

AFFIDATARIO 1

Tema 1.3 Materiali di frontiera per usi energetici

Durata: 36 mesi

Anno 2021 - Semestre n. 1 – Periodo attività: 01/01/2021 – 30/06/2021

ABSTRACT ATTIVITA' SEMESTRALE:

Il progetto 1.3 è strutturato in quattro WP: WP1 “Sviluppo di nuovi materiali attivi per lo sviluppo di generatori termoelettrici e piroelettrici” e WP2 “Sviluppo delle tecniche di formatura e interconnessione di microgeneratori termoelettrici e piroelettrici” focalizzati sullo studio di materiali termo e piroelettrici e sulla realizzazione di micro-generatori; i WP3 “Sviluppo dei materiali per Additive Manufacturing, per la produzione di componenti metallici in sostituzione dei prodotti di fonderia” e WP4 “Realizzazioni sperimentali di componenti Additive Manufacturing, a favore delle industrie dei componenti metallici e in particolare per il settore elettrico” incentrati sullo studio di materiali per l'AM e sulla realizzazione di componenti che possono essere utilizzate in processi energetici.

L'attività del Work Package 1 (WP1) ha il primario obiettivo di aumentare la comprensione dei fattori determinanti le performances dei materiali termoelettrici e piroelettrici ed approfondire la sperimentazione sui materiali e processi di potenziale interesse per applicazioni nell'energy harvesting.

Nel WP2 si prevede di realizzare TEG a film sottile inorganico o ibrido con basse potenze (nell'intervallo nW- μ W con differenze di temperature di pochi gradi centigradi), adattabili a fonti energetiche e con buona stabilità nell'intervallo di temperature inferiore ai 200°C. Verranno realizzati prototipi di generatori piroelettrici con componenti piroceramici usando nanopolveri di wurtzite e relativa sintesi per la produzione delle polveri. Sono state effettuate prove

Il WP3 prevede lo studio di nuovi materiali per l'additive manufacturing per un utilizzo nella realizzazione di componenti.

Il WP4 prevede la realizzazione sperimentale di componenti mediante Additive Manufacturing, per applicazione nel settore energetico. All'interno della LA 4.4-5-6 è prevista realizzazione mediante AM di un reattore refrattario per impianti di produzione di energia elettrica da biomasse.

Nel seguito sono descritte, per ogni LA, le attività svolte nel primo semestre 2021.

ATTIVITA' SVOLTE	
AFFIDATARIO / COBENEFICIARIO	SINTESI DELLE ATTIVITÀ DI RICERCA SVOLTE
ENEA	<u>LA 1.3</u> Durante il semestre di attività, sono stati realizzati e caratterizzati film a base di PEDOT:PSS ottenuti per stampa serigrafica di paste partendo da soluzioni organiche commerciali a bassa viscosità. Per avere paste con viscosità compatibile per la stampa serigrafica, sono state messe a punto varie procedure per ridurre il contenuto liquido delle soluzioni di partenza. In particolare, trattando termicamente a temperatura costante a vari tempi si è riusciti ad ottenere paste serigrafiche con viscosità adeguata. Per ottimizzare i film di PEDOT:PSS sono stati variati i parametri di stampa con lo scopo di ottenere film con spessore uniforme e bassa rugosità. I film realizzati sono stati caratterizzati mediante misura di spessore, rugosità e morfologia. Inoltre, sono state effettuate misure di resistenza sheet e coefficiente di Seebeck utilizzando un sistema di misura commerciale (LINSEIS) di nuova acquisizione. Inoltre, le attività sperimentali hanno permesso lo sviluppo dei processi di deposizione di film sottili di ossido di zinco drogato alluminio (AZO) depositati tramite <i>magnetron sputtering</i> con due target ad elevata purezza: ZnO (99.995% puro) in RF ed Al (99.995% puro) in DC pulsato. Parallelamente sono stati realizzati nano compositi ibridi a base di PANI addizionati con CNT/CNF. Sui campioni ottenuti è stato avviato lo studio delle caratteristiche termo-elettriche. Difficoltà si sono riscontrate nella caratterizzazione dei film via TFA, dovuti ai problemi di adesione ed all'impossibilità di effettuare pretrattamenti di funzionalizzazione in presenza dei chip. L'uso del sistema HCS1 ha permesso di rilevare la presenza di una forte asimmetria nel rapporto verticale/orizzontale delle "sheet resistance" che non è stato possibile attribuire con certezza ad un probabile allineamento del filler nel film e/o eventuali problemi relativi ai contatti elettrici. Tale problematica necessita di essere indagata in maniera più approfondita. Nello stesso periodo è stata completata l'installazione del sistema di controllo dei contaminanti locali nell'impianto di deposizione a film sottile dei laboratori presso CR-Brindisi. I test di monitoraggio della composizione del gas residuo presenti in camera di deposizione sono stati effettuati in funzione del tempo di pompaggio ed hanno dimostrato l'eliminazione di gran parte del vapore acqueo che è elemento fondamentale per la realizzazione di film sottili ad elevato grado di purezza. <u>LA 1.6</u> Nel corso del primo semestre dell'ultimo anno di progetto, sono state eseguite prove sperimentali finalizzate alla sintesi di nanopolveri di ossido di zinco, sviluppo di un processo di formatura e sinterizzazione di provini ceramici a base di un materiale quale l'ossido di zinco (ZnO), la cui struttura wurtzite gli conferisce proprietà piroelettriche, ed ottimizzazione della formulazione degli inchiostri a base di PVDF preparati durante la precedente annualità. In riferimento allo sviluppo del processo di sintesi di nanopolveri è stato utilizzato un metodo di sintesi di chimica acquosa a bassa temperatura, noto per essere una tecnica ad alte prestazioni per le nanostrutture ZnO. È stata studiata l'influenza di diversi parametri, in particolare il tipo di precursore Zn e gli agenti precipitanti selezionati, nonché la temperatura di reazione, per aumentare la resa di produzione di nanopolvere. Per quanto riguarda la linea di ricerca sui materiali bulk, partendo dai risultati ottenuti nel corso del secondo anno di progetto con il solfuro di zinco (ZnS), si sono utilizzate le stesse tecniche di fabbricazione necessarie per lo ZnS, settando i parametri critici, quali

