

PIANO TRIENNALE DI REALIZZAZIONE 2019-21 - RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO NAZIONALE
Progetti di ricerca di cui all'art. 10 comma 2, lettera a) del decreto 26 gennaio 2000

AFFIDATARIO CNR

Tema - Titolo del progetto: 1.3 Materiali di frontiera per usi energetici

Durata: 36

LA 2.7 Membrane a base di HEA: Studio delle possibili leghe e della loro compatibilità con idrogeno, sviluppo di target e substrati

Semestre n. 4 – Periodo attività: 01/07/2020 – 30/04/2021

ABSTRACT ATTIVITA' SEMESTRALE:

La messa a punto di tecnologie sostenibili per l'estrazione di H₂ puro da miscele di gas può essere considerata una tecnologia abilitante nell'ambito della produzione di idrogeno come vettore energetico da sorgenti di energia rinnovabili, in blending con vettori tradizionali o come reagente per la produzione di altri combustibili. Lo studio proposto nel progetto prevede la messa a punto di membrane planari composite o metalliche dense, chimicamente selettive all'idrogeno, che soddisfino i criteri funzionali delle membrane a base di Pd, ma siano ad esso alternative e più sostenibili mantenendo la stessa robustezza chimica e meccanica.

Recenti studi mostrano come alternativa alle membrane commerciali a base di palladio e sue leghe delle membrane asimmetriche a base di supporto ceramico poroso e film denso a base di metalli che mostrino una buona solubilità di idrogeno quali ad esempio leghe di vanadio. Tuttavia la resistenza a lungo termine di tali leghe è ancora in fase di studio.

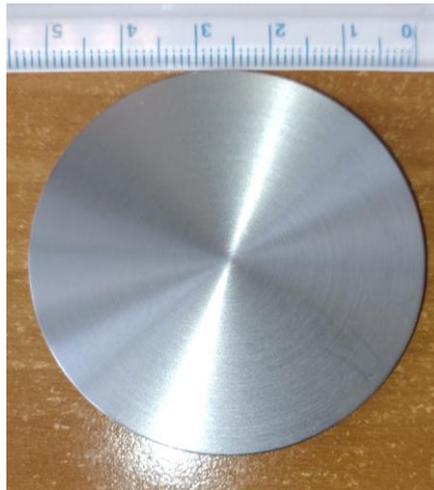
Una nuova scelta in questa direzione è costituita da leghe ad alta entropia, dato che molte di queste leghe mostrano strutture cristalline compatibili con una buona permeabilità all'idrogeno, anche se ad oggi non ci sono ancora studi a riguardo. È di interesse, quindi, in questo progetto investigare delle possibili composizioni idonee per una buona solubilità per la permeazione che non infici le proprietà meccaniche della lega.

ATTIVITA' SVOLTE	
AFFIDATARIO / COBENEFICIARIO	SINTESI DELLE ATTIVITÀ DI RICERCA SVOLTE, RISULTATI CONSEGUITI E RICADUTE SUL SETTORE PRODUTTIVO
CNR ICMATE	Gli obiettivi previsti per questa linea di attività sono i seguenti: <ul style="list-style-type: none">Definizione dei componenti delle HEA più idonee per l'impiego come membrane per la separazione selettiva dell'idrogeno sulla base della letteratura, dei diagrammi di fase e delle proprietà di diffusione/assorbimento di idrogeno dei vari elementi o

leghe componenti.

- Realizzazione di substrati ceramici porosi per la successiva deposizione di film metallici.
- Messa a punto del processo di deposizione PVD: individuazione e realizzazione dei diversi target multicomponente da impiegarsi per il processo di deposizione.

In questa seconda fase dell'attività sono stati procurati i target identificati nella primo semestre sulla base degli studi di letteratura e sono iniziati i primi test di deposizione nella linea di attività 2.8.



Esempio di target di vanadio per la co-deposizione mediante HiPIMS.

Parallelamente a questa attività si è proceduto con lo sviluppo dei substrati porosi. Le principali caratteristiche di un supporto poroso idoneo ad essere utilizzato in membrane sono le seguenti:

- Interconnessione dei pori;
- Alta porosità per un flusso di gas veloce e senza resistenza (> 35%);
- Porosità di superficie ridotta per depositare un film metallico senza difetti ma sufficiente a permettere il libero passaggio di gas;
- Stabilità termica e meccanica in condizioni operative.

