

Ricerca di Sistema elettrico



Materiali e componenti avanzati per impianti CSP -
Realizzazione di coating innovativi per tubi ricevitori evacuati
di impianti micro-PTC a media temperatura e di coating
innovativi per tubi ricevitori evacuati di impianti CSP ad alta
temperatura (LA1.2)

A. D'Angelo, C. Diletto, S. Esposito, A. Guglielmo, G. Rossi, R. Volpe

MATERIALI E COMPONENTI AVANZATI PER IMPIANTI CSP - REALIZZAZIONE DI COATING INNOVATIVI PER TUBI RICEVITORI EVACUATI DI IMPIANTI MICRO-PTC A MEDIA TEMPERATURA E DI COATING INNOVATIVI PER TUBI RICEVITORI EVACUATI DI IMPIANTI CSP AD ALTA TEMPERATURA (LA1.2)

A. D'Angelo, C. Diletto, S. Esposito, A. Guglielmo, G. Rossi, R. Volpe (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: 1.9 "Solare termodinamico"

Linea di attività: LA1.2

Responsabile del Progetto: Antonio Guglielmo, ENEA

Responsabile del Work Package: Antonio Guglielmo, ENEA

Responsabile Linea di Attività: Salvatore Esposito, ENEA

Mese inizio previsto: 19

Mese inizio effettivo: 19

Mese fine previsto: 36

Mese fine effettivo: 36

Indice

1	Risultati attesi	5
2	Risultati ottenuti.....	6
3	Prodotti attesi	8
4	Prodotti sviluppati	9
5	Analisi degli scostamenti su attività e risultati.....	10
6	Sintesi delle attività svolte	11
7	Dettaglio delle attività svolte.....	12
7.1	Coating per tubi ricevitori evacuati di impianti micro-PTC	12
7.2	Coating per tubi ricevitori evacuati di impianti CSP operanti a 550 °C	15
7.3	Realizzazione di film antiriflesso mediante tecniche da soluzione per coating per tubi ricevitori evacuati di impianti CSP operanti a 550 °C	20
8	Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte.....	21
9	Pubblicazioni scientifiche	22
10	Eventi di disseminazione	23
	Allegato al Report tecnico RdS_PTR 22-24_PR 1.9_LA1.2_297.....	24

Indice delle figure

Figura 1 - Struttura dei coating solari con riflettore a IR di Ag per tubi ricevitori solari evacuati di impianti micro-CSP di tipo micro-PTC a media temperatura ($\leq 350\text{ }^{\circ}\text{C}$)	12
Figura 2 - Riflettanza dei progetti ottici ottimizzati per le temperature operative di 200, 250, 300 e $350\text{ }^{\circ}\text{C}$	14
Figura 3 - Confronto fra la riflettanza sperimentale del coating con le prestazioni fototermiche ottimizzate per i $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ e la riflettanza del progetto ottico utilizzato per realizzarlo	15
Figura 4 - Prototipo di coating per tubo ricevitore evacuato dell'impianti micro-CSP di tipo micro-PTC dell'Università degli Studi di Firenze per applicazioni fino a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$	15
Figura 5 - Struttura del coating solare con riflettore a IR di Ag per tubi ricevitori solari evacuati di impianti CSP operanti ad alta temperatura ($\leq 550\text{ }^{\circ}\text{C}$)	16
Figura 6 - Confronto fra la riflettanza sperimentale del coating con le prestazioni fototermiche ottimizzate per i $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ e la riflettanza del progetto ottico utilizzato per realizzarlo	18
Figura 7 - Riflettanza sperimentale del coating ottimizzato per i $550\text{ }^{\circ}\text{C}$	19
Figura 8 - Prototipo di coating per tubo ricevitore evacuato di impianti CSP operanti alla massima temperatura di $550\text{ }^{\circ}\text{C}$	19

Indice delle tabelle

Tabella 1 - Degradamento dei parametri fototermici del coating dopo una vita utile di 25 anni a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$	13
Tabella 2 - Parametri di processo per depositare gli strati dei coating per applicazioni fino a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$	13
Tabella 3 - Parametri fototermici dei quattro progetti ottici realizzati per le temperature operative di 200, 250, 300 e $350\text{ }^{\circ}\text{C}$	14
Tabella 4 - Energia di attivazione e degrado dell'efficienza di conversione fototermica dei coating con strati stabilizzanti di AlN a basso e ad alto flusso di N_2 e strato stabilizzante di Al_xO_y a basso flusso di O_2	16
Tabella 5 - Densità di potenza applicate per la deposizione degli strati CERMET utilizzati per progettare l'AS del coating con i parametri fototermici ottimizzati	17
Tabella 6 - Progetto ottico del coating con le prestazioni fototermiche ottimizzate	18
Tabella 7 - Progetto ottico del coating con le prestazioni fototermiche ottimizzate per applicazioni a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$	24
Tabella 8 - Progetto ottico del coating con le prestazioni fototermiche ottimizzate per applicazioni a $250\text{ }^{\circ}\text{C}$	25
Tabella 9 - Progetto ottico del coating con le prestazioni fototermiche ottimizzate per applicazioni a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$	25

Tabella 10 - Progetto ottico del coating con le prestazioni fototermiche ottimizzate per applicazioni a 350 °C	26
--	----

1 Risultati attesi

Nell'ambito della linea LA1.2 sono previste due attività. I risultati attesi per la prima attività della presente linea LA1.2 sono di seguito riportati:

- i) progettazione ottica di coating innovativi per tubi ricevitori solari evacuati di impianti micro-CSP di tipo micro-PTC a elevate prestazioni fototermiche e ad alta stabilità per applicazioni alle temperature massime di 200, 250, 300 e 350 °C;
- ii) realizzazione di un coating innovativo per tubi ricevitori solari evacuati di impianti micro-CSP di tipo micro-PTC a elevate prestazioni fototermiche e stabile per una vita utile di almeno 25 anni alla temperatura di 350 °C;
- iii) realizzazione di un prototipo di coating per il tubo ricevitore evacuato del sistema di tipo micro-PTC proposto da UniFI per applicazioni fino alla temperatura massima di 350 °C;
- iv) messa a punto dei processi di fabbricazione dell'intera stratificazione solare su substrato tubolare, mediante processi di deposizione in vuoto di tipo sputtering, particolarmente adatti alla produzione industriale perché semplici, robusti, a basso costo e con alta velocità di deposizione.

I risultati attesi per la seconda attività della linea LA1.2. sono di seguito riportati:

- i) realizzazione di un coating innovativo per tubi ricevitori solari evacuati di impianti CSP a prestazioni fototermiche incrementate rispetto allo stato dell'arte e stabile per una vita utile di almeno 25 anni alla temperatura operativa di 550 °C;
- ii) realizzazione di un prototipo di coating per il tubo ricevitore evacuato di impianti CSP per applicazioni a temperatura massima di 550 °C;
- iii) messa a punto dei processi di fabbricazione dell'intera stratificazione solare su substrato tubolare, mediante processi di deposizione in vuoto di tipo sputtering di interesse industriale.