	pressione di formatura, temperatura e tempi di sinterizzazione per il nuovo materiale (ZnO). È stata inoltre verificata la possibilità di ottenere un materiale con accrescimento grani controllato applicando anche per questo materiale un metodo di sinterizzazione <i>pressureless</i> noto come Two Step Sintering che consente di limitare la temperatura massima di sinterizzazione senza l'utilizzo di processi termici in pressione. La messa a punto dei processi di fabbricazione è stata possibile mediante la determinazione di parametri tecnologici, quali la densità e il ritiro dimensionale, e l'accurata caratterizzazione morfologica e microstrutturale dei materiali mediante microscopia elettronica a scansione. Nell'ambito dello sviluppo di inchiostri a base di PVDF, sono state variate le concentrazioni degli inchiostri per cercare di migliorare il film-forming di strati depositati in successione, in termini di uniformità dello spessore e ridotta rugosità superficiale. Si è inoltre provato ad incrementare la frazione di fasi cristalline elettroattive del PVDF, aumentando il contenuto di nanofiller cristallino (BaTiO₃) rispetto alla precedente annualità. Utilizzando alcuni di questi inchiostri, sono stati preparati dei film mediante bar coating e ne sono state studiate sia le caratteristiche morfologiche che quelle strutturali necessarie ad assicurare eventuali proprietà piroelettriche. <u>LA 1.9</u> Realizzazione della pagina web di diffusione risultati di progetto sulle piattaforme di ENEA https://materiali.sostenibilita.enea.it/projects/materiali-frontiera-usi-energetici
UniSalento	<u>LA 1.12</u> Tra i diversi polimeri di interesse TE, sono stati scelti il poli-fenilene-vinilene (polyphenylene-vinylene, PPV) [3] ed il poli(3,4-etilediossitiotene) (poly(3,4-ethylenedioxythiophene), PEDOT) depositati in forma di film sottili per spin-casting o gocciolamento diretto a partire da soluzioni diluite in cloroformio (per il MEH-PPV) ed acqua (per il PEDOT:PSS); come substrati sono stati utilizzati wafer monocristallini di semiconduttori (Si e GaAs). L'attività è stata diretta ad individuare la soglia di danneggiamento sotto fascio elettronico in relazione alle condizioni di osservazione (energia degli elettroni primari, corrente ed apertura del fascio, distanza di lavoro, ecc.). Ai fini di determinare la soglia di danneggiamento da fascio elettronico di MEH-PPV e PEDOT:PSS in funzione della dose irradiata, la corrente del fascio primario del microscopio è stata preliminarmente misurata mediante una coppa di Faraday posizionata al posto del campione. Al fine di evitare fenomeni di caricamento del film, l'irraggiamento del materiale è avvenuto in condizioni VP utilizzando una pressione di N₂ puro nella camera del SEM. si è dunque, determinata una prima dose-soglia al di sopra della quale il volume del polimero risulta ridursi (per evaporazione termica o pirolisi da fascio elettronico): per elettroni primari di 10 keV, questa dose è stata stimata dell'ordine di 20-30 C/cm². Al di sotto di tale dose i film risultano comunque modificare lentamente la loro resa di elettroni SE durante le osservazioni FE-SEM, ma soprattutto mostrano una riduzione esponenziale della intensità di luminescenza, indicativa di un rapido danneggiamento micro-strutturale, nonché delle loro proprietà elettroniche/optiche da parte del fascio elettronico. È stata dunque, determinata una seconda dose-soglia caratteristica, che per il MEH-PPV risulta essere dell'ordine di 15-20 mC/cm², al di sotto della quale è possibile ridurre in modo sostanziale questi fenomeni, permettendo lo studio dell'emissione radiativa del polimero mediante misure di CL. L'efficacia delle condizioni di lavoro così individuate è stata dimostrata attraverso lo studio degli spettri di CL ottenuti per i film di MEH-PPV; gli spettri ottenuti sono infatti, molto simili a quelli di PL ampiamente riportati in letteratura ed hanno consentito una prima valutazione della qualità ottica del materiale mediante la CL. Allo stesso tempo le mappe (pancromatiche e monocromatiche) dell'intensità di CL ottenute per i film

