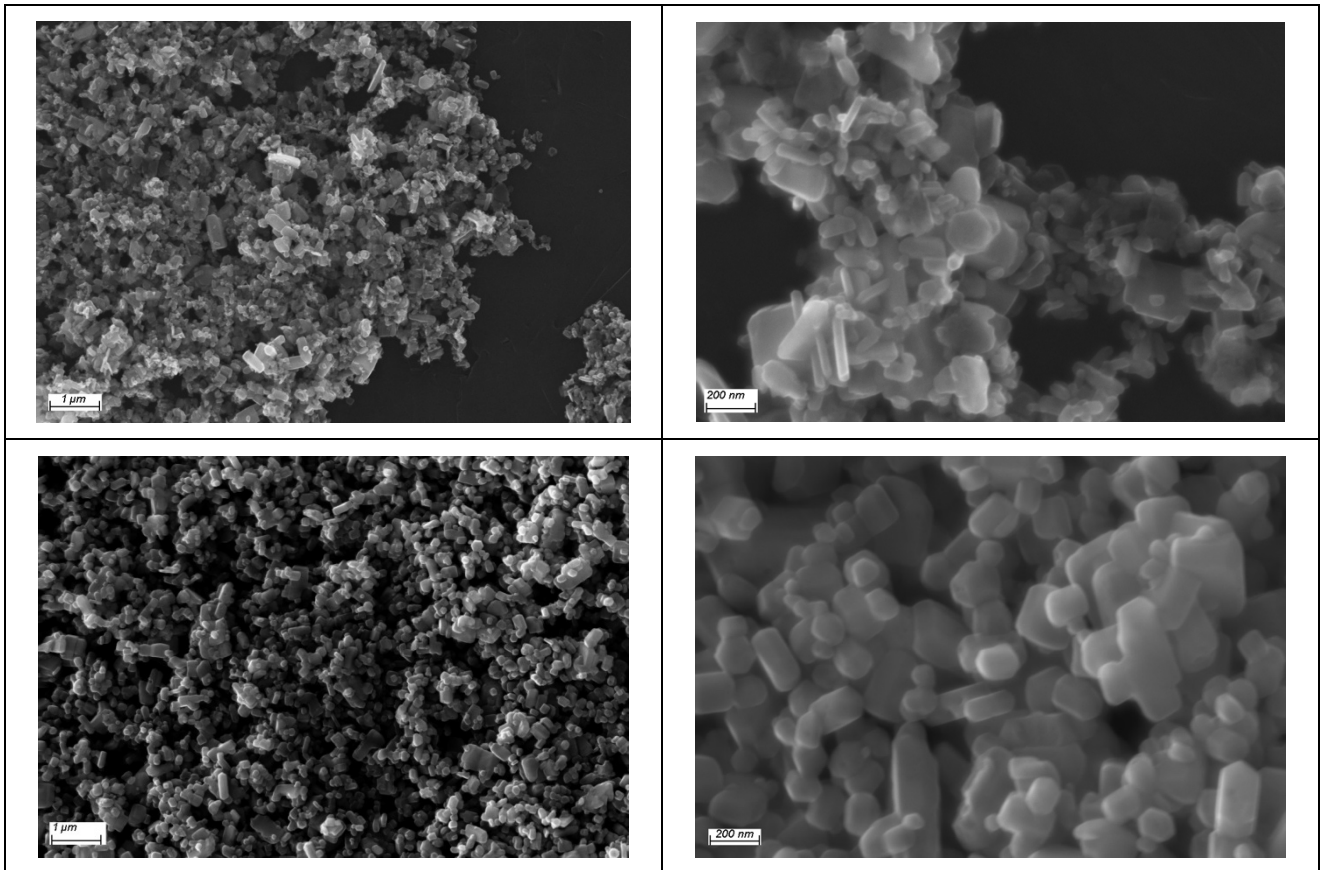
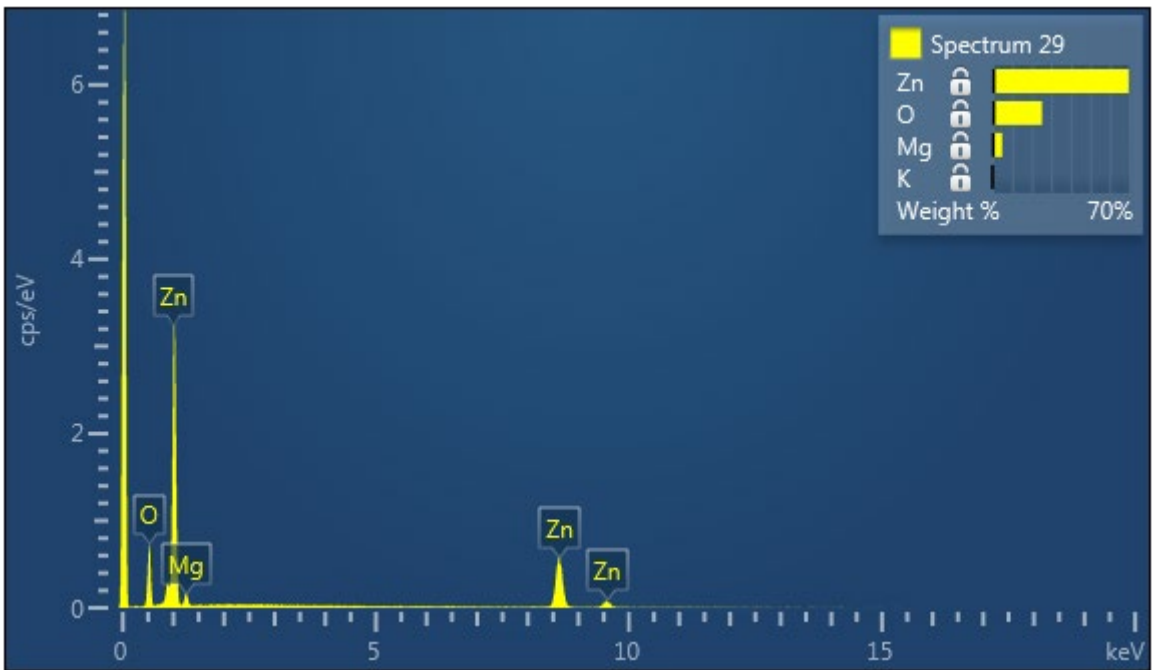
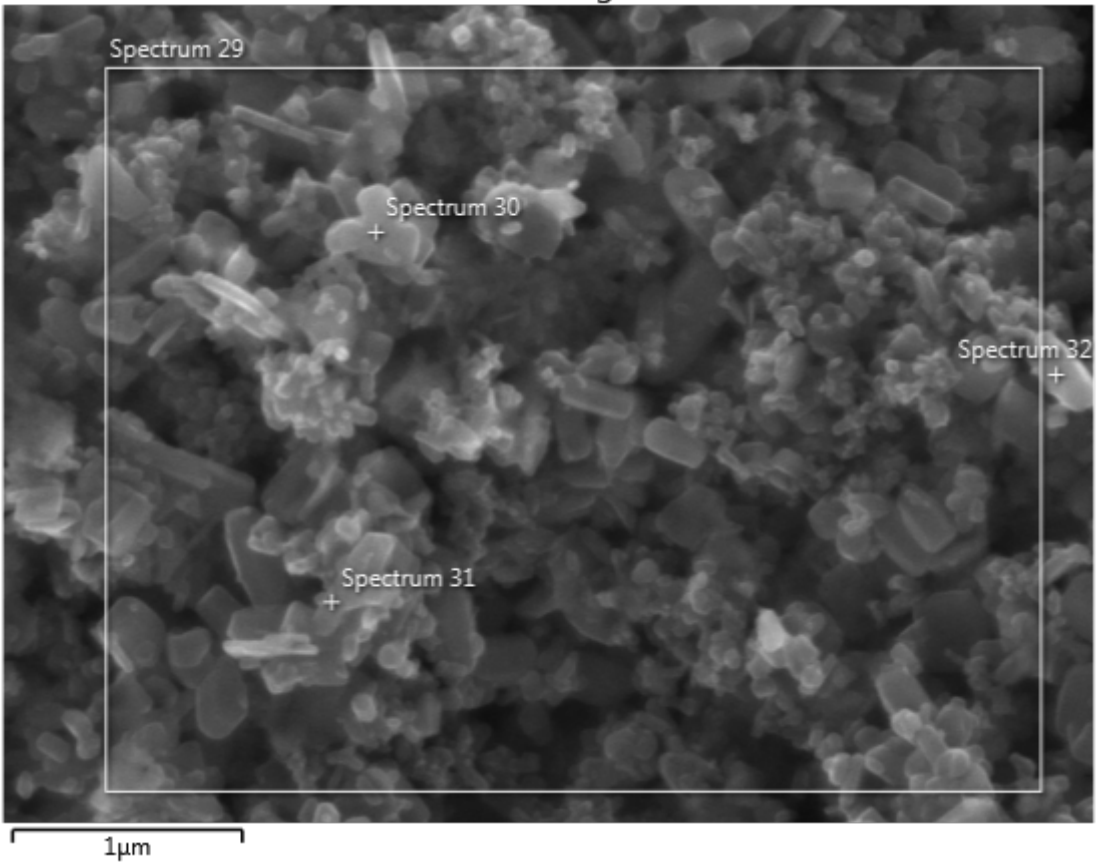
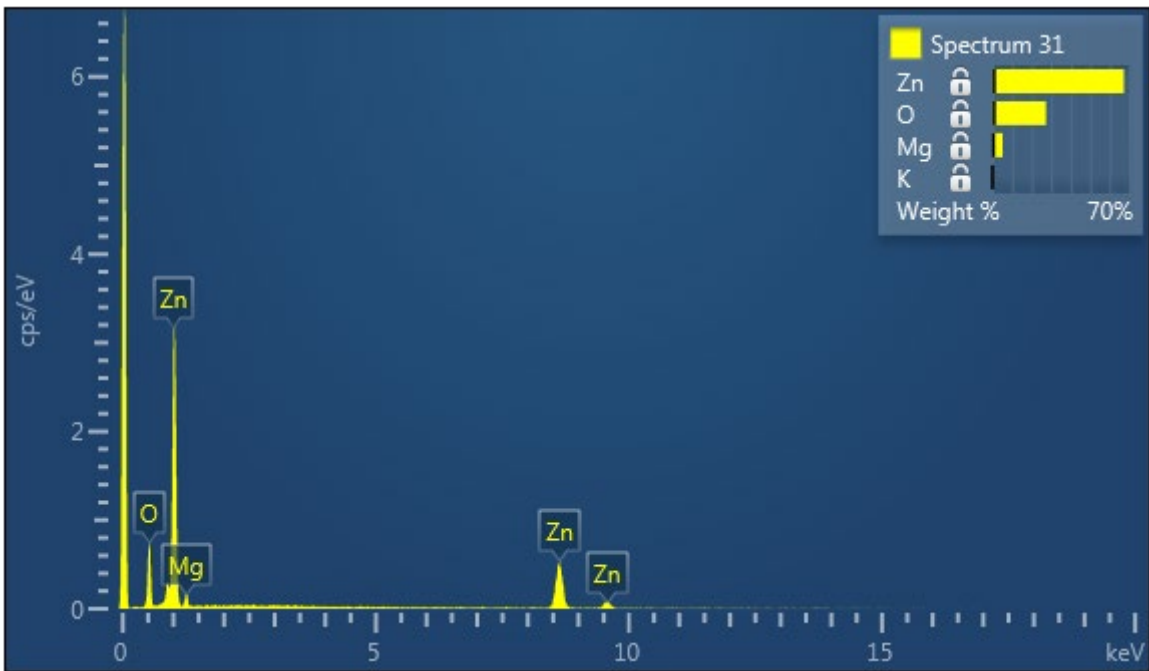
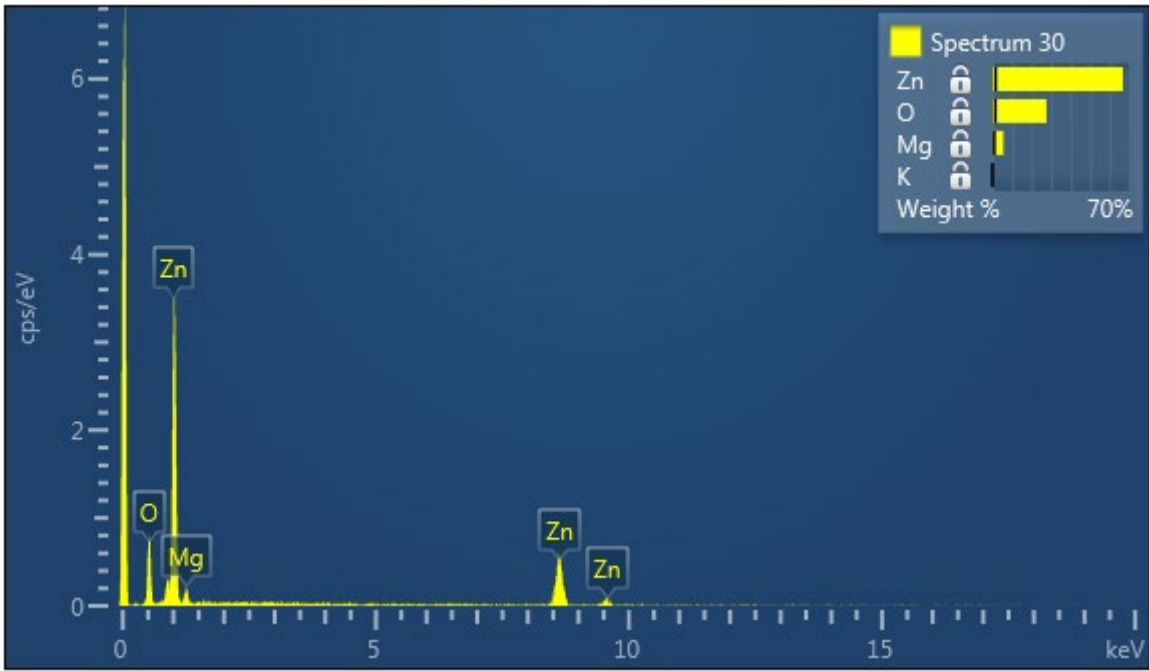