Riuscire a trovare un compromesso tra tutte queste necessità ha richiesto uno studio dedicato, nel quale si sono analizzati porizzanti diversi e varie miscele allumina/porizzante. I substrati porosi sono stati ottimizzati, sulla base delle passate esperienze, utilizzando come porizzante PMMA (polimetil metacrilato) avente forma sferica e dimensione media di 1,5 μm .

Per ottenere il supporto poroso finale, sono stati eseguiti i seguenti passaggi:

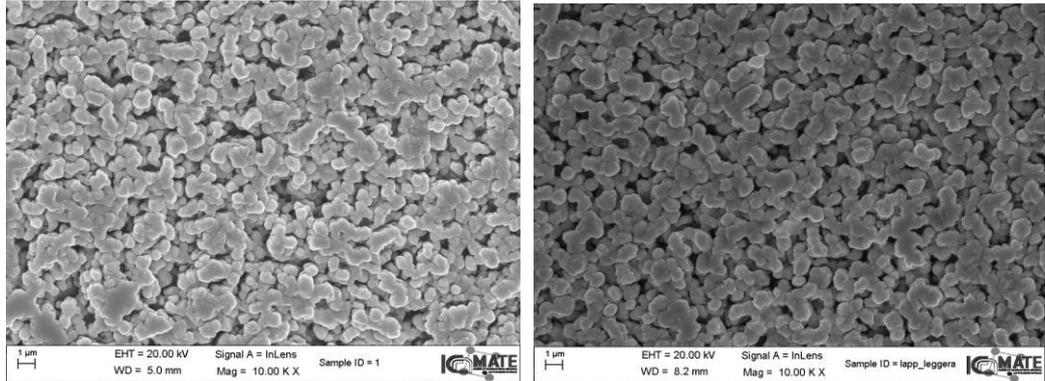
- miscelazione dei precursori;
- raffinazione delle polveri;
- pressatura e sinterizzazione;
- finitura superficiale.

Il report di Deliverable finale dell'attività riporterà le specifiche di questi passaggi.

La problematica principale emersa durante queste attività è risultata la finitura

superficiale, dato che anche minimi difetti superficiali del substrato provocano evidenti difetti nel film con porosità o cavità evidenti. Sono stati quindi testati numerosi processi di finitura superficiale sia manuali che automatici per arrivare ad ottenere membrane perfettamente planari e prive di difettosità.

Dopo ottimizzazione sono stati ottenuti dei substrati di allumina con porosità fine ed omogenea, con porosità di circa 40% che garantisce un buon passaggio del gas con cadute di pressioni trascurabili ed al contempo con una porosità superficiale sufficientemente fine (pori attorno a 500-600 nm) da permettere la deposizione di un film metallico denso.



Micrografia SEM della superficie e della sezione di substrati porosi di allumina prodotti.

Le analisi di permeabilità di azoto e idrogeno attraverso questi substrati porosi hanno dimostrato una buona permeabilità con una caduta di pressione trascurabile. I substrati ottenuti sono di dimensioni 2 cm di diametro e spessori tra 0.6 e 1 mm. Una volta messa a punto la preparativa, sono state preparati diverse decine di substrati per le successive prove di deposizione nella linea 2.8.

La descrizione dei processi eseguiti e dei risultati ottenuti sarà oggetto di un report tecnico finale di attività.

PIANO TRIENNALE DI REALIZZAZIONE 2019-21 - RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO NAZIONALE
Progetti di ricerca di cui all'art. 10 comma 2, lettera a) del decreto 26 gennaio 2000

AFFIDATARIO CNR

Tema - Titolo del progetto: 1.3 Materiali di frontiera per usi energetici

Durata: 36

LA 2.8 Membrane a base di HEA: Messa a punto del processo di deposizione delle leghe, sviluppo di membrane denso/poroso e loro caratterizzazione

Semestre n. 4 – Periodo attività: 01/07/2020 – 30/04/2021

ABSTRACT ATTIVITA' SEMESTRALE:

La messa a punto di tecnologie sostenibili per l'estrazione di H₂ puro da miscele di gas può essere considerata una tecnologia abilitante nell'ambito della produzione di idrogeno come vettore energetico da sorgenti di energia rinnovabili, in blending con vettori tradizionali o come reagente per la produzione di altri combustibili. Lo studio proposto nel progetto prevede la messa a punto di membrane planari composite o metalliche dense, chimicamente selettive all'idrogeno, che soddisfino i criteri funzionali delle membrane a base di Pd, ma siano ad esso alternative e più sostenibili mantenendo la stessa robustezza chimica e meccanica.