	mostrano le potenzialità della metodica in termini di correlazione alla scala micro-metrica tra emissione radiativa del polimero e proprietà morfologico-strutturali. I risultati ottenuti evidenziano le potenzialità dei metodi di microscopia elettronica per la caratterizzazione dei film polimeri semiconduttori a varie scale di lunghezza (micrometrica e – possibilmente – sub-micrometrica), non accessibili alle metodiche più tradizionali normalmente utilizzate per tali materiali.
ENEA	<u>LA 2.3</u> Le attività del quinto semestre hanno riguardato la realizzazione di dispositivi termoelettrici del tipo PEDOT:PSS e Argento mediante stampa serigrafica sia della soluzione organica di PEDOT:PSS studiata nell'ambito dell'attività parallela sui materiali e sia dei contatti di argento. I parametri di stampa sono stati ricavati dallo studio effettuato nell'ambito delle attività dei materiali. Sono stati realizzati dispositivi con vari spessori di PEDOT:PSS ottenuti effettuando più stampe sovrapposte. I dispositivi realizzati sono stati caratterizzati elettricamente mediante il sistema da vuoto progettato e realizzato nell'annualità precedente e i risultati ottenuti sono stati riportati e confrontati in funzione dello spessore del materiale organico. I dispositivi con quattro stampe sovrapposte di materiale organico sono risultati essere i migliori in termini di geometria e prestazioni elettriche. Presso il CR-ENEA di Brindisi durante questa annualità sono stati realizzati due dispositivi proof-of-concept TEG candidabili, in prospettiva, per uno scale-up di tipo commerciale. In particolare, in questo primo semestre, dopo alcune ulteriori prove di tenuta meccanica di sistemi multistrato verticali compatti realizzati per piegatura, alcune simulazioni realizzate con apposite routine di calcolo hanno evidenziato che rapporti nello spessore di film di Ni ed Ag del valore di 4/1 consentono produzioni energetiche ottimizzate. Per la deposizione via sputtering dei materiali attivi sono state realizzate due maschere metalliche in alluminio. Per il primo dispositivo sono stati depositati 250 nm di Ag e di 1 µm di Ni su kapton delle dimensioni di 10 cm x 10 cm circa e di spessore 0.075 mm. Uno strato di 0.075 mm di PDMS è stato depositato infine sui materiali attivi con tecnica Dr. Blade. La piegatura origami ha infine permesso di ottenere una singola struttura verticale compatta di altezza 2 cm, larghezza 1 cm e spessore 0.5 cm per 14 termocoppie Ag-Ni in serie. Il dispositivo è stato sigillato esternamente mediante kapton adesivo. I contatti elettrici verso l'esterno sono stati realizzati tramite conduttore a nastro adesivo di rame. Nell'ambito del semestre è stato inoltre avviato l'allestimento di un sistema di caratterizzazione IV, funzionante sia a flusso termico che a salto termico costante, costituito da: un piatto di alluminio con serpentina riscaldante (cartridge heater) alimentato in DC; un sistema di controllo della potenza termica fornita basato su regolatore/misuratore della potenza elettrica (GPM-8212 - GW Insteak); opportuni dissipatori sul lato freddo; una scheda "DAQ" (data acquisition unit) per l'acquisizione delle temperature in vari punti critici. Un carico elettronico (alimentatore a 4 quadranti) mediante misure a 4 punte permette la misura delle caratteristiche I-V. <u>LA 2.6</u> Nel primo semestre è stato installato un forno tubolare che può lavorare con diversi gas di processo e dotato di un sistema di regolazione e controllo della temperatura avanzato, basato su più termocoppie di controllo. Sulla base delle informazioni sperimentali ricavate nell'ambito del WP, sono stati realizzati campioni piroelettrici con la polvere commerciale di ZnO di due diverse dimensioni, per agevolare la realizzazione del dispositivo generatore. I campioni da installare nel prototipo di generatore piroelettrico sono stati sinterizzati nel nuovo forno tubolare, per favorire un miglior controllo del processo termico a due step e quindi ottenere una microstruttura