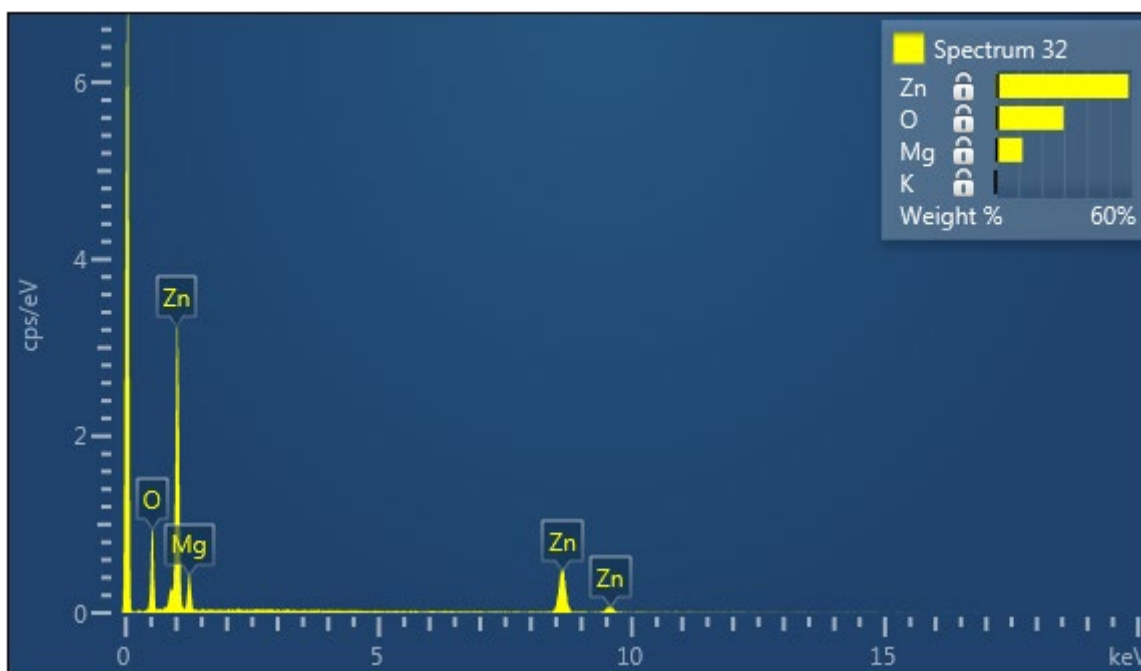
Figura 3: immagini SEM del campione ZnO-KOH

L'analisi EDS ha mostrato la presenza di Mg nel campione prodotto con NaOH, mentre non è rilevabile nel campione con KOH.

Sono di seguito riportati gli spettri EDS dei campioni prodotti con NaOH. Alla luce dei risultati ottenuti mediante XRD i cristalli più allungati in questo campione potrebbero essere MgO.







Le tabelle in basso riportano le concentrazioni in % in peso e in % atomica dei campioni prodotti con NaOH

Wt%

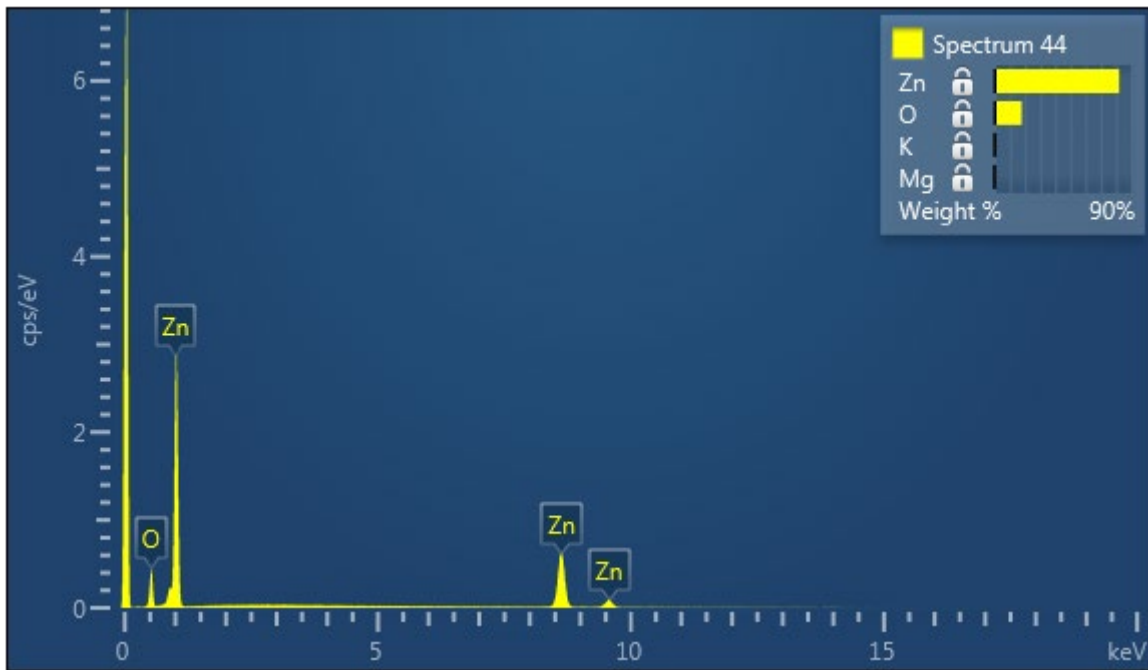
| Spectrum Label | O | Mg | K | Zn | Total |
|----------------|----|----|---|----|-------|
| 1 | 25 | 5 | 0 | 70 | 100 |
| 2 | 28 | 6 | 0 | 67 | 100 |
| 3 | 27 | 5 | 0 | 67 | 100 |
| 4 | 30 | 12 | 0 | 58 | 100 |
| 5 | 29 | 11 | 0 | 60 | 100 |
| 6 | 28 | 5 | 0 | 67 | 100 |
| 7 | 32 | 15 | 0 | 53 | 100 |
| 8 | 26 | 9 | 1 | 63 | 100 |
| 9 | 26 | 5 | 0 | 69 | 100 |

Atomic %

| Spectrum Label | O | Mg | K | Zn | Total |
|----------------|----|----|---|----|-------|
| 1 | 56 | 7 | 0 | 37 | 100 |
| 2 | 58 | 8 | 0 | 34 | 100 |
| 3 | 58 | 7 | 0 | 35 | 100 |
| 4 | 58 | 15 | 0 | 28 | 100 |
| 5 | 57 | 14 | 0 | 29 | 100 |
| 6 | 58 | 7 | 0 | 34 | 100 |
| 7 | 59 | 18 | 0 | 23 | 100 |
| 8 | 54 | 13 | 1 | 32 | 100 |
| 9 | 57 | 7 | 0 | 36 | 100 |

Tabella 1: concentrazione in peso e atomica campioni ZnO - NaOH

Lo spettro acquisito sul campione prodotto mediante KOH non presenta Mg.



XRD

Le misure sono state effettuate con un diffrattometro per polveri SmartLab Rigaku, con radiazione incidente $\text{Cu } \alpha$, operante a 40 kV e 30 mA, nell'intervallo angolare $20\text{--}90^\circ 2\theta$.

Il diffrattogramma ottenuto mostra una fase cristallina esagonale di tipo wurtzite. Nei limiti della risoluzione dello strumento, non sono presenti altre fasi cristalline.

Nel campione prodotto con NaOH è presente MgO in piccole concentrazioni (circa 5% in peso).

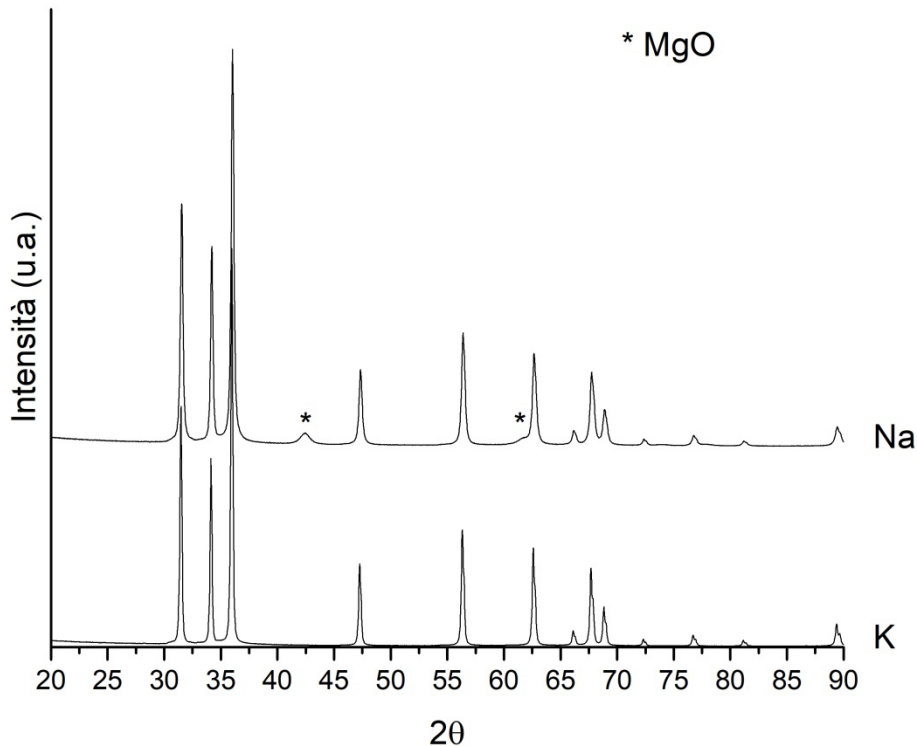


Figura 4: diffrattogramma polveri ZnO drogato

Il picco (100) si trova a 2theta minori per il campione prodotto in KOH rispetto a quello prodotto in NaOH. Sono entrambi a 2theta inferiori rispetto a quello commerciali della Sigma Aldrich.

7.3 Caratterizzazione piroelettrica

7.3.1 Lotti di provini preparati

Di seguito sono riassunti i lotti di provini preparati e predisposti per la caratterizzazione.