2 Risultati ottenuti

Nell'ambito della linea LA1.2 sono previste due attività. I risultati attesi dalla prima attività della linea LA1.2 sono stati completamente raggiunti utilizzando materiali e processi di deposizioni sviluppati nell'ambito della prima attività della precedente linea LA1.1. Il primo risultato della prima attività della linea LA1.2 riguardava la progettazione ottica di coating innovativi per tubi ricevitori solari evacuati di impianti micro-CSP di tipo micro-PTC a elevate prestazioni fototermiche e ad alta stabilità per applicazioni alle temperature massime di 200, 250, 300 e 350 °C. Il secondo risultato consisteva nel realizzare un coating innovativo per tubi ricevitori solari evacuati di impianti micro-CSP di tipo micro-PTC a elevate prestazioni fototermiche e stabile per una vita utile di almeno 25 anni alla temperatura di 350 °C. Il terzo risultato riguardava la realizzazione di un prototipo di coating per il tubo ricevitore evacuato del sistema di tipo micro-PTC proposto da UniFI per applicazioni fino alla temperatura massima di 350 °C. Infine, il quarto obiettivo consisteva nella messa a punto di processi di comprovata qualità, robustezza ed efficienza produttiva per la fabbricazione dell'intera stratificazione solare su substrato tubolare. Nello specifico, il coating è stato depositato con processi di sputtering su un tubo d'acciaio di 10 mm di diametro, 500 mm di lunghezza e 1 mm di parete e, in particolare, i materiali nanocompositi a comportamento ceramico-metallico (CERMET) dell'assorbitore solare del coating sono stati realizzati con processi di co-sputtering applicando la tecnologia ENEA di deposizione del doppio nitrato. Tale tecnologia è stata scelta perché caratterizzata da processi di fabbricazione particolarmente efficaci per la loro semplicità, robustezza, basso costo e alta velocità di deposizione. I risultati ottenuti hanno evidenziato che la tecnologia ENEA di deposizione del doppio nitrato consente di realizzare i coating dei tubi ricevitori solari evacuati di impianti micro-CSP con prestazioni fototermiche eccellenti e praticamente invariati per una vita utile di almeno 25 anni alla temperatura di 350 °C. Tutto questo si traduce nella possibilità di generare con elevata efficienza energia distribuita in contesti civili e industriali con evidenti benefici per il sistema elettrico nazionale e i suoi utenti.

I risultati attesi dalla seconda attività della linea LA1.2 sono stati completamente raggiunti utilizzando materiali e processi di deposizioni sviluppati nell'ambito della seconda attività della precedente linea LA1.1. Il primo risultato della seconda attività della linea LA1.2 riguardava la realizzazione di un coating innovativo con riflettore a IR di Ag per tubi ricevitori solari evacuati di impianti CSP a prestazioni fototermiche incrementate rispetto allo stato dell'arte e stabile per una vita utile di almeno 25 anni alla temperatura operativa di 550 °C. Il secondo risultato consisteva nella realizzazione di un prototipo di coating per il tubo ricevitore evacuato di impianti CSP per applicazioni a temperatura massima di 550 °C. Infine, il terzo risultato riguardava la messa a punto di processi di deposizione in vuoto di tipo sputtering di interesse industriale per la fabbricazione dell'intera stratificazione solare su substrato tubolare. Nello specifico, il coating è stato depositato su un tubo d'acciaio di 70 mm di diametro, 600 mm di lunghezza e 2 mm di parete utilizzando per la fabbricazione dei materiali ceramici processi di sputtering reattivi in modalità di transizione che sono particolarmente adatti per la produzione industriale grazie al loro basso costo e alta velocità di deposizione. Il coating realizzato presentava un'assorbanza solare del 95.1% e un degrado dell'efficienza di conversione fototermica dopo 25 anni a 550 °C di 0.47%. Entrambi i parametri fototermici risultavano uguali a quelli del miglior coating ENEA con riflettore IR di W, sviluppato nell'ambito del precedente PTR 2019-2021 e considerato il miglior coating allo stato dell'arte per applicazioni a 550 °C. Invece, una riduzione del 2% è stata stimata per l'emittanza emisferica (ϵ_h) a 550 °C del nuovo coating rispetto a quella dello stesso coating ENEA. Questa riduzione fa in modo che il coating con riflettore a IR di Ag rappresenti sempre la migliore scelta per le applicazioni solari a 550 °C.

Il beneficio per il sistema elettrico nazionale e i suoi utenti consiste in un incremento della produzione di energia, che i principali modelli di simulazione di funzionamento degli impianti CSP stimano tra il 5 e il 10 % per punto percentuale di riduzione di ε_h a 550 °C a seconda della posizione dell'impianto CSP nella fascia solare del Mediterraneo.

Un'ulteriore attività della linea LA1.2 ha riguardato la realizzazione di film di silice (SiO_2) attraverso processo sol-gel e successiva deposizione per spin coating. Nella fattispecie, nel corso del primo semestre della linea LA1.2 è stata effettuata la realizzazione di questi film utilizzando l'apparecchiatura acquistata nel terzo semestre della linea LA1.1, al fine di verificarne il fattibile impiego come strati antiriflesso dei coating solari.

3 Prodotti attesi

Per linea di attività LA1.2, il prodotto atteso è un report tecnico che riporta la descrizione dei coating innovativi per tubi ricevitori evacuati di impianti micro-PTC a media temperatura e dei coating innovativi per tubi ricevitori evacuati di impianti CSP ad alta temperatura. Oltre al report tecnico sono previsti altri tre prodotti:

- i) quattro progetti ottici di coating innovativi per tubo ricevitore di sistemi micro-PTC con prestazioni fototermiche ottimizzate per temperatura operativa di 200, 250, 300 e 350 °C;
- ii) un prototipo di coating per il tubo ricevitore evacuato del sistema micro-PTC proposto da UniFI operante alla massima temperatura di 350 °C;
- iii) un prototipo di coating per tubo ricevitore evacuato di impianti CSP operanti alla massima temperatura di 550 °C.

4 Prodotti sviluppati

Per la linea di attività LA1.2, il primo prodotto sviluppato è il presente report:

- D'Angelo, C. Diletto, S. Esposito, A. Guglielmo, G. Rossi, R. Volpe, "Materiali e componenti avanzati per impianti CSP - Realizzazione di coating innovativi per tubi ricevitori evacuati di impianti micro-PTC a media temperatura e di coating innovativi per tubi ricevitori evacuati di impianti CSP ad alta temperatura", Dicembre 2024, Report RdS_PTR 22-24_PR1.9_LA1.2_297.

Gli altri tre prodotti sviluppati sono:

- i) Quattro progetti ottici di coating innovativi per tubo ricevitore di sistemi micro-PTC con prestazioni fototermiche ottimizzate per temperatura operativa di 200, 250, 300 e 350 °C. Maggiori dettagli dei quattro progetti ottici sono riportati nell'allegato al presente documento. Il titolo dell'allegato è: "Progetti ottici di coating innovativi per tubo ricevitore di sistemi micro-PTC con prestazioni fototermiche ottimizzate per le temperature operative di 200, 250, 300 e 350 °C".
- ii) Un prototipo di coating per il tubo ricevitore evacuato del sistema micro-PTC proposto da UniFI operante alla massima temperatura di 350 °C.
- iii) Un prototipo di coating per tubo ricevitore evacuato di impianti CSP operanti alla massima temperatura di 550 °C.

5 Analisi degli scostamenti su attività e risultati

Le attività della linea LA1.2 sono state svolte senza significativi scostamenti tecnici e con limitati scostamenti economici rispetto a quanto preventivato.