	altamente riproducibile, che incrementa l'affidabilità del processo di fabbricazione dei componenti piroelettrici. Sono stati realizzati generatori piroelettrici utilizzando campioni ceramici di ZnO ottenuti dalla polvere commerciale e sono state verificate le funzionalità piroelettriche dei dimostratori a base wurtzite. E' stata utilizzata la strumentazione ottimale con convezione forzata per la misura dei dispositivi piroelettrici. Sono stati misurati i coefficienti piroelettrici, la corrente piroelettrica, i cicli termici per temperature fino a 150°C. Presso il C.R. Portici, sono state eseguite prove di laboratorio finalizzate all'ottimizzazione del processo di preparazione dei dispositivi stampati con tecnica rotocalco per cercare di incrementarne le prestazioni. In particolare, sfruttando anche i risultati ottenuti nel WP1 (LA 1.6), si è intervenuti sul profilo di concentrazione dell'inchiostro di PVDF durante la stampa multistrato, sovrapponendo fino a cinque strati aventi concentrazione decrescente all'aumentare del numero di strati sovrapposti. I multistrato così preparati hanno mostrato caratteristiche morfologiche migliorate rispetto alla precedente annualità (minor rugosità e ridotta variazione di spessore) ed un'elevata frazione di fasi polari. <u>LA 2.9</u> Realizzazione della pagina web di diffusione risultati di progetto sulle piattaforme di ENEA https://materiali.sostenibilita.enea.it/projects/materiali-frontiera-usi-energetici
INSTM	<u>LA 2.12</u> Nel corso del quinto semestre si è proceduto all'utilizzo dei modelli sviluppati nei primi quattro semestri per prevedere e validare sperimentalmente le condizioni di ottimali di crescita e di trattamento post-deposizione di sistemi nanostrutturati inorganici e di nanocompositi ibridi (Task 2.1). Relativamente ai nanocompositi ibridi organico-inorganico è stato sperimentalmente validato il ruolo giocato dal proton scavenger sulle proprietà di trasporto di carica e di energia. Sono stati realizzati film spessi di PEDOT impiegando differenti scavenger (ferro tosilato, imidazolo, piridina e loro miscele). Si è verificato come, in accordo con i risultati delle modellazioni numeriche riportate nei precedenti semestri, i valori più elevati di power factor siano ottenibili in materiali caratterizzati dalle più elevate polidispersità (varianza della lunghezza di catena). Specificamente, sono stati ottenuti valori massimi di power factor pari a 44 $\mu\text{W}/\text{mK}^2$ in film di PEDOT: FeTos3: Imidazolo in cui gli scavenger erano stati introdotti in rapporto stechiometrico rispetto al monomero (1:2.55:2.00). Per raffronto, il PEDOT:ToS presenta un power factor di 14 $\mu\text{W}/\text{mK}^2$. Un miglioramento di un fattore tre del power factor, conseguente alla disponibilità di ponti polimerici congiungenti regioni paracristalline del materiale, rappresenta un risultato più che incoraggiante in vista dell'obiettivo finale dell'attività progettuale. Per quanto attiene i sistemi nanostrutturati inorganici, sulla scorta dell'attività di modellazione dei processi di precipitazione di boro ai bordi grano in silicio nanocristallino è stata condotta un'analisi comparativa della evoluzione del power factor in funzione dei trattamenti termici post-deposizione (intesi a promuovere la precipitazione della seconda fase SiB_x) e della concentrazione di idrogeno nel film (determinata con misure di spettroscopia infrarossa in riflessione). E' stata verificata l'attesa correlazione tra i due indicatori, con un incremento del power factor al diminuire della concentrazione di idrogeno. E' stata quindi attivata una doppia attività di sperimentazione, da un lato indirizzata a verificare l'impatto della deidrogenazione sul power factor in film cresciuti via CVD a partire da silano; e dall'altro a crescere film di silicio con tecniche di co-sputtering quindi in assenza di idrogeno.