Provini ottenuti mediante DLP (stampa 3D) con polvere micrometrica di ZnO:

- Numero minimo provini richiesto da progetto=4
- Numero provini forniti=14
- Densità relativa minima richiesta da progetto dopo sinterizzazione=80%
- Spessore massimo richiesto da progetto dopo sinterizzazione=2 mm
- Dettaglio della densità relativa e dello spessore dei provini inviati:

| Primo lotto - diametro circa 6 mm | | |
|---|--------------------------|---------------------|
| Provino | densità sinterizzato [%] | spessore medio [mm] |
| 1.2 | 89 | 0,4 |
| 2.1 | 88 | 0,4 |
| 2.2 | 92 | 0,4 |
| 2.3 | 91 | 0,4 |
| 3.2 | 96 | 1,1 |
| 5.1 | 90 | 1,2 |
| 5.2 | 87 | 1,2 |
| 5.3 | 92 | 1,1 |
| 6.1 | 92 | 1,2 |
| 6.3 | 91 | 1,2 |
| Secondo lotto - diametro circa 10 mm | | |
| Provino | densità sinterizzato [%] | spessore medio [mm] |
| 7 | 86 | 1,2 |
| 8 | 84 | 0,9 |
| 20 | 88 | 0,6 |
| 21 | 88 | 0,6 |

Tabella 2: lotti di provini in ZnO preparati mediante DLP

Provini ottenuti mediante processo convenzionale da nanopolvere di sintesi:

- Non previsti tra gli output di progetto
- Numero provini forniti=13 (9 da nanopolvere ZnO non drogata e 4 da nanopolvere drogata con Mg)
- Densità relativa minima non fissata da progetto in quanto output non richiesto (si è fatto riferimento al 90% previsto nella LA2.1)
- Spessore massimo non fissato da progetto in quanto output non richiesto (si è fatto riferimento a 2 mm previsti nella LA2.1)
- Dettaglio della densità relativa e dello spessore dei provini:

| Primo lotto - Provini da nanopolvere non drogata (diametro circa 11 mm) | | |
|--|--------------------------|---------------------|
| Provino | densità sinterizzato [%] | spessore medio [mm] |
| 1NS | 95 | 2,0 |
| 2NS | 97 | 1,6 |
| 5NS | 97 | 1,6 |
| 7NS | 97 | 1,5 |
| 9NS | 96 | 1,5 |
| 10NS | 97 | 1,6 |
| 11NS | 97 | 1,5 |
| 12NS | 98 | 1,6 |
| 13NS | 96 | 1,2 |
| Secondo lotto - Provini da nanopolvere drogata (diametro circa 10 mm) | | |
| Provino | densità sinterizzato [%] | spessore medio [mm] |
| 19NS | 90 | 1,5 |
| 21NS | 91 | 1,4 |
| 25NS | 90 | 1,4 |
| 27NS | 91 | 1,3 |

7.3.2 Provini mostrati per caratterizzazione piroelettrica

Dal totale dei campioni preparati sopra descritti ne vengono mostrati alcuni, rappresentativi delle caratteristiche di ciascun gruppo (in totale nove campioni). Sono stati quindi sottoposti a test con la strumentazione e nelle modalita' descritte nel report RdS_PTR 22-24_PR 1.4_LA2.1_106.

Riassumendo sono presentati risultati relativi a quattro gruppi di campioni:

- Ottenuti mediante compattazione di nanopolveri di ZnO di sintesi, drogate e non
 - Nanopolvere non drogata: 1 NS, 7 NS, 13 NS (diametro 11 mm, area 95 mm²)
 - Nanopolvere drogata: 21 NaOH, 27 NaOH (diametro 10 mm, 78,5 mm²)
- Stampa DLP con polvere micrometrica di ZnO
 - Primo lotto: 2.2 ZnO, ZnO 6.1 (diam. 6 mm, 28 mm²)
 - Secondo lotto: ZnO 7, 21 ZnO (diam. 10 mm, 78,5 mm²)

7.3.3 Setup e descrizione prove

Il setup sperimentale comprende:

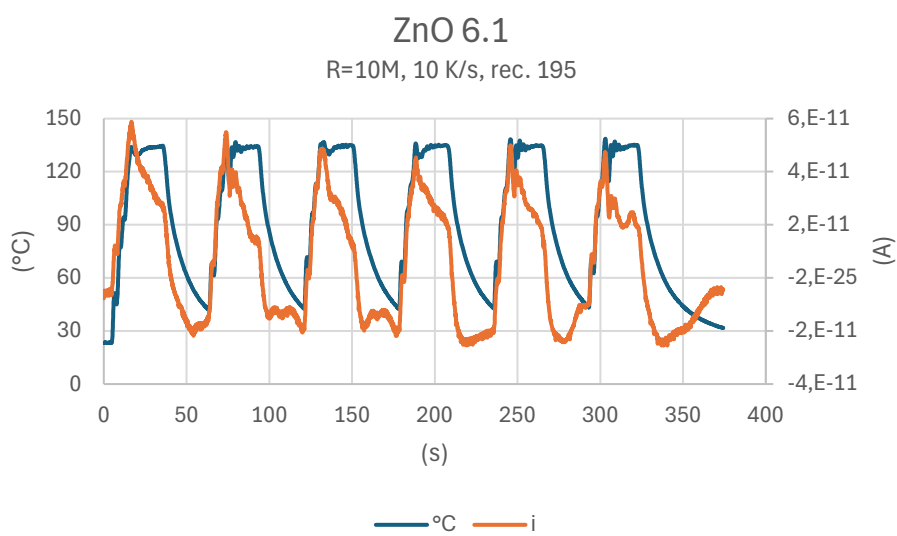
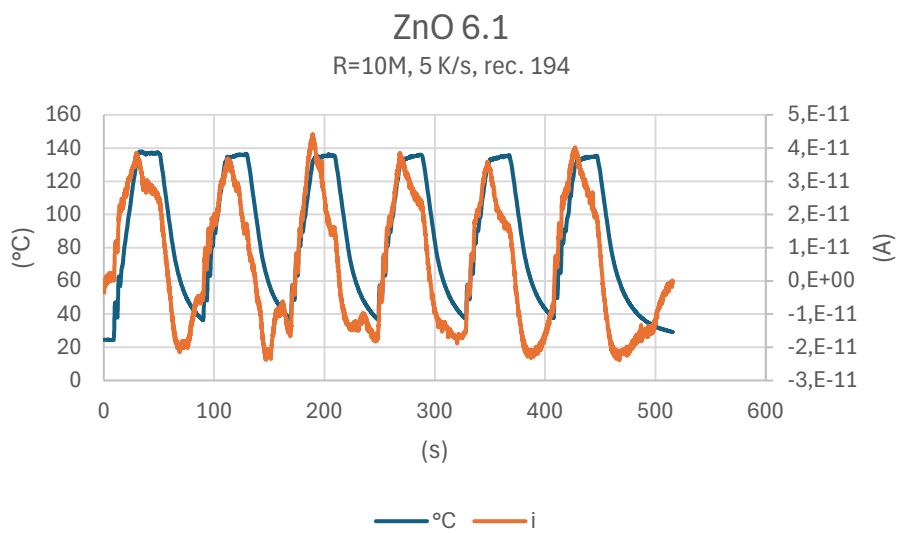
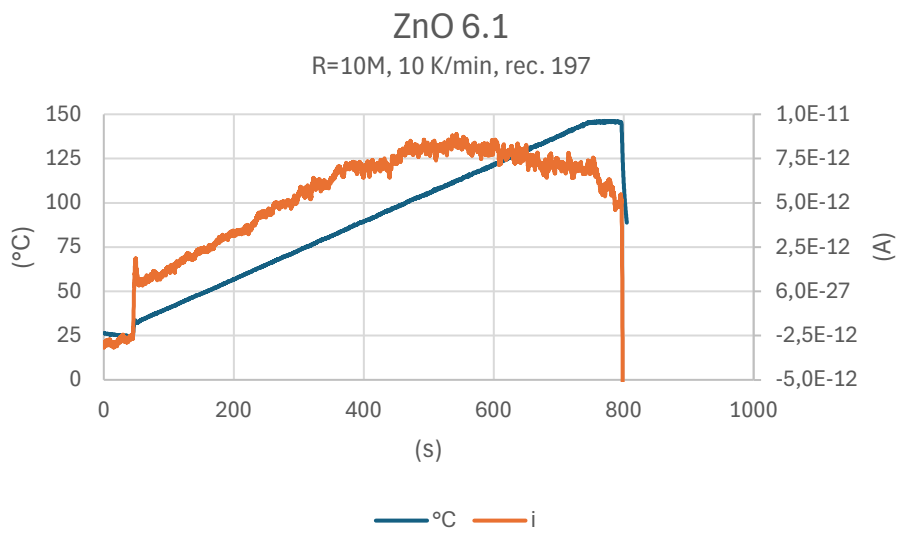
- dispositivo a convezione forzata di aria calda, per la realizzazione di cicli termici da temperatura ambiente a 200 °C
 - derivazione dall'impianto aria compressa di laboratorio, cartuccia scaldante, porta campione, regolatore di corrente proporzionale, controllore di processo programmabile
- sistema di misura e acquisizione dati (temperatura, corrente, tensione)
 - elettrometro Keithley 6517B, multimetro, rack NI cDAQ con moduli per termocoppie, ingressi in tensione e i/o digitale, scheda di acquisizione di segnali in tensione Picolog 1216 e termocoppie Pico TC-08
- circuiti per la raccolta di energia in condensatori con elementi passivi (diodi) o attivi (rele').

I test effettuati sono stati i seguenti:

- Misure di corrente con resistenza $R=10\text{ M}\Omega$ in serie al campione
 - o Rampa di temperatura con salita lenta $r = 10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ da T_0 (temperatura ambiente) a $150\text{ }^\circ\text{C}$
 - o Cicli termici tra T_0 e $T_{\text{max}}=150\text{ }^\circ\text{C}$ con velocità di riscaldamento 5 o $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{s}$
 - o Cicli tra T_0 e $T_{\text{max}}=200\text{ }^\circ\text{C}$ con velocità $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{s}$
- Misure di corrente con campione in corto circuito ($R=0$)
 - o Cicli tra T_0 e $T_{\text{max}}=150\text{ }^\circ\text{C}$ con velocità di riscaldamento $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{s}$

Di seguito sono riportati i grafici dei valori registrati nei test per un campione di ciascun gruppo.