In particolare, la criticità tecnica evidenziata nel piano di rischio conseguente al disadattamento ottico causato dall'inserimento di uno strato stabilizzante tra il riflettore a IR d'argento e l'assorbitore solare si è puntualmente presentata in fase di realizzazione del coating con le prestazioni fototermiche ottimizzate. Tuttavia, è stata individuata la migliore combinazione possibile tra lo spessore dello strato stabilizzante e il profilo di variazione del rapporto tra la componente metallica e la componente ceramica all'interno dell'assorbitore solare CERMET in modo da ottenere un coating con le prestazioni fototermiche incrementate rispetto allo stato dell'arte. Nello specifico, il coating realizzato presentava un'assorbanza solare di 95.10%, valore attualmente ottenuto con il miglior coating allo stato dell'arte per applicazioni a 550 °C realizzato dall'ENEA nell'ambito del precedente PTR 2019-2021, e un'emittanza emisferica a 550°C stimata minore del 2% rispetto a quella dello stesso coating ENEA. Questa riduzione è risultata maggiore di quella attesa da progetto, stimata intorno al 1.37%, ed è tale da rendere il coating con riflettore a IR di Ag sempre la migliore scelta per le applicazioni solari a 550 °C, considerando anche che il degrado delle sue prestazioni fototermiche è praticamente uguale a quello del coating realizzato dall'ENEA nell'ambito del precedente PTR 2019-2021.

In merito agli scostamenti economici, i costi totali (escluse spese generali) sostenuti e rendicontati per l'esecuzione della LA1.2, pari a circa 87,2 k€, sono minori rispetto a quelli a preventivo, pari a circa 101,8 k€. Le principali motivazioni degli scostamenti sono:

- I costi di esercizio (cat. C) a consuntivo, pari a circa 19,6 k€, sono minori rispetto al preventivo, pari a circa 34,1 k€, (i) in quanto il previsto acquisto di materiali e forniture per strumentazione da ricerca non è risultato più necessario e (ii) per il ribasso ottenuto in fase di aggiudicazione dell'appalto relativo alla fornitura di target per impianto di sputtering da ricerca. Nei costi consuntivati è incluso quello degli standard per spettrofotometri (il cui acquisto era previsto nella LA1.1 ma la cui consegna è avvenuta dopo il termine della LA1.1) che sono stati impiegati e rendicontati nella LA1.2.

Si ritiene, infine, di evidenziare quanto di seguito. I costi di personale (cat. A) sostenuti e rendicontati per la LA1.2, pari a circa 58,9 k€, sono allineati al preventivo. Tuttavia, oltre a detti costi di personale sostenuti e rendicontati per la LA1.2, ENEA ha sostenuto ma non ha potuto esporre a consuntivo, causa superamento del contributo totale massimo ammesso dal capitolato vigente di Progetto, ulteriori circa 4,8 k€ di costi di personale. Il totale dei costi di personale sostenuti da ENEA per la LA1.2 (costi sostenuti e rendicontati + costi sostenuti ma non esposti a consuntivo), pari a circa 63,7 k€, risulterebbe maggiore rispetto al preventivo a causa del nuovo inquadramento giuridico-economico, a far data dal 1/1/2023, con passaggio da ricercatore (costo std. Liv. Medio) a primo ricercatore (costo std. Liv. Alto), di n° 1 unità di personale rendicontata in LA1.2. Tali maggiori costi di personale andrebbero a compensare parzialmente i minori costi di esercizio sostenuti per la LA1.2.

6 Sintesi delle attività svolte

La linea LA1.2 prevedeva di svolgere due attività principali. La prima attività ha riguardato la realizzazione di coating stabili per applicazione in tubi ricevitori solari evacuati di impianti micro-CSP di tipo micro-PTC operanti fino alla temperatura di 350 °C. Nello specifico, sono stati realizzati quattro progetti ottici di coating innovativi per il tubo ricevitore evacuato con prestazioni fototermiche ottimizzate per temperatura operativa di 200, 250, 300 e 350 °C ed è stato realizzato un coating per il tubo ricevitore evacuato per temperatura operativa massima di 350 °C.

La seconda attività ha riguardato la realizzazione di un coating con riflettore a IR di Ag per tubi ricevitori solari evacuati di impianti CSP operanti fino alla temperatura massima di 550 °C.

Un'ulteriore attività ha riguardato la realizzazione di film di SiO₂ attraverso processo sol-gel e successiva deposizione per spin coating utilizzando la strumentazione acquisita nel terzo semestre della LA1.1.

7 Dettaglio delle attività svolte

Nell'ambito della linea LA1.2 sono previste due attività.

La prima attività, descritta nel sottoparagrafo 7.1, riguarda la progettazione ottica e la realizzazione di coating innovativi a elevate prestazioni fototermiche e ad alta stabilità per tubi ricevitori solari evacuati di impianti micro-CSP di tipo micro-PTC a media temperatura (≤ 350 °C).

La seconda attività, descritta nel sottoparagrafo 7.2, riguarda la realizzazione di un coating per tubi ricevitori evacuati di impianti CSP di grande taglia operanti a 550 °C, con prestazioni fototermiche incrementate rispetto allo stato dell'arte e stabile per vita utile di almeno 25 anni.

Infine, nel sottoparagrafo 7.3 è descritta l'ulteriore attività riguardante la realizzazione di film di SiO_2 prodotti mediante sol-gel e depositati per spin coating attraverso la strumentazione acquisita nel terzo semestre della linea LA1.1.

7.1 Coating per tubi ricevitori evacuati di impianti micro-PTC

L'obiettivo della linea LA1.2 è di progettare otticamente e realizzare coating innovativi a elevate prestazioni fototermiche e ad alta stabilità per tubi ricevitori solari evacuati di impianti micro-CSP di tipo micro-PTC a media temperatura (≤ 350 °C), mediante l'utilizzo dei materiali metallici (W, Ag), dei CERMET a base di doppio nitruro (WN-AIN) e dei materiali ceramici (AIN, SiO_2) sviluppati nell'ambito della precedente linea LA1.1. La struttura di questi coating è illustrata in Figura 1.



Figura 1 – Struttura dei coating solari con riflettore a IR di Ag per tubi ricevitori solari evacuati di impianti micro-CSP di tipo micro-PTC a media temperatura (≤ 350 °C)

Se da un lato la tecnologia ENEA del CERMET a doppio nitruro è stata scelta per la sua qualità, robustezza ed efficienza produttiva del processo di fabbricazione degli assorbitori solari (AS) dei coating, la stabilità termica di questi coating ha richiesto un'attenta verifica. A tal proposito, un coating dalle prestazioni fototermiche non ottimizzate è stato realizzato e sottoposto a test di ageing accelerati condotti a 620 e 650 °C che hanno evidenziato un

degrado praticamente nullo delle sue prestazioni fototermiche dopo una vita utile di 25 anni a 350 °C. La Tabella 1 riporta i valori di questo degrado.