UNINA	<u>LA2.15</u> Nel primo semestre del III anno del progetto lo studio avviato nel II anno è stato sviluppato verso la integrazione delle blend PEDOT/eumelanina ottenute per polimerizzazione in fase solida del 5,6-diidrossindolo (DHI) e del suo 2-carbossis derivato (DHICA) con melanina preformata e solubilizzata. Questo sviluppo si è basato sulla emergente evidenza in letteratura del ruolo giocato da dopanti con orbitale ad elettroni spaiati nel migliorare le proprietà dei materiali termoelettrici.
ENEA	<u>LA 3.3</u> Le attività di ricerca del primo semestre della seconda annualità per lo sviluppo di nuove materie prime per l'AM da materie prime composite metallo/polimero e paste ceramiche hanno raggiunto i seguenti risultati. <i>Preparazione di un composito metallo/legante per AM mediante estrusione (ENEA-CASACCIA)</i> Durante il presente semestre è stato preparato un composito metallo/legante a base di acciaio 17-4PH e matrice polipropilenica mediante un processo non proprietario di estrusione. Allo scopo è stata definita e implementata la configurazione del setup sperimentale della linea di estrusione da banco utilizzata per lo sviluppo del materiale. In particolare, sono state eseguite prove preliminari per la definizione dei parametri di processo e la taratura dei sistemi dosatori. Il composito contenente il 50% in volume di carica metallica è stato ottenuto in forma di filamento e in quantità sufficienti alle successive caratterizzazioni per il confronto delle proprietà con analogo materiale di riferimento. <i>Produzione della pasta ceramica di Tialite per LDM (ENEA-FAENZA)</i> Prima di procedere alla produzione della pasta ceramica di tialite stampabile con tecnologia LDM, da fornire per la realizzazione del dimostratore ceramico alla LA4.6, è stata testata una ulteriore formulazione della pasta sulla base di quella ottimizzata al secondo anno. In particolare è stata testata una ulteriore polvere ceramica, precursore della tialite, che ha dato luogo ad un comportamento reologico più promettente in termini di stampabilità ed edificabilità. E' stata effettuata la caratterizzazione della nuova polvere ceramica (Zircomet) ed è stata avviata la caratterizzazione reologica della pasta ottenuta. Sono stati stampati in verde provini di dimensioni ridotte (20x15x10mm) e quindi fornite in LA4.6 per la determinazione preliminare dei ritiri del materiale a seguito della sinterizzazione e per effettuare le prime valutazioni sul materiale, al fine di individuare la pasta ceramica stampabile più promettente per la realizzazione del dimostratore ceramico. <u>LA 3.6</u> Nei primi 6 mesi del 2021 sono state completate le attività LA 3.5; è stata ultimata la costruzione e l'installazione dell'upgrading dell'impianto plasma prototipo. Sono stati eseguiti i primi test funzionali con l'impianto nella nuova configurazione con la polvere di acciaio acquistata. L'emergenza COVID 19 ancora in corso ha limitato fortemente l'accesso alle attività sperimentali, soprattutto nei lunghi periodi in cui la Regione Campania, dove l'impianto è collocato, era zona Rossa o Arancione. Per quanto riguarda l'attività LA3.6 sono state eseguite le caratterizzazioni di alcuni filamenti ad alto contenuto di metallo disponibili in commercio. Sono stati setacciati i materiali in ingresso ed in uscita all'impianto, utilizzando la setacciatrice acquistata al fine di migliorare la qualità delle polveri alimentate. Sui prodotti in uscita è in corso la raffinazione dei prodotti per setacciatura delle polveri processate. Con le apparecchiature e gli accessori acquistati (muffola a camera statica e fornace HT, elementi riscaldanti per pressa) sono iniziati i test di sintering dei materiali in forma di pastiglie, impiegando la pressa facce riscaldate e i forni acquistati, su allumina e sull'acciaio. Sono in fase di esecuzione i test

di sferoidizzazione delle polveri di acciaio SS316L acquistate. I primi prodotti sono stati caratterizzati mediante analisi SEM EDX ed XRD. L'acquisizione del hall flowmeter, spostata sulla LA 3.6 è in fase di finalizzazione.

Le attività sperimentali sono state inoltre incentrate sulla caratterizzazione della nuova lega ferritica progettata e prodotta nella precedente annualità. La lega è stata progettata per resistere alla corrosione in ambiente corrosivo alcalino per un utilizzo nella realizzazione di componenti per macchine ad assorbimento con ciclo acqua-ammoniaca. Tra i parametri di progettazione della lega è stata infatti considerata anche la conducibilità termica per la realizzazione di scambiatori di calore. Queste macchine possono essere utilizzate in impianti per il condizionamento degli ambienti che utilizzano il calore generato ad esempio in un impianto solare termico.