7.3.3.1 Campioni ZnO stampati, diametro 6 mm



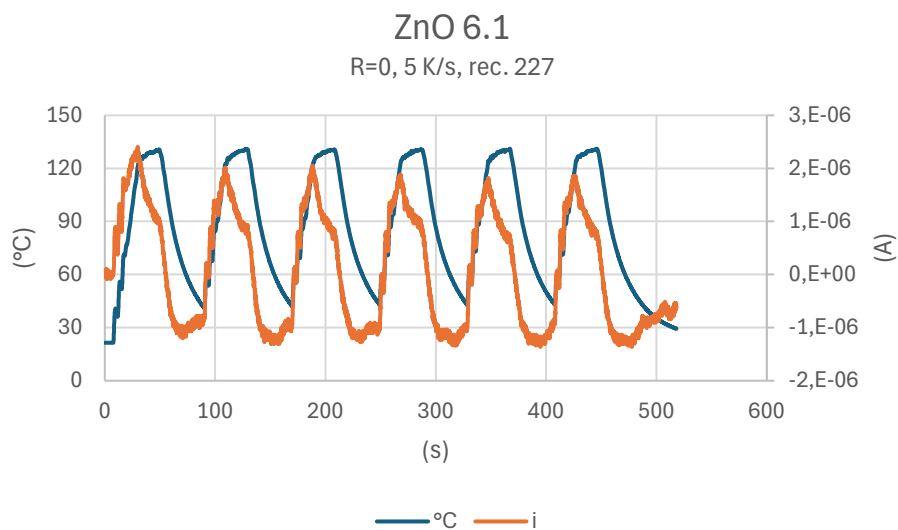
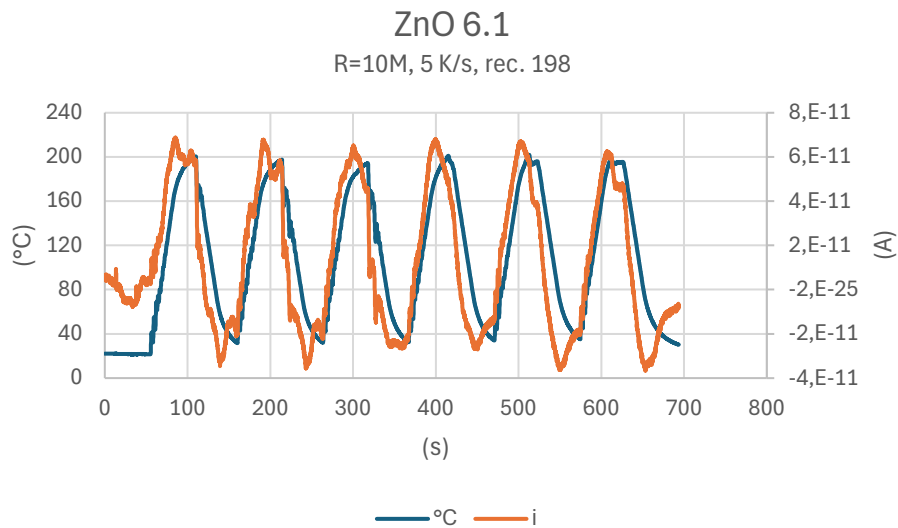
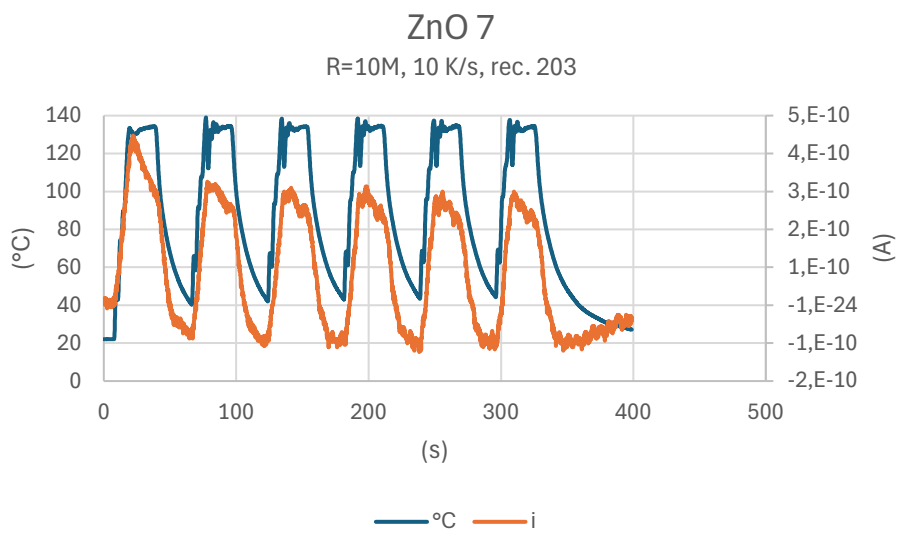
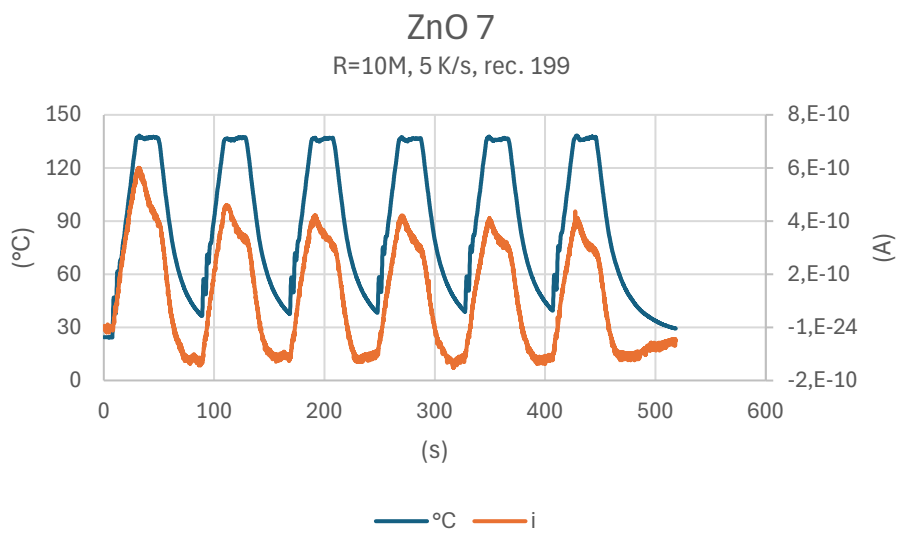
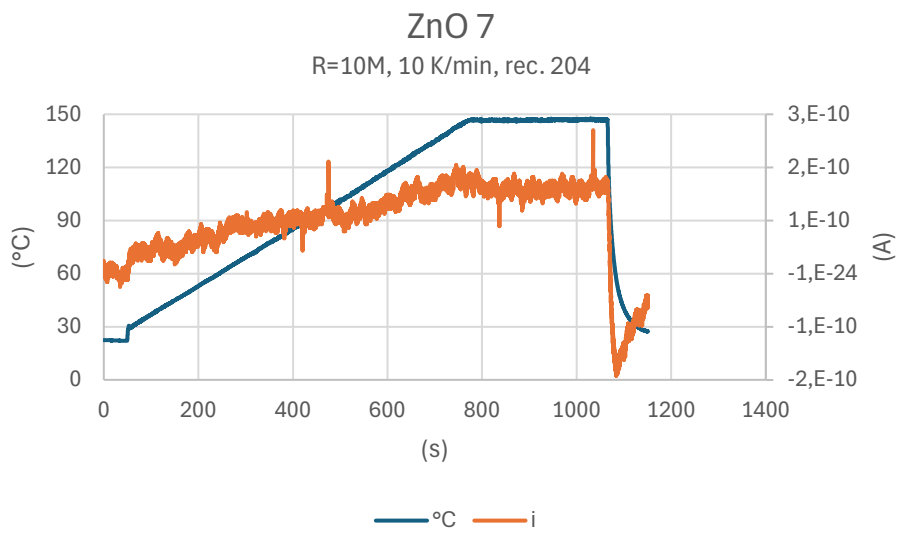


Figura 5: rampe e cicli di temperatura con camp. ZnO 6.1

Il campione 6.1 produce correnti che cambiano segno al passaggio tra le fasi di riscaldamento e di raffreddamento il che conferma la presenza dell'effetto piroelettrico nel materiale. E' probabile che si sovrappongano anche altri contributi ma l'andamento e' regolare e ripetibile.

7.3.3.2 Campioni ZnO stampati, diametro 10 mm



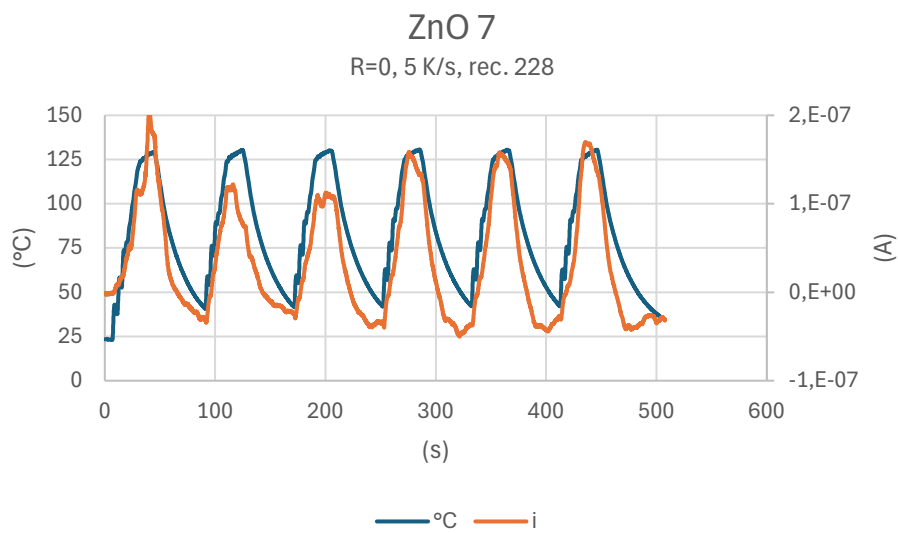
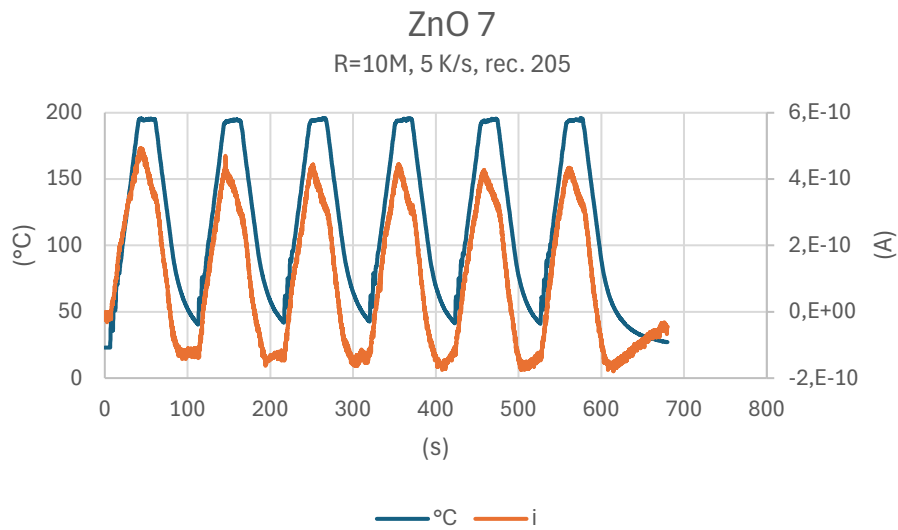
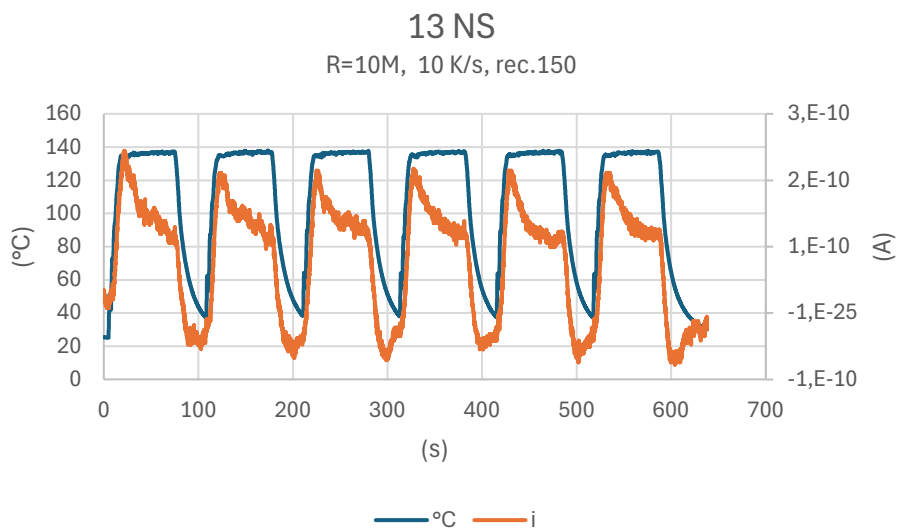
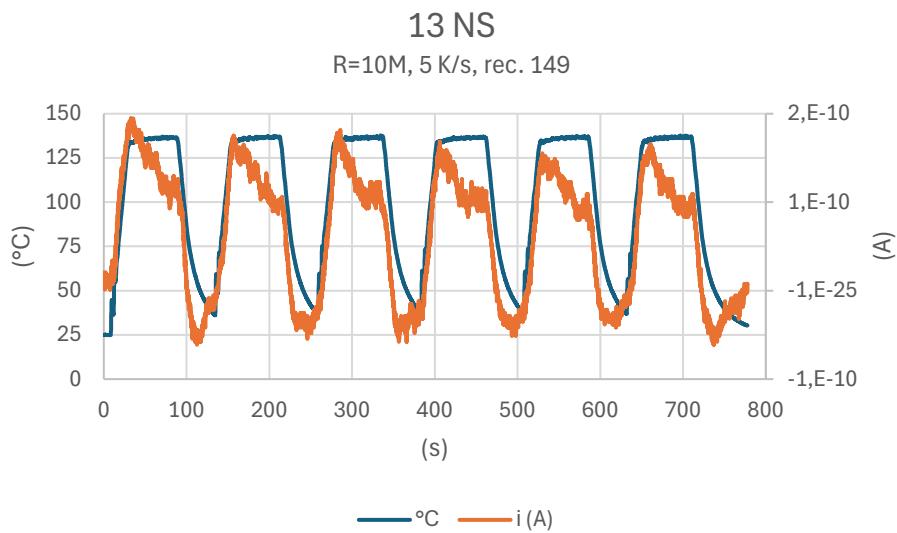
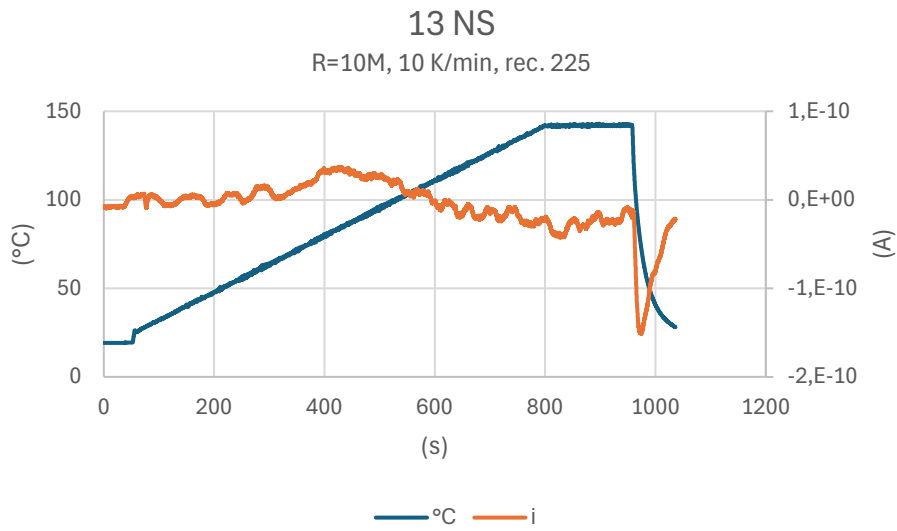


Figura 6: rampe e cicli di temperatura con camp. ZnO 7

Valgono considerazioni simili a quelle fatte per il campione 6.1. Il valore della corrente cambia segno e i cicli sono piuttosto regolari.