T (°C)	$\Delta\epsilon_h$	$\Delta\alpha_s$
350	0.02 %	~ 0 %

Tabella 1 – Degrado dei parametri fototermici del coating dopo una vita utile di 25 anni a 350 °C

Il passo successivo è stata la realizzazione di quattro progetti ottici di coating dalle prestazioni fototermiche ottimizzate per applicazioni a 200, 250, 300 e 350 °C. Come precedentemente detto, i materiali utilizzati per questi progetti ottici sono stati sviluppati e caratterizzati otticamente nell'ambito della linea LA1.1. Bisogna osservare che gli strumenti a disposizione dei ricercatori ENEA per la caratterizzazione ottica dei materiali consentono di stimare i parametri ottici (n , k) nell'intervallo spettrale 300 – 2500, per cui è stato necessario estrapolare n e k nell'intervallo 2500 – 16000 nm per avere una stima significativa di ϵ_h . Inoltre, al fine di ottenere progetti ottici dalle prestazioni fototermiche desiderate, è stato necessario realizzare altri due CERMET a più alto contenuto di WN di quelli sviluppati nell'ambito della LA1.1 e sostituire il CERMET dell'antiriflesso (AR) con uno a più alto contenuto di WN. La Tabella 2 riporta i nuovi parametri di processo per depositare gli strati dei coating per applicazioni fino a 350 °C. In questa Tabella, S è la densità di potenza, p è la pressione di processo, ϕ il flusso del gas, ω e v sono rispettivamente la velocità di rotazione e di traslazione del porta-substrati.

Parametri	W	Ag	CERMET WN-AIN dell'AS	AIN dell'AR	WN-AIN dell'AR	SiO₂ dell'AR
S W (W/cm ²)	13.33		2.22, 4.44, 6.66, 8.88, 11.11, 13.33, 14.22, 15.11		2.22	
S Ag (W/cm ²)		4.13				
S Al (W/cm ²)			5.16	5.16	5.16	
S Si (W/cm ²)						3.88
Φ_{Ar} (sccm)	100	200	200	200	200	200
Φ_{N_2} (sccm)			50	50	50	
Φ_{O_2} (sccm)						60
p (μ bar)	4	10	10	10	10	10
ω (rpm)	15	30	60	60	60	60
v (mm/min)	500	2000	3000	3000	3000	3000

Tabella 2 - Parametri di processo per depositare gli strati dei coating per applicazioni fino a 350 °C

n , k e le velocità di deposizione (v_d) dei singoli materiali sviluppati sono stati organizzati in un database che è stato importato in Essential Macleod (Version 9.9.457/Manufacturer Thin Film Center Inc., Tucson, AZ, USA), un software commerciale per l'analisi ottica di strutture multistrato. Si è quindi proceduto alla progettazione ottica dei coating dalle prestazioni fototermiche ottimizzate per le temperature operative di 200, 250, 300 e 350 °C. La Figura 2 mostra la riflettanza spettrale dei quattro progetti ottici mentre in Tabella 3 sono riportate le loro prestazioni fototermiche a confronto con quelle stabilite da Capitolato Tecnico. Per maggiori dettagli sui quattro progetti ottici vedere l'allegato al presente documento.

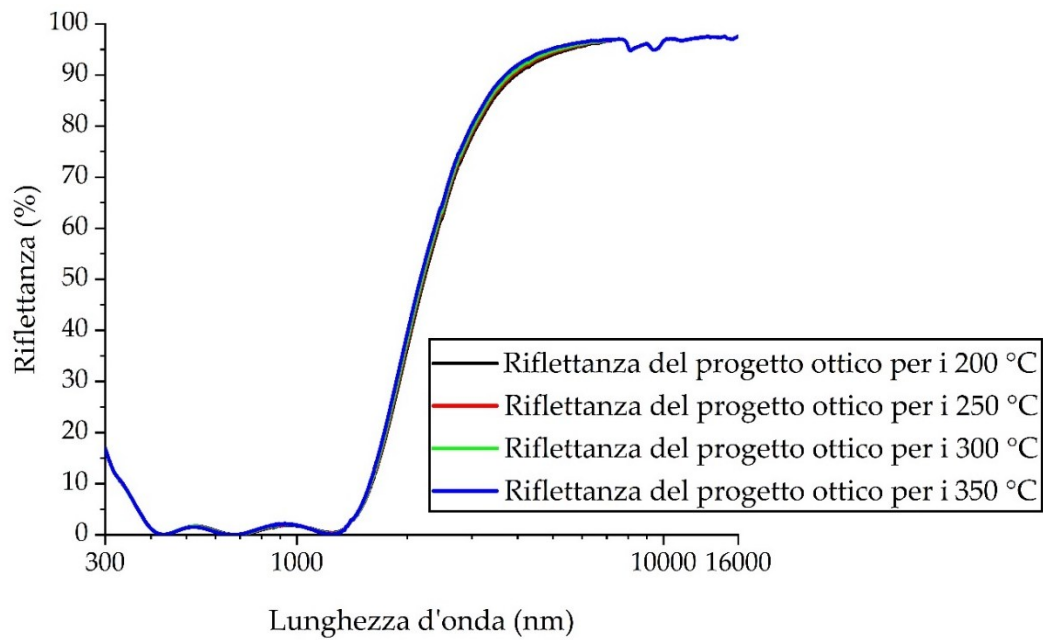


Figura 2 – Riflettanza dei progetti ottici ottimizzati per le temperature operative di 200, 250, 300 e 350 °C

T (°C)	α_s (%) da specifica	α_s (%) da progetto	ε_h (%) da specifica	ε_h (%) da progetto
200	>96%	96.47	<5.00	4.89
250	>96%	96.41	<5.50	5.40
300	>96%	96.36	<6.50	6.01
350	>96%	96.29	<7.50	6.64

Tabella 3 – Parametri fototermici dei quattro progetti ottici realizzati per le temperature operative di 200, 250, 300 e 350 °C

Il progetto ottico con parametri fototermici ottimizzati per i 350 °C è stato realizzato e il coating risultante presentava α_s uguale a 96.13% e ε_h a 350 °C pari a 7.12%. In Figura 3 è riportata la riflettanza sperimentale del coating realizzato e la riflettanza del progetto ottico in base al quale il coating è stato realizzato. Come si può osservare, il buon accordo tra le curve di riflettanza nell'intervallo spettrale 300 – 2500 nm dimostra l'accuratezza della procedura utilizzata per stimare n , k e v_d dei materiali in quest'intervallo. Analogamente, la quasi perfetta sovrapposizione delle curve di riflettanza nell'intervallo 2500 – 16000 nm attesta la bontà della procedura utilizzata per estrapolare n e k dei materiali in tale intervallo.

Infine, è stato realizzato un prototipo di coating per tubo ricevitore evacuato dell'impianti micro-CSP di tipo micro-PTC dell'Università degli Studi di Firenze per applicazioni fino a 350 °C. La Figura 4 mostra il prototipo di coating depositato su un tubo d'acciaio di diametro esterno 10 mm, spessore di parete 1 mm e lunghezza di 500 mm.