Recenti studi mostrano come alternativa alle membrane commerciali a base di palladio e sue leghe delle membrane asimmetriche a base di supporto ceramico poroso e film denso a base di metalli che mostrino una buona solubilità di idrogeno quali ad esempio leghe di vanadio. Tuttavia la resistenza a lungo termine di tali leghe è ancora in fase di studio.

Una nuova scelta in questa direzione è costituita da leghe ad alta entropia, dato che molte di queste leghe mostrano strutture cristalline compatibili con una buona permeabilità all'idrogeno, anche se ad oggi non ci sono ancora studi a riguardo. È di interesse, quindi, in questo progetto investigare delle possibili composizioni idonee per una buona solubilità per la permeazione che non infici le proprietà meccaniche della lega.

ATTIVITA' SVOLTE	
AFFIDATARIO / COBENEFICIARIO	SINTESI DELLE ATTIVITÀ DI RICERCA SVOLTE, RISULTATI CONSEGUITI E RICADUTE SUL SETTORE PRODUTTIVO
CNR ICMATE	Obiettivo di questa linea di attività è la messa a punto del processo di deposizione di leghe ad alta entropia mediante tecniche PVD (DC magnetron sputtering e HiPIMS, High Power Impulse Magnetron Sputtering). In particolare gli obiettivi sono:

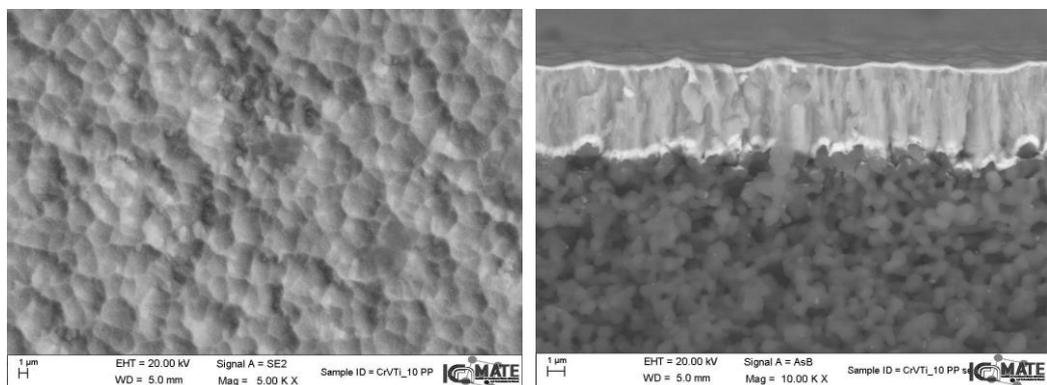
- Test di diversi target multicomponente e approfondita messa a punto delle alimentazioni dei vari target (potenza, frequenza e durata dell'impulso) in co-deposizione e di tutti i parametri di deposizione (temperatura del substrato, pressione, potenziale di bias, ecc.) per ottenere film a composizione omogenea, con la composizione desiderata, densi, aventi una buona adesione.
- Nel caso di leghe con componenti facilmente ossidabili, messa a punto della deposizione di un multistrato con due film sottili di palladio a protezione dello strato di lega HEA per evitarne l'ossidazione.
- Infine, caratterizzazione estesa dal punto di vista chimico, morfologico e strutturale delle membrane ottenute.

In questo secondo semestre è proseguita l'attività di messa a punto del processo di deposizione di una lega a 3 componenti, CrVTi e di multilayer Pd/CrVTi/Pd.