7.3.3.3 Campioni ZnO da polveri, processo convenzionale, non drogati, diametro 11 mm.



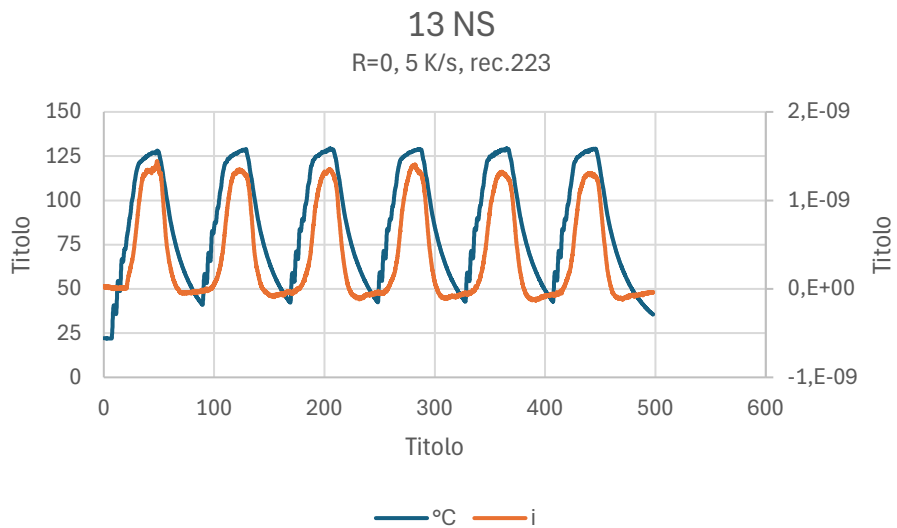
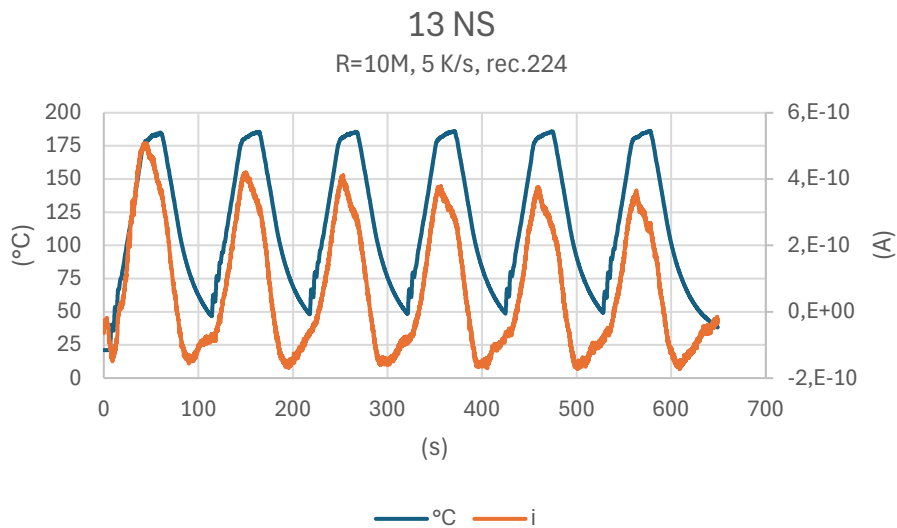
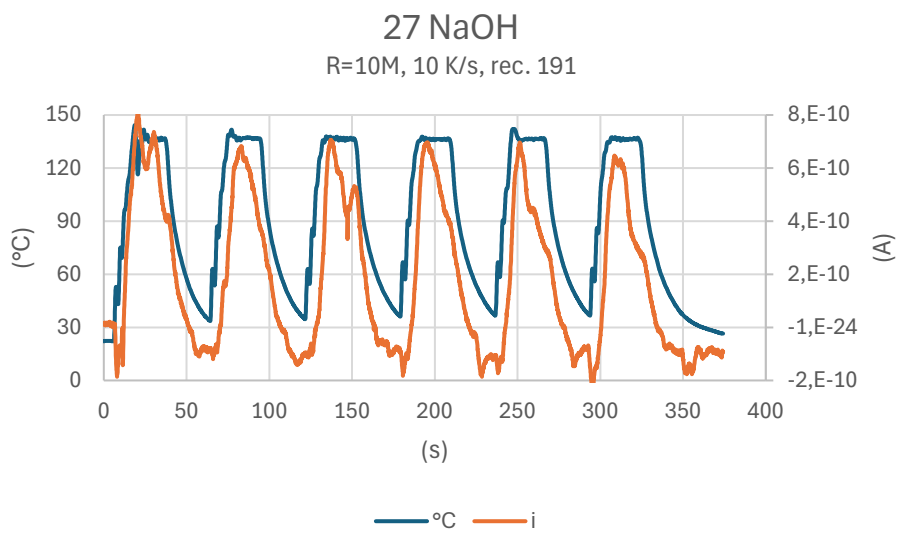
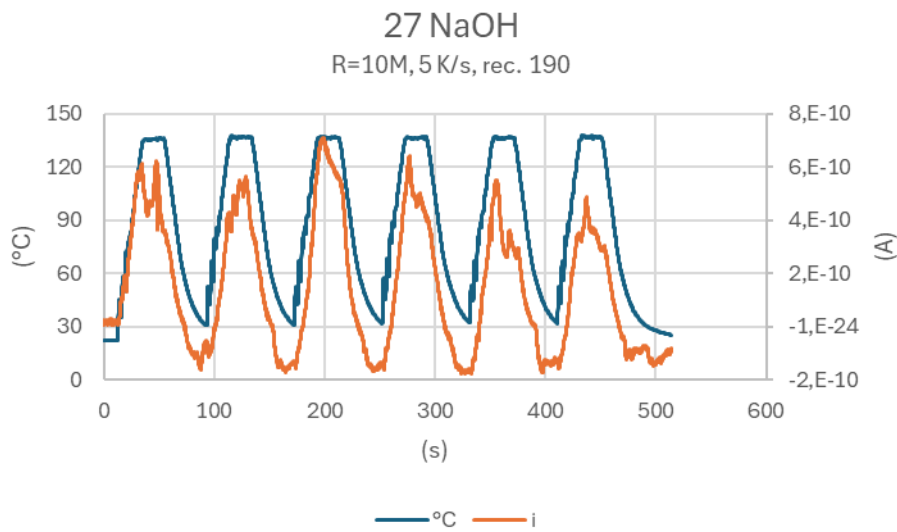
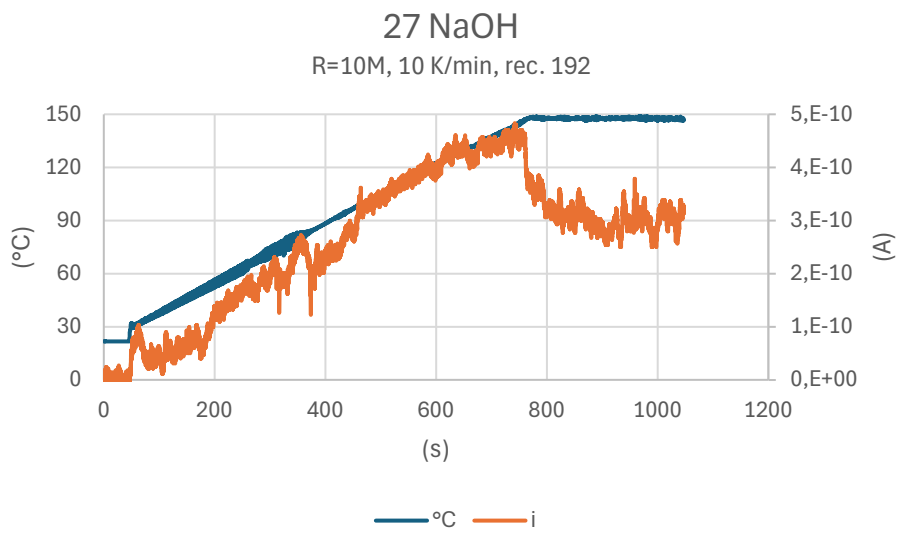


Figura 7: rampe e cicli di temperatura con camp. 13 NS

Nei cicli il segno della corrente e della variazione di temperatura cambiano insieme indicando la presenza dell'effetto piroelettrico. L'andamento nella rampa singola lenta e' di piu' difficile interpretazione.

7.3.3.4 Campioni ZnO da polveri, processo convenzionale, drogati con Mg, diametro 10 mm.



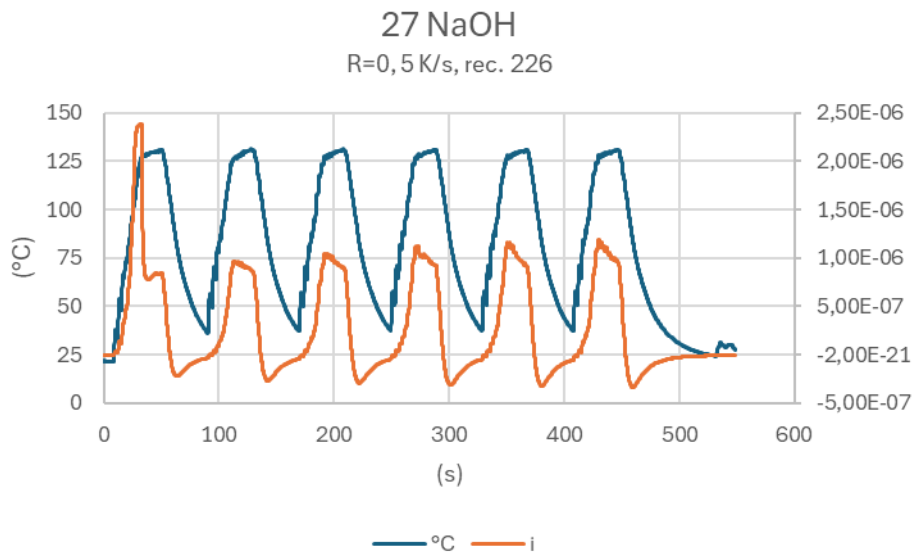
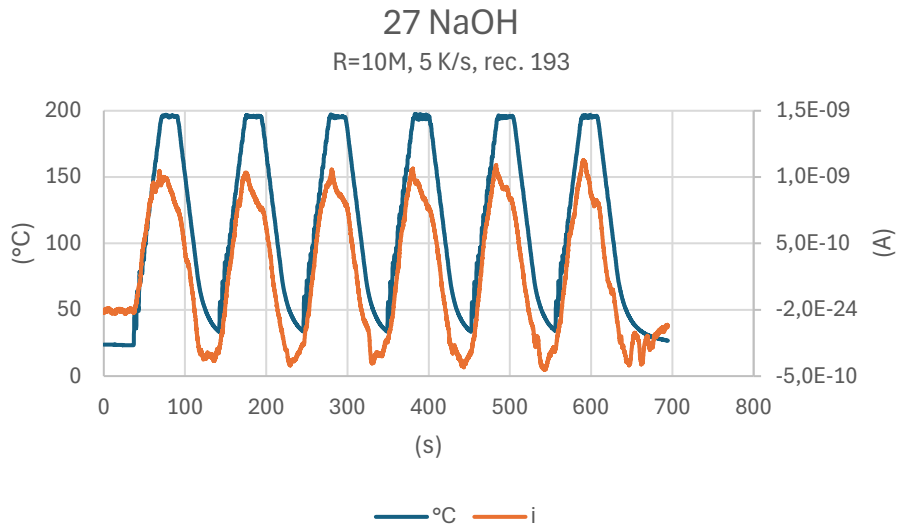


Figura 8: rampe e cicli di temperatura con camp. 27 NaOH

Il segno della corrente si inverte anche in questo caso anche se c'è una preponderanza dei valori positivi. Il test con resistenza zero mostra un andamento particolare della corrente nel primo ciclo con un picco pronunciato.