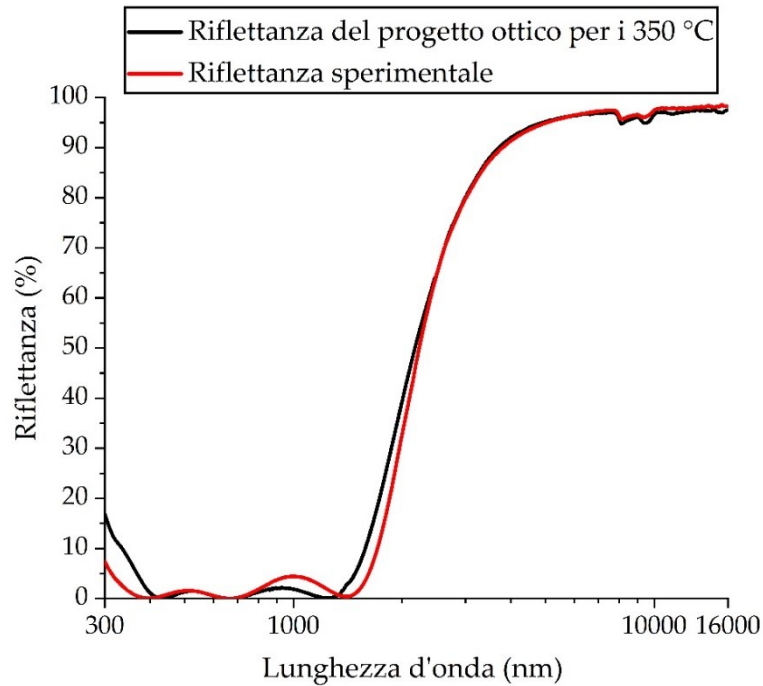


Figura 3 – Confronto fra la riflettanza sperimentale del coating con le prestazioni fototermiche ottimizzate per i 350 °C e la riflettanza del progetto ottico utilizzato per realizzarlo



Figura 4 – Prototipo di coating per tubo ricevitore evacuato dell'impianti micro-CSP di tipo micro-PTC dell'Università degli Studi di Firenze per applicazioni fino a 350 °C

7.2 Coating per tubi ricevitori evacuati di impianti CSP operanti a 550 °C

L'obiettivo della linea LA1.2 è di realizzare un coating innovativo con prestazioni fototermiche incrementate rispetto allo stato dell'arte e stabile per vita utile di almeno 25 anni per tubi ricevitori evacuati di impianti CSP di grande taglia operanti alla massima temperatura di 550 °C. I materiali da impiegare per realizzare questo coating sono stati sviluppati nell'ambito della linea LA1.1. Il coating in questione è costituito da un riflettore a IR di Ag che è in grado di operare alla temperatura di 550 °C una volta inserito tra due strati stabilizzanti: uno strato stabilizzante di W è stato posizionato tra il substrato e l'Ag, mentre otto materiali stabilizzanti, sei ceramici e due CERMET, sono stati testati tra l'Ag e l'AS. Il coating è stato completato da un AS CERMET di W-AIN e da un AR di AIN, SiO₂ e W-AIN a basso contenuto metallico. Una stima preliminare

della stabilità di questi coating è stata effettuata nell'ambito della linea LA1.1 utilizzando strutture dalle prestazioni fototermiche non ottimizzate. Nello specifico, otto coating, uno per ogni strato stabilizzante, sono stati realizzati con le prestazioni fototermiche non ottimizzate e sottoposti ad una serie di test di ageing accelerati a 620 e 690 °C. Durante il primo semestre della LA1.2, lo studio della stabilità termica è stato completato sottoponendo gli otto coating ad un'ulteriore serie di test di ageing accelerati alla temperatura di 650 °C. Con questa ulteriore serie di test è stato possibile stimare con maggiore accuratezza l'energia di attivazione (E_a) del processo di degrado e, di conseguenza, il degrado dell'efficienza di conversione fototermica ($\Delta\eta_{pt}$) dei coating dopo 25 anni (8h/giorno) a 550 °C. I risultati dei test hanno mostrato che gli strati stabilizzanti di AlN depositati a basso e ad alto flusso di N_2 e lo strato stabilizzante di Al_xO_y depositato a basso flusso di O_2 assicuravano la migliore stabilità termica dei coating. Tabella 4 riporta E_a e $\Delta\eta_{pt}$ dei tre coating che hanno mostrato la migliore stabilità termica.

Strati stabilizzanti	E_a (kJ/mol)	$\Delta\eta_{pt}$ a 550 °C
W e AlN ad alto flusso di N_2	281	0.83 %
W e AlN a basso flusso di N_2	310	0.47 %
W e Al_xO_y a basso flusso di O_2	462	0.09 %

Tabella 4 – Energia di attivazione e degrado dell'efficienza di conversione fototermica dei coating con strati stabilizzanti di AlN a basso e ad alto flusso di N_2 e strato stabilizzante di Al_xO_y a basso flusso di O_2

Sebbene la struttura con strato stabilizzante di Al_xO_y risultasse la migliore in termini di stabilità termica, questa non è stata realizzata in quanto il processo di deposizione dell' Al_xO_y risultava particolarmente complesso a causa dell'alta reattività dell'ossigeno in plasma. Si è optato per la struttura con lo strato stabilizzante di AlN depositato a basso flusso di N_2 , identificato in seguito dalla sigla AlN_{LF} , perché il processo per realizzarlo era particolarmente semplice e il coating risultante presentava la seconda migliore stabilità. Il degrado di questo coating è risultato praticamente uguale a quello del miglior coating allo stato dell'arte per applicazioni a 550 °C realizzato dall'ENEA nell'ambito del precedente PTR 2019-2021. La Figura 5 illustra la struttura del coating solare che è stato realizzato con i parametri fototermici ottimizzati.

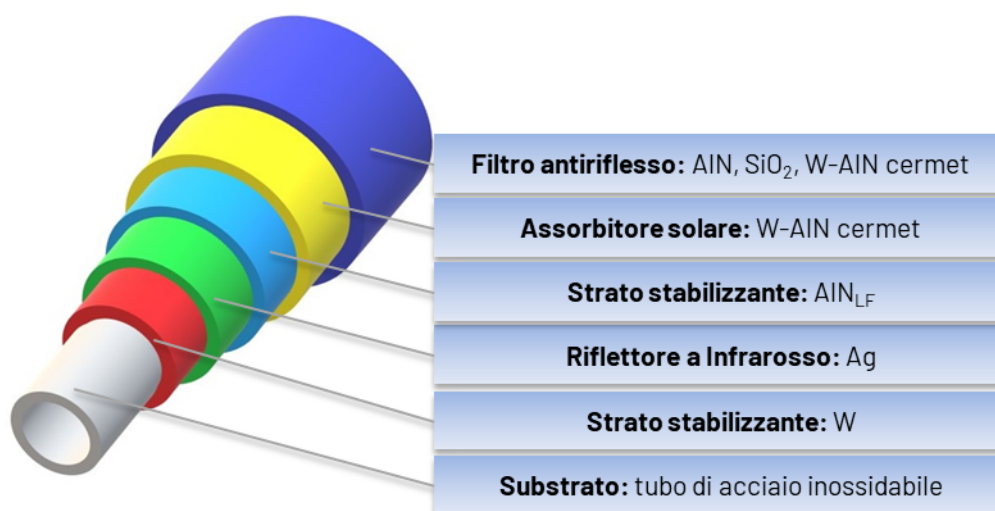


Figura 5 - Struttura del coating solare con riflettore a IR di Ag per tubi ricevitori solari evacuati di impianti CSP operanti ad alta temperatura (≤ 550 °C)