In particolare sono state testate diverse variabili:

- Composizione: sono state testate 2 composizioni della lega per ottenere due strutture cristalline diverse che potenzialmente potrebbero avere diverse permeabilità, in particolare è stato messo a punto il processo sia per avere la composizione CrVTi (1:1:1) sia per avere la composizione Cr₃VTi.
- Alimentazione: inizialmente un target è stato alimentato con DC e l'altro con HiPIMS, mentre successivamente sono stati alimentati entrambi con HiPIMS per ottenere film compatti
- Pressione di deposizione e bias: nell'ottica di migliorare la densità del film sono state testate diverse pressioni di gas tra 0.3×10^{-2} e 0.6×10^{-2} mbar e diversi potenziali applicati al substrato (100 o 125V).
- Temperatura di deposizione: per valutare la cristallinità dei campioni in funzione delle condizioni di deposizione sono state testate diverse temperature del substrato durante la deposizione da temperatura ambiente a 350°C.

Dopo ottimizzazione di tutti questi parametri sono stati ottenuti dei multilayer Pd/CrVTi/Pd o Pd/Cr₃VTi/Pd densi depositando a 350°C, 0.6×10^{-2} mbar, con 125V di bias e per 4 ore, ottenendo multilayer di spessore totale attorno a 4 μ m.



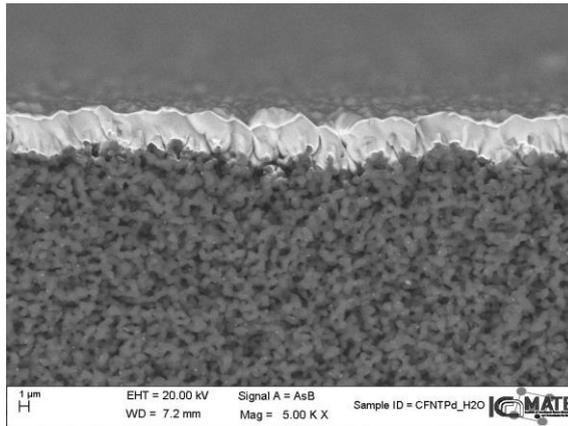
Micrografie di superficie e sezione di un multilayer Pd/CrVTi/Pd/allumina in cui il film di CrVTi ha spessore di 4 μ m

Tali membrane così ottenute sono state quindi testate nell'ambito della linea 2.9.

Successivamente è iniziata la messa a punto di un processo di deposizione di due leghe a 4 e 5 elementi, una di CrFeNiTi e una di CrFeNiTiPd.

Per fare queste leghe sono stati utilizzati un target di CrFeNi (1:1:1 in composizione), uno di Ti e uno di Pd.

In questo caso si è partiti dai parametri ottimizzati per CrVTi e sono state messe a punto le potenze sui vari target per ottenere le composizioni desiderate. Inoltre sono state sia preparate membrane con i film di palladio sopra e sotto che senza. Nel caso di queste leghe anche minimi difetti sulla superficie dei substrati provocavano importanti pori nei film, per cui sono stati testati diversi processi di lappatura del substrato e anche la deposizione a temperature più basse (150°C) per ottenere film privi di difetti.



Un esempio di multilayer Pd/CrFeNiTiPd/Pd

Anche per questi film si è proceduto con la caratterizzazione funzionale nella linea di attività 2.9.

AFFIDATARIO CNR

Tema - Titolo del progetto: 1.3 Materiali di frontiera per usi energetici

LA 2.9. Studio delle caratteristiche e del comportamento di permeabilità all'idrogeno delle membrane metalliche a base di HEA

Semestre n. 4 – Periodo attività: 01/07/2020 – 30/04/2021

ABSTRACT ATTIVITA' SEMESTRALE:

La messa a punto di tecnologie sostenibili per l'estrazione di H₂ puro da miscele di gas può essere considerata una tecnologia abilitante nell'ambito della produzione di idrogeno come vettore energetico da sorgenti di energia rinnovabili, in blending con vettori tradizionali o come reagente per la produzione di altri combustibili. Lo studio proposto nel progetto prevede la messa a punto di membrane planari composite o metalliche dense, chimicamente selettive all'idrogeno, che soddisfino i criteri funzionali delle membrane a base di Pd, ma siano ad esso alternative e più sostenibili mantenendo la stessa robustezza chimica e meccanica.