7.3.4 Riassunto dei test effettuati

I valori massimi e minimi di corrente e i valori massimi per unità di superficie del campione registrati sono riassunti nelle tabelle seguenti.

| R(MΩ)/Tmax(°C)/ r(K/s) | 10/140/5 | 10/140/5 | 10/140/10 | 10/140/10 | 10/200/5 | 10/200/5 | 0/140/5 | 0/140/5 |
|---------------------------|----------|----------|-----------|-----------|----------|----------|---------|---------|
| camp. | i_max(A) | i_min(A) | i_max | i_min | i_max | i_min | i_max | i_min |
| 1NS | 5,0E-10 | 0,0E+00 | 7,0E-10 | -1,0E-10 | 2,0E-09 | 0,0E+00 | 6,0E-09 | 0,0E+00 |

| | | | | | | | | |
|---------|---------|----------|---------|----------|----------|----------|---------|----------|
| 7 NS | 2,0E-10 | -2,5E-11 | 2,0E-10 | 0,0E+00 | -2,0E-10 | -9,0E-10 | 0,0E+00 | -2,0E-09 |
| 13 NS | 1,5E-10 | -5,0E-11 | 2,1E-10 | -7,0E-11 | 4,0E-10 | -1,5E-10 | 1,4E-09 | -1,1E-10 |
| 21 NaOH | 2,0E-10 | -1,0E-10 | 2,5E-10 | -1,0E-10 | 2,3E-10 | -8,0E-11 | 2,3E-06 | -1,3E-06 |
| 27 NaOH | 6,0E-10 | -1,7E-10 | 7,0E-10 | -1,5E-10 | 1,0E-09 | -4,0E-10 | 1,1E-06 | -3,0E-07 |
| 2.2 ZnO | 1,5E-11 | -1,5E-11 | 1,0E-11 | -1,0E-11 | 1,0E-11 | -2,0E-11 | 1,2E-06 | -1,0E-06 |
| ZnO 6.1 | 4,0E-11 | -2,0E-11 | 5,0E-11 | -2,5E-11 | 6,5E-11 | -3,6E-11 | 2,0E-06 | -1,3E-06 |
| ZnO 7 | 4,0E-10 | -1,0E-10 | 3,0E-10 | -1,0E-10 | 4,3E-10 | -1,5E-10 | 1,5E-07 | -5,0E-08 |
| 21 ZnO | 1,3E-11 | -1,0E-11 | 1,5E-11 | -1,0E-11 | 2,0E-11 | -1,3E-11 | 1,5E-06 | -1,3E-06 |

Tabella 3: riassunto dei valori massimi di corrente nei cicli di temperatura

| R(M Ω)/Tmax($^{\circ}$ C)/ r(K/s) | 10/140/5 | 10/140/10 | 10/200/5 | 0/140/5 |
|---|----------|-----------|----------|---------|
| 1 NS | 5,3 | 7,4 | 21,1 | 6,3E+01 |
| 7 NS | 2,1 | 2,1 | 9,5 | 2,1E+01 |
| 13 NS | 1,6 | 2,2 | 4,2 | 1,5E+01 |
| 21 NaOH | 2,5 | 3,2 | 2,9 | 2,9E+04 |
| 27 NaOH | 7,6 | 8,9 | 12,7 | 1,4E+04 |
| 2.2 ZnO | 0,5 | 0,4 | 0,7 | 4,2E+04 |
| ZnO 6.1 | 1,4 | 1,8 | 2,3 | 7,1E+04 |
| ZnO 7 | 5,1 | 3,8 | 5,5 | 1,9E+03 |
| 21 ZnO | 0,2 | 0,2 | 0,3 | 1,9E+04 |

Tabella 4: Corrente massima per unità di superficie nei cicli. Micro Ampere al metro quadro

I grafici seguenti presentano separatamente i risultati delle prove con la resistenza in serie al campione e senza. Nel secondo caso si sono registrate correnti maggiori.

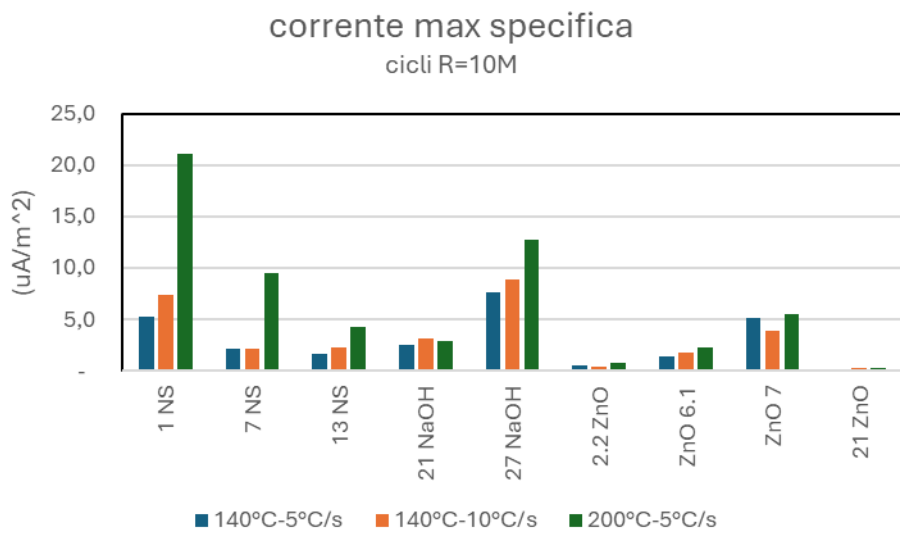
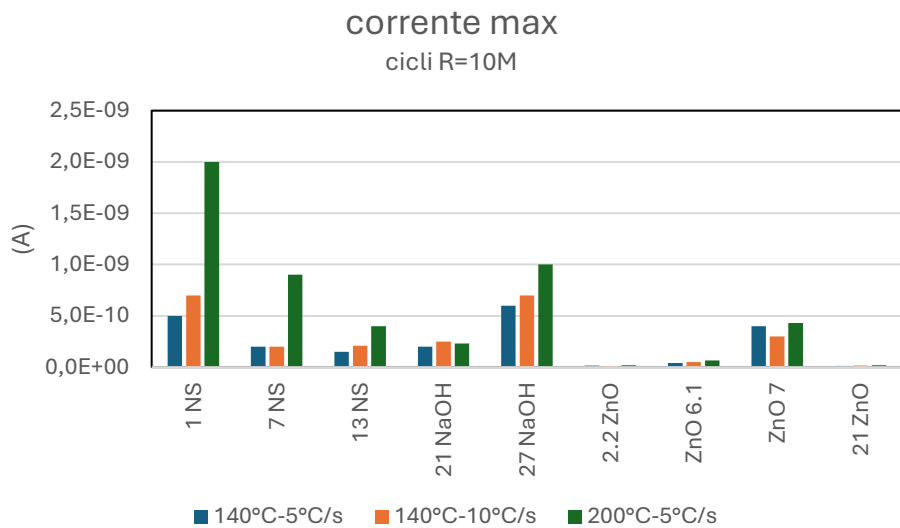


Figura 9: corrente massima e massima specifica in cicli di temperatura con resistenza in serie al campione

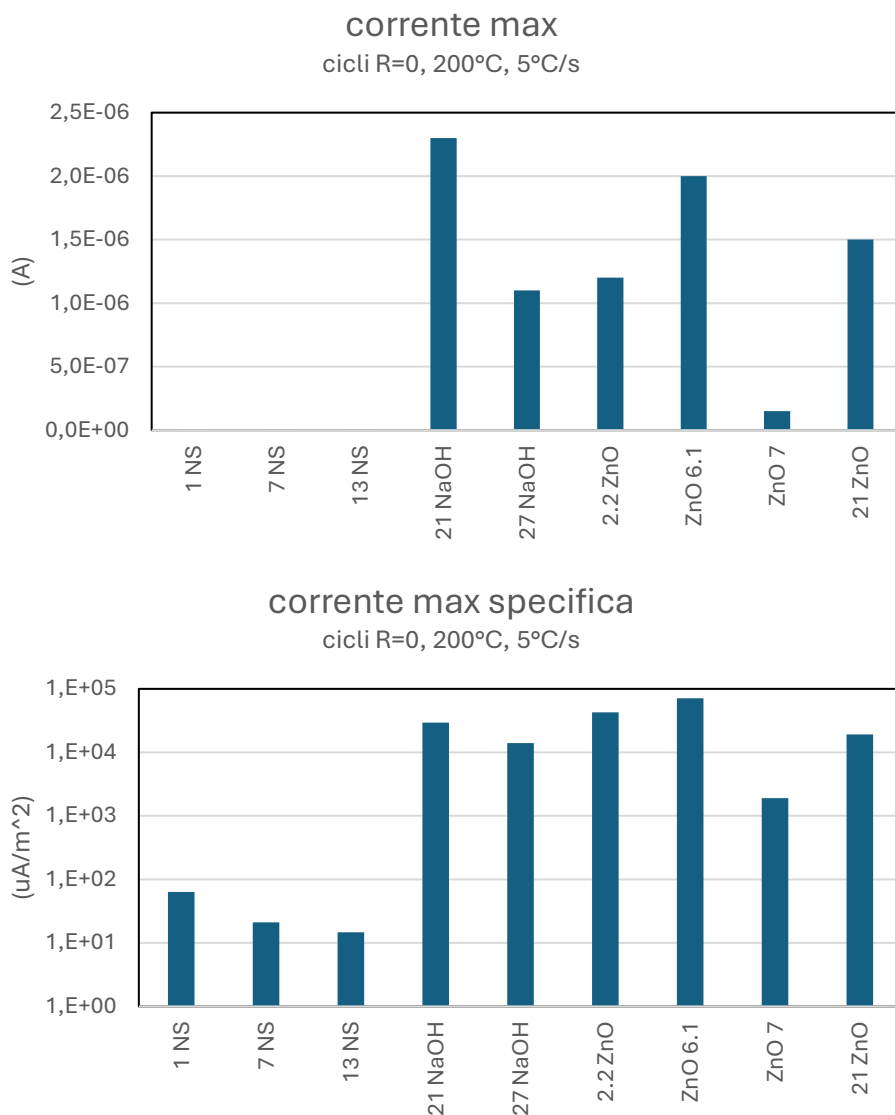


Figura 10: corrente massima e massima specifica in cicli di temperatura senza resistenza in serie

Sulla base della corrente massima per unità di superficie del campione e della velocità nominale di salita dei cicli è stata ricavata una stima del coefficiente piroelettrico.

$$p = \frac{i}{A \frac{dT}{dt}}$$

Ciò vale principalmente come verifica dell'ordine di grandezza.

Ciclo tipo i: R=10M, $T_{max}=140$ °C, 5 °C/s

Ciclo tipo ii: R=10M, $T_{max}=140$ °C, 10 °C/s

Ciclo tipo iii: R=10M, $T_{max}=200$ °C, 5 °C/s

| Ciclo tipo | i | ii | iii | media |
|------------|---------|---------|---------|---------|
| 1 NS | 1,1 | 0,7 | 2,1 | 1,3 |
| 7 NS | 0,4 | 0,2 | 0,9 | 0,5 |
| 13 NS | 0,3 | 0,2 | 0,4 | 0,3 |
| 21 NaOH | 0,5 | 0,3 | 0,3 | 0,4 |
| 27 NaOH | 1,5 | 0,9 | 1,3 | 1,2 |
| 2.2 ZnO | 0,1 | 3,5E-02 | 0,1 | 0,1 |
| ZnO 6.1 | 0,3 | 0,2 | 0,2 | 0,2 |
| ZnO 7 | 1,0 | 0,4 | 0,5 | 0,6 |
| 21 ZnO | 3,3E-02 | 1,9E-02 | 2,5E-02 | 2,6E-02 |

Tabella 5: stima del coefficiente piroelettrico. Micro Ampere al metro quadro Kelvin

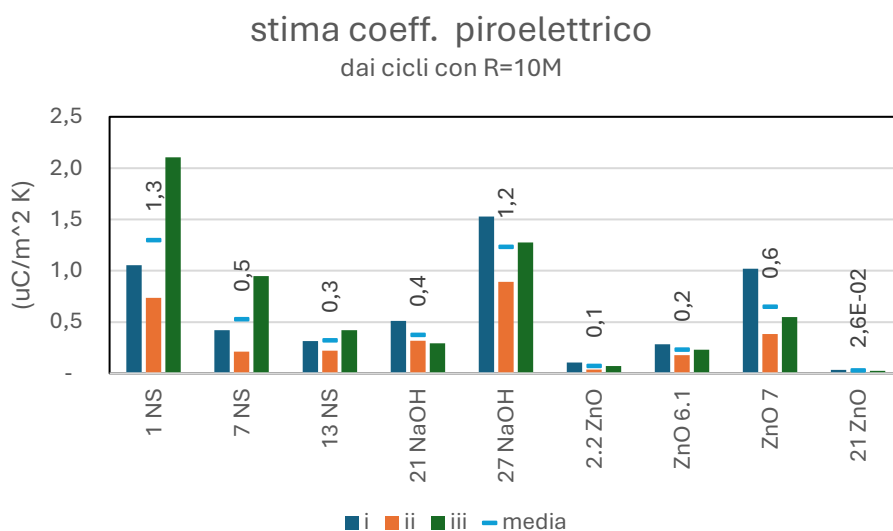


Figura 11: stima del coefficiente piroelettrico ($\mu C m^{-2} K^{-1}$) dei diversi campioni

In presenza del solo effetto piroelettrico il segno della corrente deve cambiare in quanto, in un ciclo di temperatura la pendenza dT/dt non può mantenere sempre lo stesso segno.

La quantità

$$A = \left| \frac{i_{min} + i_{max}}{i_{max} - i_{min}} \right|$$

È un indice dell'asimmetria del ciclo. Per un segnale con massimo e minimo uguali in valore assoluto, $A=0$ mentre se mantiene lo stesso segno, $A \geq 1$. I cicli con A minore di uno dimostrano più chiaramente la presenza dell'effetto piroelettrico che può invece essere mascherato da altri contributi.