LA 3.9

Sono state pertanto completate delle attività già avviate nella linea precedente. In particolare, si sono eseguite le prove meccaniche di trazione a temperatura di 400 °C e i risultati sono stati messi in relazione con le osservazioni al microscopio ottico delle zone di frattura. Sono stati individuati i dimostratori in polimero e metallo su cui eseguire indagini microstrutturali e tomografiche.

E' stata studiata la configurazione sperimentale più idonea per l'analisi termografica di componenti metallici allo scopo di rivelare difetti superficiali e sub-superficiali, avvalendosi dell'esperienza del fornitore della termocamera già in uso presso la sede di Brindisi e dei pochi riferimenti bibliografici presenti nella letteratura scientifica.

Le prove di trazione in temperatura hanno mostrato, come era prevedibile, che il modulo di Young, la tensione massima e la tensione di snervamento allo 0,2% di allungamento a rottura diminuiscono alla temperatura di 400 °C, mentre l'allungamento percentuale a rottura e la riduzione di sezione percentuale aumentano a questa stessa temperatura rispetto a quella ambiente. Inoltre, hanno confermato la conclusione raggiunta con le prove e le analisi già eseguite a temperatura ambiente che i campioni dopo pressatura isostatica a caldo, siano leggermente meno duttili rispetto a quelli non sottoposti a tale trattamento, presentando una minore elongazione e strizione; questo fatto si traduce anche in una lieve riduzione del carico di snervamento e dell'UTS. Il motivo potrebbe essere collegato alla microstruttura presente all'interno di questi campioni, che subisce una modifica a seguito del trattamento termo-meccanico.

LA 3.12

La diffusione è stata effettuata all'interno di eventi e meeting online per la prima parte dell'anno 2021 Oltre alla partecipazione a eventi sono stati presentati lavori a congressi di rilevanza internazionale e pubblicazioni sia su rivista scientifica internazionale che sugli atti dei congressi. Nel seguito sono riportate le attività svolte.

- Pubblicazione scientifica su rivista peer-reviewed
- Webinar online Clust-ER MECH Emilia Romagna 20 Gennaio 2021
- Fiera online R2B - Research to Business 16-17 giugno 2021
- Incontro con Fondo Eureka
- Nine 2021, online 28-31 Marzo 2021: presentazione Ponticorvo E. et al. "Alumina Based Electrode for Stable and Improved Supercapacitor Applications";
- E. Ponticorvo, S. Galvagno, S. Portofino, C. Borriello, L. Tammara, P. Iovane, G. Rametta, M. Sarno, *Alumina Based Electrode for Stable and Improved Supercapacitor Applications*, Chemical Engineering Transactions, vol. 84, 2021;
- HI-AM Conference, 1-2 giugno 2021, L. Pilloni et al. "Ferritic Alloy Designed for the Realization by AM of Heat Exchangers for Applications in Corrosive Alkaline Environments";