Recenti studi mostrano come alternativa alle membrane commerciali a base di palladio e sue leghe delle membrane asimmetriche a base di supporto ceramico poroso e film denso a base di metalli che mostrino una buona solubilità di idrogeno quali ad esempio leghe di vanadio. Tuttavia la resistenza a lungo termine di tali leghe è ancora in fase di studio.

Una nuova scelta in questa direzione è costituita da leghe ad alta entropia, dato che molte di queste leghe mostrano strutture cristalline compatibili con una buona permeabilità all'idrogeno, anche se ad oggi non ci sono ancora studi a riguardo. È di interesse, quindi, in questo progetto investigare delle possibili composizioni idonee per una buona solubilità per la permeazione che non infici le proprietà meccaniche della lega.

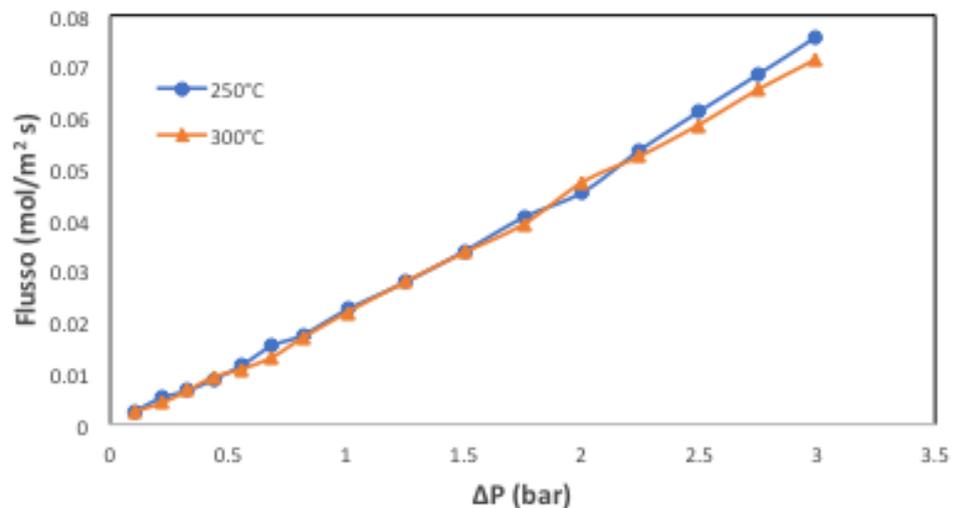
ATTIVITA' SVOLTE	
AFFIDATARIO / COBENEFICIARIO	SINTESI DELLE ATTIVITÀ DI RICERCA SVOLTE, RISULTATI CONSEGUITI E RICADUTE SUL SETTORE PRODUTTIVO
CNR ICMATE	Obiettivi di questa attività sono: <ul style="list-style-type: none">- la misura della permeabilità all'idrogeno delle membrane prodotte nella linea di attività 2.8. Tali misure dovranno essere svolte a temperature variabili tra temperatura ambiente e 450°C e a differenze di pressione fino a 3 bar.

- Valutazione della stabilità nel tempo e all'infrangimento al variare della temperatura e della pressione di tali membrane.
- Valutazione della resistenza alla presenza di contaminanti come CO₂.
- Caratterizzazione chimica, strutturale e morfologica delle membrane dopo test di permeabilità e test di durata.

In questo secondo semestre sono state testate le prime membrane realizzate e sono state poi caratterizzate le membrane dopo testing.

Inizialmente è stata verificata la permeabilità del substrato di allumina, che garantisce flussi di idrogeno e azoto tali per cui l'effetto del substrato sulla differenza di pressione ai due lati della membrana è trascurabile.

Successivamente sono state testate le prime membrane a base di Pd/CrVTi/Pd/allumina. I test sono stati fatti a varie temperature, a partire da 450°C e a scendere fino a 120°C. Ogni test ad una certa temperatura prevede prima l'analisi del flusso di azoto a varie differenze di pressione tra lato di alimentazione e lato permeato (tra 0.5 e 3 bar di differenza di pressione tra i due lati), per valutare se la membrana è densa e priva di difetti e determinarne la selettività (definita come rapporto tra permeabilità di idrogeno e permeabilità di azoto). Successivamente viene introdotto idrogeno e ad ogni temperatura viene misurato il flusso di idrogeno a 20 valori di differenza di pressione tra 0.1 e 3 bar di differenza di pressione, per determinarne la curva di flusso in funzione della differenza di pressione, da cui si può ricavare permeanza e permeabilità.