La realizzazione del coating con le prestazioni fototermiche ottimizzate ha richiesto la deposizione dei materiali da impiegare per il progetto ottico nelle condizioni più simili possibili a quelle incontrate nella realizzazione del coating. La prima struttura realizzata era formata da uno strato di W, uno strato di Ag, e da uno strato di AlN_{LF} . La stima di n e k degli strati di Ag e AlN_{LF} e di v_d dello strato di AlN_{LF} è stata condotta applicando la tecnica ellissometrica alla struttura SS/W/Ag/ AlN_{LF} . Questa procedura ha evidenziato che non c'erano significative modifiche di n e k del riflettore IR di Ag nell'IR indotte dalla deposizione dello strato di AlN_{LF} . La stima di n , k e v_d del primo CERMET dell'AS, identificato in seguito dalla sigla C1_{SS}, è stata effettuata applicando la tecnica dell'ellissometria alla struttura SS/W/Ag/ AlN_{LF} /C1_{SS}. Questo strato è stato depositato applicando una densità di potenza al target di W pari a 4.00 W/cm² che è la massima prevista per realizzare il primo strato CERMET dell'AS (vedi documento ENEA22_24-RT-PR1.9-LA1.1_037). Il successivo CERMET, identificato dalla sigla C2_{SS}, è stato realizzato applicando al target di W una densità di potenza pari a 3.11 W/cm². La caratterizzazione ottica è stata effettuata applicando la tecnica ellissometrica alla struttura SS/W/Ag/ AlN_{LF} /C1_{SS}/C2_{SS}. Il confronto tra gli n e k del CERMET C1_{SS} e C2_{SS} ha evidenziato che il contenuto metallico del CERMET C2_{SS} era maggiore di quello del CERMET C1_{SS} molto probabilmente a causa dell'interazione iniziale degli atomi di azoto dello strato stabilizzante con gli atomi metallici di W del CERMET C1_{SS}. Pertanto, è stato necessario alzare la densità di potenza applicata al target di W per realizzare il CERMET C1_{SS} in modo che l'AS fosse composto da strati CERMET con contenuto metallico progressivamente decrescente dallo strato stabilizzante all'AR. La densità di potenza scelta per C1_{SS} è stata di 6.67 W/cm². n , k e v_d dello strato di CERMET C2_{SS} cresciuto sul nuovo C1_{SS} sono risultati praticamente uguali a quelli dello strato C2_{SS} cresciuto sul precedente C1_{SS}. La procedura appena illustrata è stata applicata iterativamente per stimare n , k e v_d di tutti gli strati CERMET da utilizzare per progettare l'AS del coating. La Tabella 5 riporta le densità di potenza utilizzate per depositare i diversi strati CERMET. Analogamente, i materiali dell'AR sono stati caratterizzati continuando ad iterare la procedura appena illustrata. In particolare, lo strato CERMET di W-AlN è stato depositato utilizzando gli stessi parametri di processo dello strato CERMET C6_{SS}.

Strati CERMET dell'AS	S_W (W/cm²)	S_{Al} (W/cm²)
C1 _{SS}	6.67	2.58
C2 _{SS}	3.11	2.58
C3 _{SS}	2.67	2.58
C4 _{SS}	1.33	2.58
C5 _{SS}	0.89	2.58
C6 _{SS}	0.44	2.58

Tabella 5 - Densità di potenza applicate per la deposizione degli strati CERMET utilizzati per progettare l'AS del coating con i parametri fototermici ottimizzati

n , k e v_d dei singoli materiali sviluppati sono stati organizzati in un database. Un metodo di interpolazione è stato utilizzato per completare questo database con n , k e v_d dei CERMET non realizzati e con densità di potenza applicate al target di W comprese tra quelle in Tabella 5. Il database è stato importato in Essential Macleod per progettare il coating con i parametri fototermici ottimizzati. Lo scopo della procedura di ottimizzazione è stato di progettare un coating con $\alpha_s = 95.10\%$, e la più bassa ε_h a 550 °C. Il coating con i parametri fototermici ottimizzati è stato realizzato mediante il progetto ottico in Tabella 6.

Materiale	Densità di potenza (W/cm²)	Spessore (nm)
W	13.33	120
Ag	4.13	120
AlN _{LF}	2.58	22.2
Cermet (W, AlN)	(6.67, 2.58)	15.4
Cermet (W, AlN)	(3.11, 2.58)	4.5
Cermet (W, AlN)	(2.67, 2.58)	4.1
Cermet (W, AlN)	(2.22, 2.58)	3.7
Cermet (W, AlN)	(1.78, 2.58)	3.3
Cermet (W, AlN)	(1.33, 2.58)	2.9
Cermet (W, AlN)	(0.89, 2.58)	2.5
AlN	2.58	5.55
Cermet (W, AlN)	(0.44, 2.58)	33.6
SiO ₂	3.88	80

Tabella 6 -Progetto ottico del coating con le prestazioni fototermiche ottimizzate

Figura 6 mostra il confronto fra la riflettanza sperimentale del coating con le prestazioni fototermiche ottimizzate per i 550 °C e la riflettanza del progetto ottico in base al quale è stato realizzato. Il buon accordo fra queste curve evidenzia la buona accuratezza della procedura adottata per stimare n , k e v_d dei materiali.

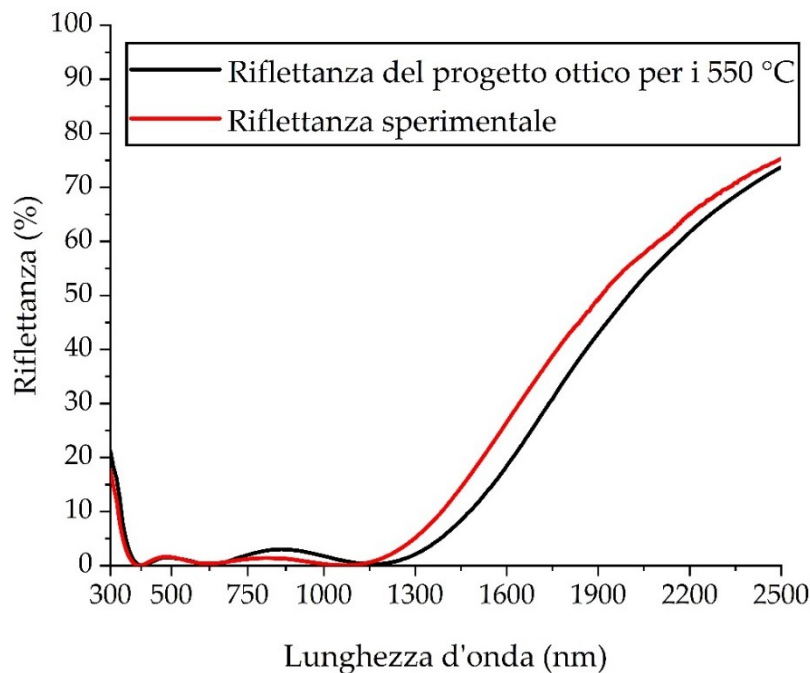


Figura 6 – Confronto fra la riflettanza sperimentale del coating con le prestazioni fototermiche ottimizzate per i 550 °C e la riflettanza del progetto ottico utilizzato per realizzarlo

La stima delle prestazioni fototermiche è stata invece effettuata mediante la riflettanza sperimentale del coating ottimizzato mostrata in Figura 7. α_s e ε_h a 550 °C sono risultati uguali rispettivamente a 95,1% e 9.5%. Questo risultato mostra una riduzione di ε_h a 550 °C di 0.37% rispetto al coating ENEA con riflettore IR al W dalle migliori prestazioni. La riduzione in questione è molto più bassa dell'1.37% previsto a causa del disadattamento ottico introdotto

dallo strato stabilizzante nella struttura del coating e non giustifica il considerevole aumento della complessità del processo e dei costi di produzione. Tuttavia, questa analisi non considera che le prestazioni fototermiche sono sistematicamente sottostimate utilizzando la curva di riflettanza misurata a temperatura ambiente, infatti, è ben noto che la riflettanza IR dei metalli diminuisce con la temperatura. In particolare, la riflettanza a 550 °C è inferiore a quella a temperatura ambiente di circa l'1,4% per Ag e del 2,9% per W. Pertanto, la differenza tra le ε_h è più grande di 0.37% essendo ε_h maggiormente sottostimata per il coating con riflettore IR di W. La differenza stimata mediante modelli teorici tra le ε_h a 550 °C dei due coating è pari al 2%, molto maggiore di quella prevista da Capitolato di Progetto, per cui il coating con riflettore IR d'Ag rappresenta sempre la scelta migliore per l'alta temperatura.