	- HI-AM Conference, 1-2 giugno 2021, G. Corallo et al. "Additive Manufacturing for the Realization of Heat Exchangers: Case Study"; - Pagine web del progetto - Notizie su social network relative al progetto E' stato implementato il sito web del progetto con diverse pagine connesse tra loro. Sono stati inseriti in una pagina dedicata, alcuni dei risultati del progetto con i link alle principali notizie riportate sui social network. L'attività di diffusione ha visto la partecipazione a congressi internazionali e a workshop e giornate tematiche, oltre a visite effettuate presso aziende del settore.
UNISA Dipartimento di Fisica "E.R. Caianiello e Centro di Ricerca Interdipartime ntale NanoMates	<u>LA3.15</u> Nei primi 6 mesi della linea di attività LA 3.15 è continuata la campagna sperimentale per la preparazione di materiali funzionalizzati in vista di applicazioni nell'AM e per lo sviluppo di nuovi supercapacitori. In particolare, sono state preparate polveri funzionalizzate tramite self assembly monolayer (SAM) e riduzione dell'ossido di grafene (GO). In questo contesto sono state esplorate particelle costituite da una lega di titanio, Al_2O_3 e acciaio maggiormente ottimizzati rispetto alle polveri esplorate durante la LA 3.14. Si è proceduto poi ad un secondo self-assembly tra le particelle ricoperte da rGO e il complesso PANI-DBSA conduttivo. Questo shell polimerico conduttivo ha consentito il semplice blending con materiali termoplastici stampabili. I materiali, prima e dopo la funzionalizzazione, e a valle della realizzazione dei blending, sono stati caratterizzati tramite l'uso combinato di molteplici tecniche di caratterizzazione chimico-fisica: microscopia elettronica a scansione (SEM), analisi della diffrazione dei raggi X, analisi potenziostatica/galvanostatica, analisi FT-IR.
UNIBO	<u>LA3.17</u> Sono state definite le condizioni per le prove di strisciamento reciprocante non lubrificato in configurazione <i>ball-on-disk</i> (ASTM G99), sia in ambiente di laboratorio ($T = 20 \div 25^\circ C$, umidità relativa $50 \div 60\%$) che alla temperatura di $200^\circ C$, in modo da completare la caratterizzazione tribologica della lega di alluminio A357 (AlSi7Mg0.6), già svolta alla sola temperatura ambiente mediante prove di strisciamento in moto continuo. Sono quindi stati prodotti mediante SLM i dischi stazionari (diametro 54 mm, spessore 5 mm) in A357, mentre il materiale antagonista sarà costituito da Al_2O_3 (sfera di diametro: 6 mm; durezza: $1360\text{ HV}_{0.1}$; rugosità $Ra = 0.2\text{ }\mu m$). I dischi in lega A357 SLM (sia con finitura <i>as-built</i> che dopo lucidatura) e in lega A357 prodotta convenzionalmente mediante colata in sabbia seguita da pressatura isostatica a caldo HIP e trattamento T6) sono stati sottoposti alle seguenti indagini pre-prova tribologica: • Caratterizzazione microstrutturale mediante microscopia ottica convenzionale e microscopia elettronica a scansione con sorgente ad emissione di campo (FEG-SEM). • Caratterizzazione topografica mediante microscopia multifocale, elettronica a scansione (FEG-SEM) e profilometria a stilo (raggio di curvatura di $5\text{ }\mu m$). • Misure di densità. • Caratterizzazione sclerometrica (durezza Vickers $HV_{0.1}$ e Brinell con sfera in acciaio temprato (HBS 2.5/62.5/15).

UNISA Dipartimento di Ingegneria Industriale	<u>LA3.20</u> È stato portato avanti lo studio sull'effetto che i fattori di processo esercitano sulle caratteristiche meccaniche e fisiche dei componenti ottenuti per fabbricazione additiva. Dall'analisi è emerso in particolare che la rugosità rilevata sulla faccia superiore dei parallelepipedi, ovvero sulla superficie direttamente esposta al fascio laser, ricopre un ruolo particolare perché influenza l'adesione reciproca fra gli strati. Ancora, il parametro hatch spacing è leggermente più influente sulla rugosità laterale rispetto agli altri fattori di processo. Inerentemente alla densità frazionaria, l'ipotesi del forte legame di correlazione analitica fra la risposta e l'energia specifica per unità di volume trova un riscontro nel modello Simchi-Pohl tipicamente impiegato nella letteratura del settore. Il modello rappresenta una visione semplificata, ma completa, delle dinamiche di processo.
ENE A	<u>LA 4.6</u> Nel primo semestre sono state condotte le sinterizzazioni dei materiali stampati in LA 3.3 con le paste sviluppate da ENEA e sono quindi stati determinati i ritiri da fornire alla progettazione del dimostratore ceramico. E' stata proseguita la caratterizzazione chimico-fisica e termomeccanica dei provini ottenuti a seguito della sinterizzazione e prodotti con stampa 3D utilizzando le paste sviluppate da ENEA con le due polveri precursori della tialite, Zircomet e Thermograde. Sono stati inoltre prodotti i provini ottenuti da formatura convenzionale di pressatura in stampo per il confronto delle proprietà ottenute. Le caratterizzazioni termomeccaniche dei quattro materiali prodotti saranno completate al secondo semestre. Si è quindi proseguito nella progettazione del dimostratore ceramico costituito da un gassificatore per biomasse e avviando le attività necessarie alla definizione del disegno CAD e del file STL da fornire per il job di stampa. Si è inoltre previsto di implementare la progettazione dell'impianto effettuando: una diversificazione a seconda delle zone di reazione, modifiche strutturali in funzione delle condizioni operative, dell'analisi fluidodinamica e dell'analisi topologica, attività che si concluderanno nel secondo semestre. <u>LA 4.9</u> Al fine di valutare la tecnologia idonea per la stampa degli scambiatori sono stati realizzati dei campioni in lega metallica mediante processo EBM (Electron Beam Melting), DMLS (Direct Metal Laser Sintering) e ADAM (Atomic Diffusion Additive Manufacturing). Le prove preliminari hanno permesso definire la tecnologia per la realizzazione di componenti con canali interni estremamente convoluti, quali appunto gli scambiatori di calore. Sono stati infatti realizzati alcuni spaccati per verificare la presenza di difetti e valutare la possibilità di realizzare, in lega metallica, componenti con geometrie convolute mediante stampa 3D. I processi presi in considerazione hanno permesso di stampare campioni di prova in lega metallica. Sono state quindi individuate le maggiori criticità dei diversi processi: la tecnologia EBM permette di ottenere dei componenti con tensioni residue ridotte e richiede un numero limitato di supporti, ma presenta particolari difficoltà nella rimozione delle polveri; la tecnologia ADAM invece è particolarmente interessante per la produzione di componenti metallici a partire da compositi polimerici, ma richiede l'utilizzo di supporti all'interno dei canali che non possono essere rimossi; la tecnologia laser richiede la realizzazione di supporti a partire dal piatto di stampa, ma la rimozione della polvere è abbastanza agevole. <u>LA 4.12</u> Il primo semestre di attività di diffusione e comunicazione dei risultati è stato nuovamente fortemente limitato dal COVID 19. Per le attività inerenti lo sviluppo di ceramici avanzati da stampa 3D, è stata svolta una presentazione orale nell'ambito di un webinar online organizzato dal Clust-ER MECH della Rete dell'Alta Tecnologia dell'Emilia