Esempio di curva di flusso di idrogeno in funzione della differenza di pressione tra i due lati di una membrana Pd/CrVTi/Pd/allumina

Queste misure sono state fatte per diverse membrane. Nel caso della composizione Pd/Cr3VTi/Pd/allumina, si è visto che questa composizione probabilmente assorbe troppo idrogeno portando ad infrangimento della membrana e rottura a 400°C già a

	<p>bassi valori di differenza di pressione.</p> <p>La membrana Pd/CrVTi/Pd/allumina invece ha mostrato una buona resistenza ad infragilimento, essendo stabile a varie misure a 450°C e 400°C e a temperature inferiori, fino a 120°C, temperatura a cui ha subito infragilimento. I flussi di idrogeno sono risultati attorno $0.07 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ma la membrana ha mostrato una bassa selettività, che si abbassa nel tempo di utilizzo.</p> <p>Sono state poi testate diverse membrane a base di Pd/CrFeNiTi/Pd/allumina o CrFeNiTi/allumina, ma nel caso di questa lega sono stati osservati valori di flusso di azoto molto alti, dovuti a difetti nel film creatisi durante la deposizione e la cui origine ad oggi ancora non è stata chiarita ed è sotto indagine. Sono in corso delle prove di deposizione variando il potenziale di bias sul substrato per vedere se si riescono a ridurre tali difettosità.</p>

PIANO TRIENNALE DI REALIZZAZIONE 2019-21 - RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO NAZIONALE
Progetti di ricerca di cui all'art. 10 comma 2, lettera a) del decreto 26 gennaio 2000

AFFIDATARIO CNR

Tema - Titolo del progetto: 1.3 Materiali di frontiera per usi energetici

L.A. 2.10 Life Cycle Assessment: studi per la valutazione dei carichi ambientali associati alle membrane metalliche.

Semestre n. 4 – Periodo attività: 01/07/2020 – 30/04/2021

ABSTRACT ATTIVITA' SEMESTRALE:

La linea di ricerca si prefigge di sviluppare un processo di valutazione con il metodo Life Cycle Assessment (LCA) dei carichi ambientali del processo di deposizione fisica da vapore di membrane per la separazione di idrogeno, mediante l'identificazione e la quantificazione dell'energia, dei materiali usati e dei rifiuti prodotti per valutare il potenziale impatto su diverse categorie ambientali, comunemente riconosciute come discriminanti della sostenibilità di un processo.

L'analisi del ciclo di vita (LCA, Life Cycle Assessment) è un metodo di analisi strutturato e standardizzato a livello internazionale (norme ISO 14040:2006 e ISO 14044:2018), che permette di quantificare i potenziali impatti sull'ambiente e sulla salute umana associati a un prodotto o un processo, a partire dal rispettivo consumo di risorse e dalle sue emissioni.

Nella sua concezione tradizionale, considera l'intero ciclo di vita del sistema oggetto di analisi a partire dall'acquisizione delle materie prime sino alla gestione al termine della vita utile analizzando le fasi di fabbricazione, distribuzione, utilizzo e trattamento del prodotto alla fine vita (approccio definito "cradle-to-grave", ovvero dalla culla alla tomba).

Più recentemente, soprattutto in ambito di ricerca, si utilizza un approccio definito "cradle-to-gate", che prende in considerazione solo una parte dell'intero ciclo di vita del prodotto. In fase di ricerca di laboratorio, infatti, grande approfondimento viene dato alla fase di fabbricazione del prodotto e dell'impatto che le materie prime utilizzate per produrre il prodotto stesso generano, mentre, per mancanza di dati su prodotti che spesso sono solo dei prototipi e dei quali non si possono avere i dati effettivi sul loro impiego, la fase di utilizzo e di fine vita vengono escluse dai confini del sistema.