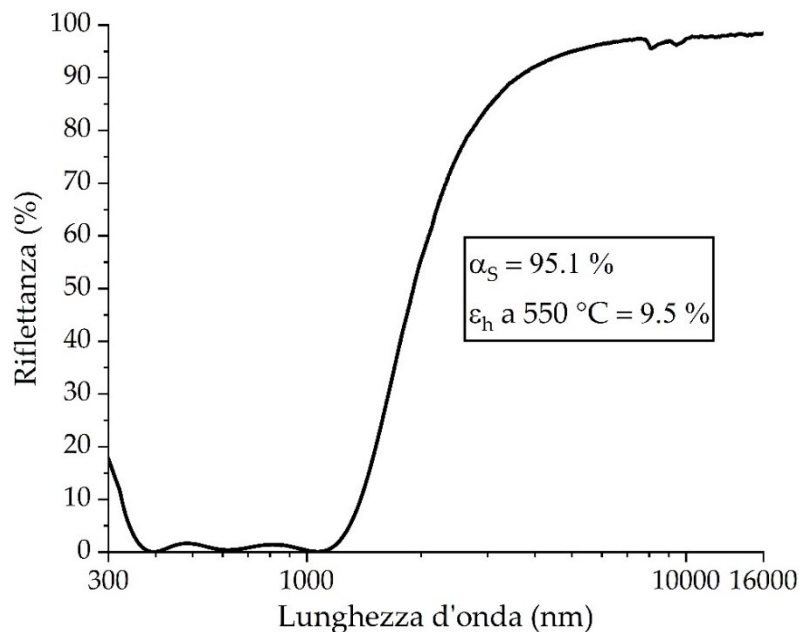


Figura 7 - Riflettanza sperimentale del coating ottimizzato per i 550 °C

Il coating ottimizzato è stato quindi depositato su un tubo d'acciaio di diametro esterno 70 mm, spessore di parete 2 mm e lunghezza di 600 mm, per realizzare un prototipo di coating per tubo ricevitore evacuato di impianti CSP operanti alla massima temperatura di 550 °C. Figura 8 mostra il prototipo di coating realizzato.

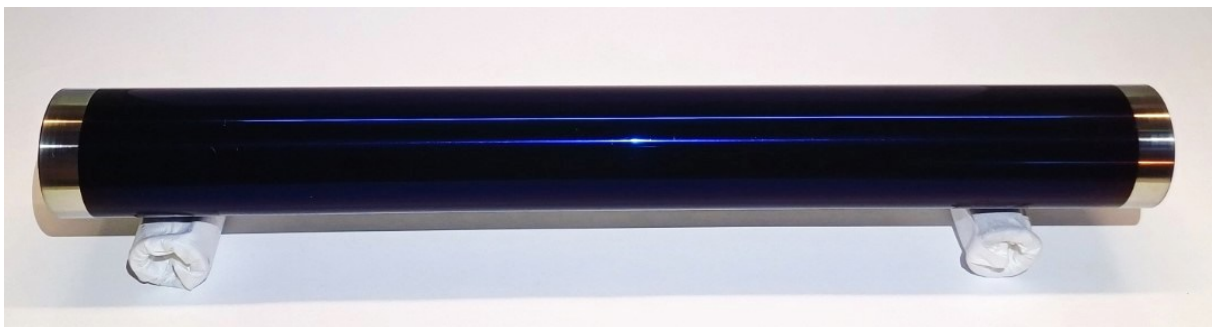


Figura 8 - Prototipo di coating per tubo ricevitore evacuato di impianti CSP operanti alla massima temperatura di 550 °C

7.3 Realizzazione di film antiriflesso mediante tecniche da soluzione per coating per tubi ricevitori evacuati di impianti CSP operanti a 550 °C

Un'ulteriore attività della linea LA1.2, non prevista dal capitolato di Progetto, ha riguardato la realizzazione di film di SiO_2 attraverso tecniche low-cost, nella fattispecie processo sol-gel abbinato a deposizione per spin coating, al fine di valutarne le potenzialità di impiego in qualità di strati antiriflesso di un coating solare. Tale realizzazione è stata effettuata attraverso l'utilizzo di uno spin coater di tipo modulare, acquisito nell'ambito del Progetto, avente la particolare caratteristica di operare in atmosfera inerte e, quindi, assicurare una buona ripetibilità dei processi. Tale strumentazione, inoltre, presenta l'ulteriore vantaggio di operare a velocità di rotazione programmabile al fine di depositare film con spessori compresi in un ampio range, pertanto modulabili a seconda delle caratteristiche richieste. Le ricette per l'ottenimento dei materiali ceramici a base di SiO_2 , sviluppate nel corso della precedente LA1.1, sono state impiegate per realizzare film di SiO_2 con l'ausilio di questa nuova strumentazione, verificando che le proprietà morfologiche e strutturali ottenute fossero idonee per l'impegno degli stessi come strati AR di un coating solare. Mediante il processo sol-gel sono state quindi realizzate tre soluzioni a differente pH a base di SiO_2 ; le stesse sono state successivamente depositate su substrati di vetro XG mediante lo spin coater modulare in ausilio, ottenendo film di SiO_2 con tre differenti gradi di porosità, di cui quello caratterizzato dalla porosità più bassa, ovvero, superficie più densa e uniforme presentava caratteristiche tali da poter essere impiegato come strato AR di un coating solare.

8 Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte

Nessuna consulenza è stata utilizzata all'interno della linea di attività LA1.2.

9 Pubblicazioni scientifiche

- S. Esposito, A. D'Angelo, C. Diletto, G. Rossi, R. Volpe, A. Guglielmo, A. De Girolamo Del Mauro, C. Prestigiacomio, M. Lanchi, "Solar Selective Absorber Coating with Ag Infrared Reflector for Receiver Tubes Operating at 550 °C", submitted to Energies, under review.

10 Eventi di disseminazione

Dall'attività sperimentale condotta da ENEA nell'ambito della LA1.2 e della precedente LA1.1 è scaturita la partecipazione ai seguenti eventi:

- Evento divulgativo aperto ai cittadini "Notte europea dei ricercatori 2023", Centro Ricerche ENEA di Portici, Portici (NA), Italia, 29 Settembre 2023, partecipazione con poster e presentazioni.
- Evento "Stati Generali del Solare Termico a Concentrazione", Roma, Italia, 29 Gennaio 2024 -Partecipazione con presentazione orale sui risultati intermedi della ricerca di Progetto sui coating innovativi per tubi ricevitori evacuati.
- Conferenza "30th SolarPACES Conference", Roma, Italia, 8-11 Ottobre 2024 - Presentazione orale "ENEA Progress in the Development of Solar Coatings for Receiver Tubes at High Temperature" e poster "Solar coating for evacuated receiver tubes of micro-PTC plant".
- "Evento di disseminazione finale del Progetto 1.9 «Solare termodinamico» PTR 2022-2024 della Ricerca di Sistema", Roma, Italia, 16 Dicembre 2024 - Partecipazione con presentazione orale "Coating innovativi per tubi ricevitori evacuati di impianti CSP a collettori lineari".