"asimmetria" cicli

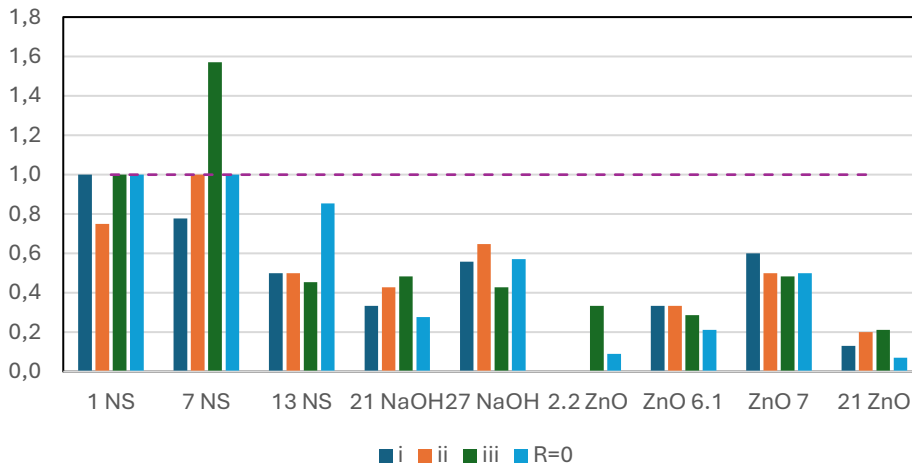


Figura 12: indicatore del bilanciamento tra correnti positive e negative nei cicli di temperatura realizzati

Dal grafico risulta che la maggior parte dei campioni ha mostrato un comportamento di tipo piroelettrico con cicli di corrente bilanciati. Fanno eccezione i campioni 1 NS e 7 NS che producono corrente per lo più dello stesso segno.

7.4 Accumulo di energia

Sono stati effettuati test per accumulare carica in un condensatore sfruttando le variazioni di differenza di potenziale tra le facce del campione durante cicli termici ripetuti.

In figura 13 il setup sperimentale.

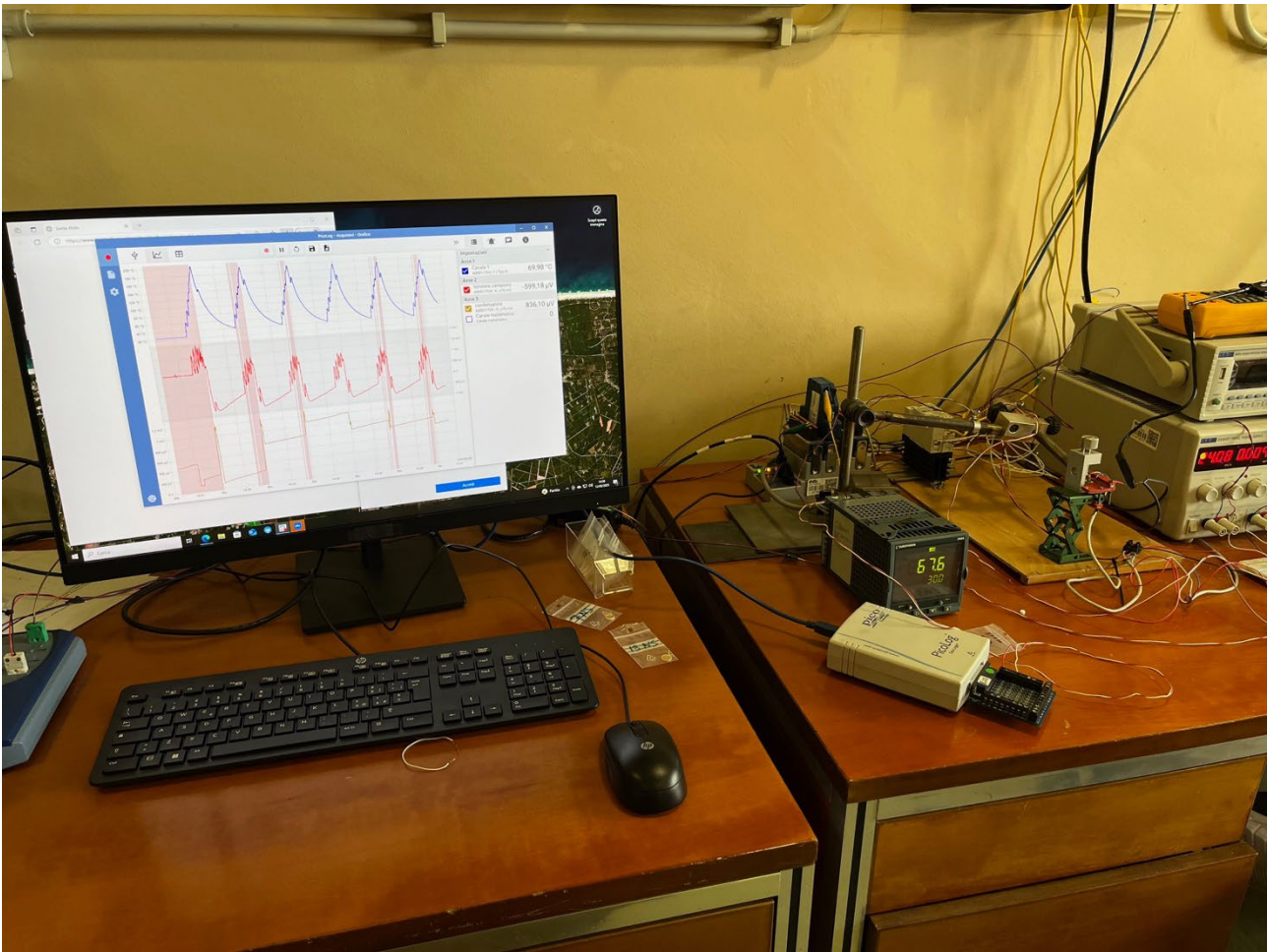


Figura 13. Set up sperimentale

Il comportamento del campione puo' essere assimilato in prima approssimazione a un condensatore con un dielettrico avente polarizzazione variabile in funzione della temperatura

$$V = \frac{Q + P A}{C}$$

Il campione isolato ($Q=\text{cost.}$) quindi sviluppa una differenza di potenziale in funzione della temperatura

$$V - \frac{Q}{C} = V - V_0 = \frac{P(T) A}{C}$$

Collegando il campione al condensatore esterno, se la differenza di potenziale e' sufficiente, puo' instaurarsi una corrente e quindi un trasferimento di carica. Dal momento che la temperatura e la tensione al campione hanno un andamento ciclico occorre far si' che al diminuire del tensione del campione non si verifichi una inversione della corrente che scaricherebbe il condensatore.

Prove preliminari hanno mostrato che i campioni in ZnO sviluppano tensioni a vuoto di alcuni millivolt. Non e' quindi possibile l'utilizzo di diodi per controllare il verso della corrente dal momento che la caduta di tensione (0,7 e 0,3 V rispettivamente per diodi al Si e Ge) sarebbe largamente maggiore della differenza di potenziale disponibile. Si e' quindi passati a un sistema di commutazione attiva utilizzando i dispositivi (Pico Tech., UK)

- Picolog 1216, data logger, 16 canali, 12 bit, 1 MS/s, 0-2,5 V, 4 uscite digitali

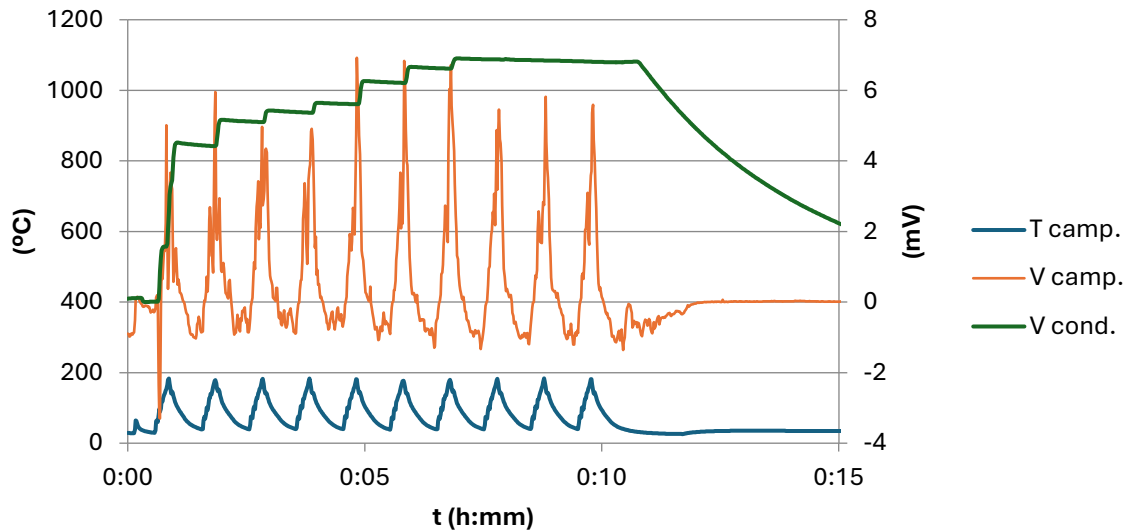


Figura 15: accumulo di energia con il campione 27 NaOH in condensatore da 10 uF

La tensione scende esponenzialmente con costante di tempo 230 s, compatibile con la resistenza inserita

$$R = \frac{\tau}{C} = \frac{230 (s)}{10 \cdot 10^{-6} (F)} = 23 \cdot 10^6 \Omega$$

Il condensatore nella carica acquisisce l'energia

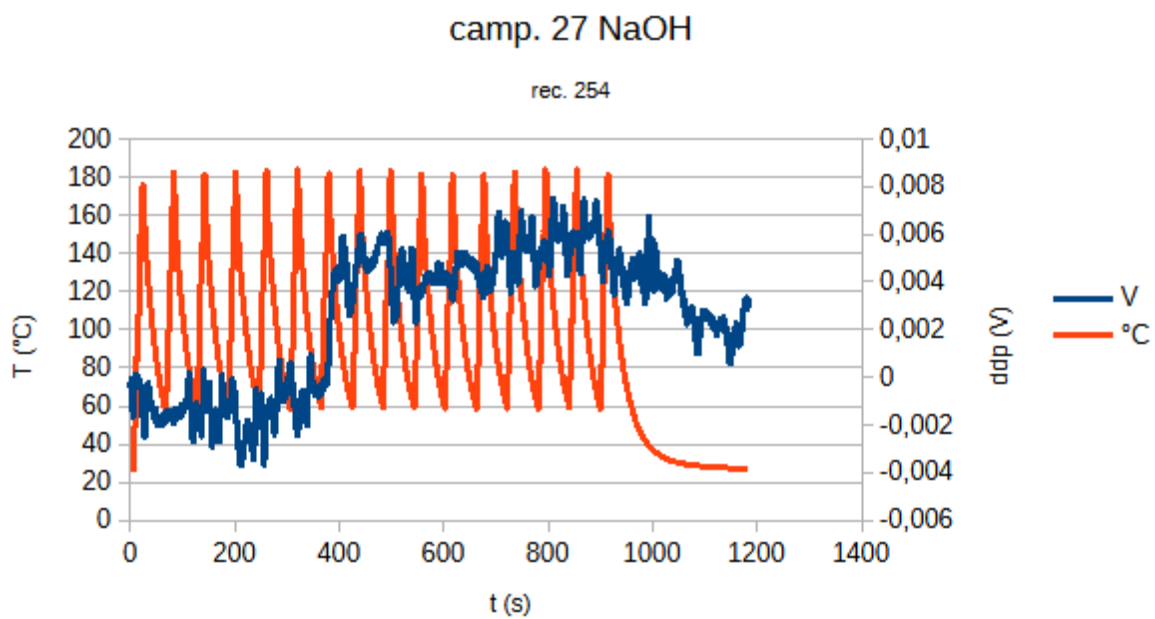
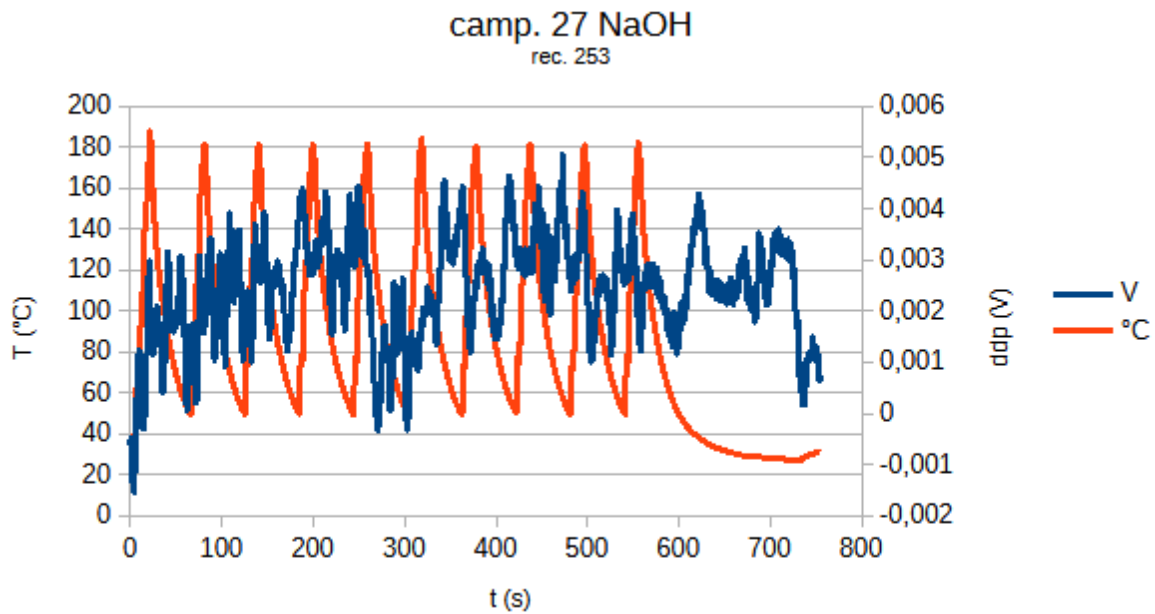
$$\frac{1}{2} C V^2 = \frac{1}{2} 10 \cdot 10^{-6} (7 \cdot 10^{-3})^2 = 2,45 \cdot 10^{-10} (J)$$