Il primo passaggio fondamentale per un'analisi LCA è la definizione dell'obiettivo e l'ambito dell'indagine; in questa fase si definiscono anche i confini del sistema, cioè cosa viene considerato, o meno, dalla valutazione di impatto. Una seconda fase dell'analisi LCA prevede la costruzione dell'inventario (LCI Life Cycle Inventory) seguita dall'analisi dell'inventario (LCIA Life Cycle Inventory Analysis): in questa fase vengono catalogati i flussi di materiale ed energia dei diversi passaggi del procedimento in esame e riportati alle unità di misura standard.

La terza fase dell'analisi prevede la valutazione dell'impatto ambientale: tale stima serve per identificare e quantificare i potenziali effetti ambientali dei sistemi analizzati. L'analisi fornisce informazioni essenziali, soprattutto in ambito di ricerca, per poter attuare eventuali modifiche al sistema al fine di ridurre gli impatti ambientali complessivi. A questo punto, i risultati dei bilanci di massa ed energia e la valutazione del rischio vengono analizzati e considerati in relazione all'obiettivo inizialmente individuato.

ATTIVITA' SVOLTE	
AFFIDATARIO / COBENEFICIARIO	SINTESI DELLE ATTIVITÀ DI RICERCA SVOLTE, RISULTATI CONSEGUITI E RICADUTE SUL SETTORE PRODUTTIVO
CNR ICMATE	<p>Obiettivo dell'attività è l'individuazione delle condizioni al contorno del sistema e l'inizio della costruzione e analisi di inventario del processo deposizione fisica da vapore (physical vapor deposition, PVD) magnetron sputtering di film sottili metallici selettivi all'idrogeno eseguito presso i laboratori ICMATE-CNR di Padova.</p> <p>In questo secondo semestre ci si è incentrati sullo studio della struttura e dei meccanismi del processo, che concorrono ad ottenere la deposizione di un film sottile, che permetteranno in seguito di arrivare all'identificazione dell'unità funzionale, di eseguire l'analisi d'inventario e l'analisi del ciclo di vita. Per un lavoro di laboratorio, dove si parla di materiali nuovi, prodotti con tecniche innovative, la fase di costruzione dell'inventario è quella più importante e delicata. Spesso, infatti, non si trovano in letteratura LCA dei processi analoghi a quelli in fase di studio, rendendo quindi molto difficoltosa ma di estrema importanza la corretta e completa costruzione dell'inventario. Il lavoro di ricerca dati in questa fase deve essere, infatti, molto approfondito, sia per quanto riguarda il processo specifico di studio, in questo caso la deposizione tramite PVD di membrane metalliche, sia anche la fase di reperimento dati sulle materie prime utilizzate. I database commerciali di cui ci si avvale in LCA spesso non contengono tutti gli elementi chimici che invece vengono impiegati nello studio di nuovi materiali. Deve quindi essere svolta una raccolta dati che coinvolge il processo di estrazione e di lavorazione di tali elementi, il loro trasporto ed il loro stoccaggio. Questa fase è di cruciale importanza per avere poi tutti i dati su cui costruire una corretta valutazione dell'impatto ambientale.</p> <p>In questa valutazione di impatto ambientale, è stata anche considerata la procedura di produzione del substrato in Al₂O₃ porosa sul quale verranno depositate le membrane metalliche per la separazione di H₂. In particolare, è stato eseguito il confronto del carico ambientale di due differenti metodologie di sintesi del substrato, basate sull'utilizzo di solventi organici o di acqua e sull'analisi dell'impatto ambientale delle varie fasi della loro produzione (macinazione, pressatura, sinterizzazione e lappatura). L'analisi dei dati riportati in letteratura, svolta nell'ambito della linea di attività 2.7, ha permesso di individuare alcune composizioni promettenti di membrane metalliche multielemento selettive all'idrogeno. Al fine di eseguire un'indagine preliminare LCA, per valutare l'influenza dei diversi elementi (Ti, Zr, V, Cr, Fe, Ni, Cu, Nb, Ta) sugli impatti ambientali, si stanno proseguendo con l'analisi dei dati d'inventario in funzione delle composizioni testate nelle linee di attività 2.8 e 2.9.</p>

--	--