Allegato al Report tecnico RdS_PTR 22-24_PR 1.9_LA1.2_297

Titolo dell'allegato: Progetti ottici di coating innovativi per tubo ricevitore di sistemi micro-PTC con prestazioni fototermiche ottimizzate per le temperature operative di 200, 250, 300 e 350 °C

Nel presente allegato sono mostrati i progetti ottici dei coating dalle prestazioni fototermiche ottimizzate per applicazioni a 200, 250, 300 e 350 °C. Il primo progetto ottico realizzato è stato quello del coating dalle prestazioni fototermiche ottimizzate per applicazioni a 200 °C. Questo progetto ottico è stato sviluppato adoperando n , k e v_d dei materiali realizzati nell'ambito della linea LA1.1, a cui sono stati aggiunti n , k e v_d di altri due CERMET a più alto contenuto di WN realizzati e caratterizzati otticamente nell'ambito della presente linea LA1.2. La procedura sviluppata da ENEA per realizzare i CERMET dell'AS a diverso contenuto metallico fissa tutti i parametri di processo, tra cui la densità di potenza da applicare al target per depositare la componente ceramica, e fa variare la densità di potenza applicata al target per depositare la componente metallica. Un tale approccio ha permesso di utilizzare un metodo di interpolazione per calcolare n , k e v_d dei CERMET dell'AS non realizzati ma potenzialmente utili per la progettazione ottica del coating la cui densità di potenza applicata al target di W era compresa tra la minima e la massima dei CERMET realizzati. n , k e v_d dei diversi materiali realizzati o interpolati sono stati quindi raccolti in un database e importati in Essential Macleod per progettare il coating con i parametri fototermici ottimizzati. L'obiettivo fissato da Capitolato di Progetto di realizzare un progetto ottico con $\alpha_s \geq 96\%$, e ε_h a 200 °C $\leq 5\%$ è stato raggiunto attraverso aggiustamenti successivi del profilo metallico e dello spessore dell'AS, nonché degli spessori degli strati dell'AR. Tabella 7 riporta il progetto ottico del coating ottimizzato per applicazioni a 200 °C.

Materiale	Densità di potenza (W/cm²)	Spessore (nm)
W	13.33	150
Ag	4.13	150
Cermet (WN, AlN)	(15.11, 5.16)	15.6
Cermet (WN, AlN)	(14.22, 5.16)	14.9
Cermet (WN, AlN)	(12.89, 5.16)	0
Cermet (WN, AlN)	(11.56, 5.16)	6.4
Cermet (WN, AlN)	(10.22, 5.16)	6.0
Cermet (WN, AlN)	(8.89, 5.16)	10.9
Cermet (WN, AlN)	(7.56, 5.16)	9.9
Cermet (WN, AlN)	(6.22, 5.16)	8.9
Cermet (WN, AlN)	(4.89, 5.16)	7.9
Cermet (WN, AlN)	(3.56, 5.16)	6.9
Cermet (WN, AlN)	(2.22, 5.16)	11.8
AlN	5.16	25.2
Cermet (WN, AlN)	(2.22, 5.16)	23.6
SiO ₂	3.88	100.8

Tabella 7 – Progetto ottico del coating con le prestazioni fototermiche ottimizzate per applicazioni a 200 °C

La procedura appena illustrata per progettare otticamente il coating con le prestazioni fototermiche ottimizzate per applicazioni a 200 °C è stata applicata per progettare otticamente i coating con le prestazioni fototermiche ottimizzate per applicazioni a 250, 300, e 350 °C. I rispettivi progetti ottici sono riportati nelle successive tre Tabelle.

Materiale	Densità di potenza (W/cm²)	Spessore (nm)
W	13.33	150
Ag	4.13	150
Cermet (WN, AIN)	(15.11, 5.16)	15.6
Cermet (WN, AIN)	(14.22, 5.16)	7.4
Cermet (WN, AIN)	(12.89, 5.16)	13.9
Cermet (WN, AIN)	(11.56, 5.16)	0
Cermet (WN, AIN)	(10.22, 5.16)	6.0
Cermet (WN, AIN)	(8.89, 5.16)	10.9
Cermet (WN, AIN)	(7.56, 5.16)	9.9
Cermet (WN, AIN)	(6.22, 5.16)	8.9
Cermet (WN, AIN)	(4.89, 5.16)	7.9
Cermet (WN, AIN)	(3.56, 5.16)	6.9
Cermet (WN, AIN)	(2.22, 5.16)	11.8
AIN	5.16	25.2
Cermet (WN, AIN)	(2.22, 5.16)	23.6
SiO ₂	3.88	100.8

Tabella 8 – Progetto ottico del coating con le prestazioni fototermiche ottimizzate per applicazioni a 250 °C

Materiale	Densità di potenza (W/cm²)	Spessore (nm)
W	13.33	150
Ag	4.13	150
Cermet (WN, AIN)	(15.11, 5.16)	15.6
Cermet (WN, AIN)	(14.22, 5.16)	7.4
Cermet (WN, AIN)	(12.89, 5.16)	7.0
Cermet (WN, AIN)	(11.56, 5.16)	12.9
Cermet (WN, AIN)	(10.22, 5.16)	0
Cermet (WN, AIN)	(8.89, 5.16)	10.9
Cermet (WN, AIN)	(7.56, 5.16)	9.9
Cermet (WN, AIN)	(6.22, 5.16)	8.9
Cermet (WN, AIN)	(4.89, 5.16)	7.9
Cermet (WN, AIN)	(3.56, 5.16)	6.9
Cermet (WN, AIN)	(2.22, 5.16)	11.8
AIN	5.16	25.2
Cermet (WN, AIN)	(2.22, 5.16)	23.6
SiO ₂	3.88	100.8

Tabella 9 – Progetto ottico del coating con le prestazioni fototermiche ottimizzate per applicazioni a 300 °C

Materiale	Densità di potenza (W/cm²)	Spessore (nm)
W	13.33	150
Ag	4.13	150
Cermet (WN, AIN)	(15.11, 5.16)	15.6
Cermet (WN, AIN)	(14.22, 5.16)	7.4
Cermet (WN, AIN)	(12.89, 5.16)	7.0
Cermet (WN, AIN)	(11.56, 5.16)	6.4
Cermet (WN, AIN)	(10.22, 5.16)	6.0
Cermet (WN, AIN)	(8.89, 5.16)	10.9
Cermet (WN, AIN)	(7.56, 5.16)	9.9
Cermet (WN, AIN)	(6.22, 5.16)	8.9
Cermet (WN, AIN)	(4.89, 5.16)	7.9
Cermet (WN, AIN)	(3.56, 5.16)	6.9
Cermet (WN, AIN)	(2.22, 5.16)	11.8
AIN	5.16	25.2
Cermet (WN, AIN)	(2.22, 5.16)	23.6
SiO ₂	3.88	100.8

Tabella 10 - Progetto ottico del coating con le prestazioni fototermiche ottimizzate per applicazioni a 350 °C