Lo schema implementato non consente il recupero dalla parte di ciclo a tensione negativa. Con ddp maggiori questo puo' realizzarsi con un ponte di diodi a patto che si superi la caduta di tensione degli stessi. In questo caso, come detto cio' non e' possibile. Si potrebbe realizzare un circuito attivo equivalente al ponte aggiungendo ulteriori contatti e punti di misura al prezzo di una maggiore complessita'.

La realizzazione pratica di un circuito attivo richiede una sorgente di energia iniziale per l'alimentazione di alcuni dispositivi che dovrebbero essere scelti in base al minore consumo possibile di energia. L'energia raccolta dovrebbe poi integrare quella persa nelle fasi iniziali per consentire l'avvio autonomo del sistema anche in seguito.

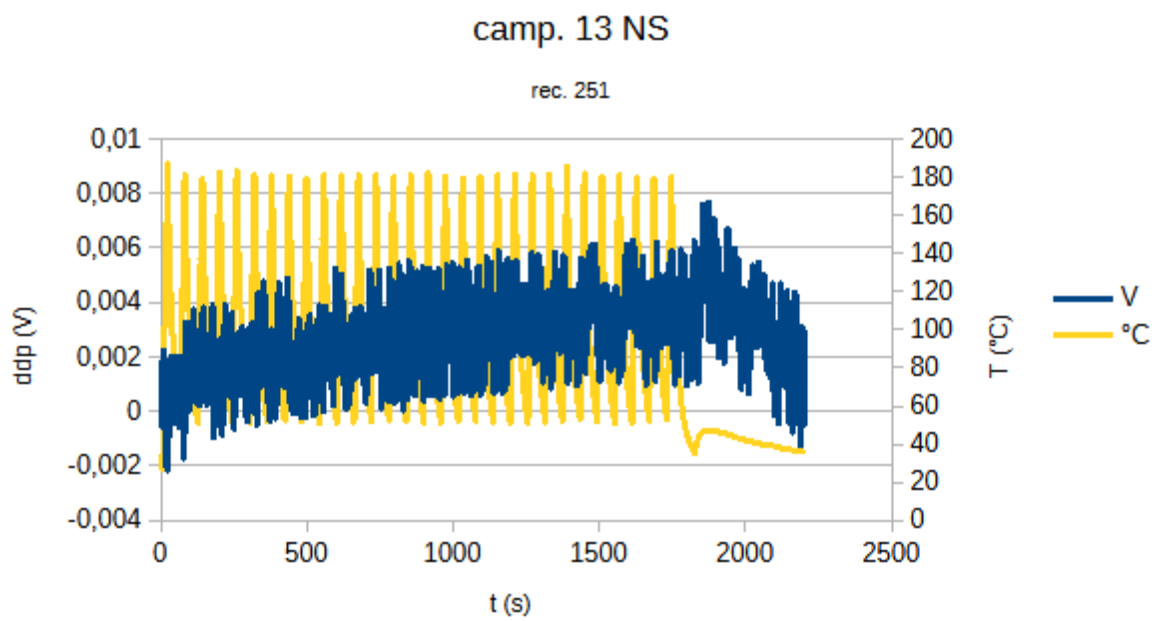
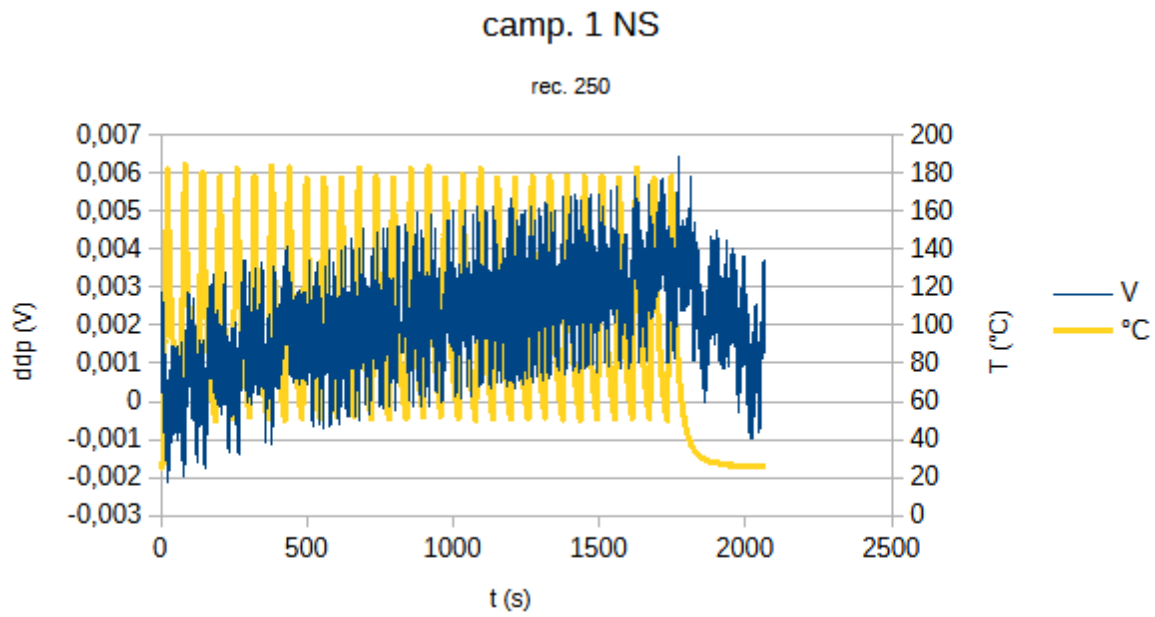
La stessa procedura di accumulo è stata svolta con l'ausilio del sistema di acquisizione dati NI CompactDaq (configurazione descritta nel report della precedente annualità) che presenta una maggiore flessibilità nella gestione dei *range* del segnale e della frequenza di campionamento. Inoltre, l'hardware Pico, che è finalizzato alla misura di temperatura con termocoppie, filtra in modo intensivo i segnali per minimizzare il rumore perdendo così alcuni transitori.

I test successivi hanno riguardato i campioni 1 NS, 13 NS e 27 NaOH sottoposti a cicli termici tra temperatura ambiente e 200 °C con velocità di riscaldamento 5 °C/s. Di seguito sono riportati gli andamenti tipici della tensione al condensatore da 10 uF nei diversi casi.

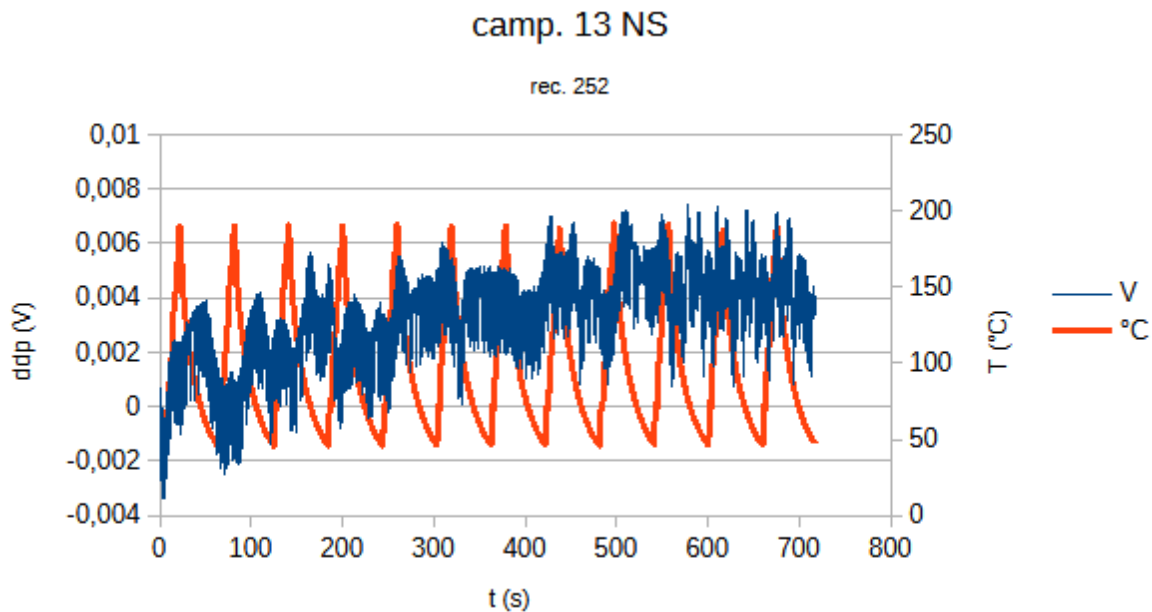


Il campione 27 NaOH presenta, a parità di sollecitazione termica, una risposta paragonabile a quanto già riscontrata, portando il condensatore a 7 mV in 15 cicli circa.

I restanti campioni, pur mostrando un segnale più rumoroso, hanno prestazione simile con ddp dell'ordine di alcuni mV al termine dei test. Si è preferito presentare il segnale senza filtraggio successivo dal momento che l'andamento generale è comunque chiaro.



La ddp accumulata è scaricata al termine collegando in parallelo al condensatore un resistore da 20 MOhm.



Il comportamento dei campioni è ripetibile e coerente con le proprietà piroelettriche evidenziate nelle prove iniziali, senza accumulo.

I campioni sono stati sottoposti a un numero elevato di cicli termici piuttosto intensi (tra T ambiente e 200 °C), senza segni di danneggiamento e mantenendo le caratteristiche iniziali.

Le metodologie impiegate per la preparazione dei campioni hanno dato positivo riscontro.

Un incremento delle prestazioni in termini di corrente ed energia potrebbe ricercarsi mediante ulteriore affinamento della composizione chimica (drogaggio).

8 Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte

Non sono state utilizzate consulenze.

9 Pubblicazioni scientifiche

Presentazione a Nanoinnovation 2024 Conference & Exhibition Roma (IT), 9-13 sett. 2024 con presentazione di un poster dal titolo "*Pyroelectric devices of ZnO-based synthesized wurtzite nanopowders*"; A.Montone, G. De Santis, F. Cognini, D. Mirabile Gattia, L. Pietrelli, S.Grilli, E.Salernitano, G.Magnani, ENEA.

https://www.nanoinnovation2024.eu/home/POSTER/MONTONE-DESANTIS-COGNINI-MIRABILEGATTIA-PIETRELLI-GRILLI-SALERNITANO-MAGNANI_Amelia-Giuseppe-Francesco-Daniele-Loris-Selene-Elena-Giuseppe%20-%20amelia%20montone.pdf

https://www.nanoinnovation2024.eu/home/PROGRAM_BOOK_2024/PROGRAM_BOOK_2024_web_01-09-2024.pdf

10 Eventi di disseminazione

- NANOINNOVATION 2024 Conference & Exhibition Roma (IT), 9-13 sett. 2024 con presentazione di un poster dal titolo "*Pyroelectric devices of ZnO-based synthesized wurtzite nanopowders*";
<https://www.nanoinnovation2024.eu/home/index.php/programme/posters/poster-session>.
- ZERO EMISSION MEDITERRANEAN 2024, Fiera di Roma (IT), 16-18 ott. 2024; contributo del WP2 nel poster scientifico "Accordo di Programma 2022-2024 MASE-ENEA Materiali di frontiera per usi energetici" e presentazione dimostratore dispositivo piroelettrico.