	Romagna, evento al quale hanno partecipato aziende, enti di ricerca e università attivi nell'additive manufacturing. Le attività di diffusione sono in comune con quelle svolte all'interno del WP3. - Pubblicazione scientifica su rivista peer-reviewed - Webinar online Clust-ER MECH Emilia Romagna 20 Gennaio 2021 - Fiera online R2B - Research to Business 16-17 giugno 2021 - Incontro con Fondo Eureka - Nine 2021, online 28-31 Marzo 2021: presentazione Ponticorvo E. et al. "Alumina Based Electrode for Stable and Improved Supercapacitor Applications"; - E. Ponticorvo, S. Galvagno, S. Portofino, C. Borriello, L. Tammara, P. Iovane, G. Rametta, M. Sarno, <i>Alumina Based Electrode for Stable and Improved Supercapacitor Applications</i>, Chemical Engineering Transactions, vol. 84, 2021; - HI-AM Conference, 1-2 giugno 2021, L. Pilloni et al. "Ferritic Alloy Designed for the Realization by AM of Heat Exchangers for Applications in Corrosive Alkaline Environments"; - HI-AM Conference, 1-2 giugno 2021, G. Corallo et al. "Additive Manufacturing for the Realization of Heat Exchangers: Case Study"; - Pagine web del progetto - Notizie su social network relative al progetto E' stato implementato il sito web del progetto con diverse pagine connesse tra loro. Sono stati inseriti in una pagina dedicata, alcuni dei risultati del progetto con i link alle principali notizie riportate sui social network. L'attività di diffusione ha visto la partecipazione a congressi internazionali e a workshop e giornate tematiche, oltre a visite effettuate presso aziende del settore.
UNIROMA1	<u>LA 4.14</u> Lo studio della produzione aggregata ha consentito di ottimizzare la fabbricazione flessibile di giranti. Grazie ai modelli sviluppati nell'anno precedente è possibile prevedere l'effetto dell'orientazione del pezzo sulla qualità ottenibile e sui tempi di lavorazione determinando configurazioni ottime nel nesting di pezzi uguali o mix di forme. È stata affrontata la astiosa problematica della trasformazione del modello solido tra le varie piattaforme adducendo numerosi software aggiuntivi di verifica e riparazione della struttura della tassellazione. Parte integrante di questa fase è anche la generazione delle strutture di supporto. Scopo delle attività del progetto è quello di esemplificare l'attività decisionale nella scelta dei parametri fisici e strategici di processo. I primi sono stati oggetto del primo anno determinando gli effetti sulla qualità ottenibile e sui tempi di fabbricazione. A livello strategico occorre eseguire delle scelte in base alle geometrie da fabbricare e dalle condizioni specifiche. L'uso efficiente del volume di stampa può essere attuato con uno studio del nesting delle parti da fabbricare esaltato dalla possibilità di orientare tridimensionalmente le parti. Scopo delle attività è stato quello di semplificare questo arduo compito sviluppando metodi per velocizzare e al contempo rendere robusta la conseguente adozione di detti parametri. Le attività hanno visto l'uso combinato di diverse piattaforme necessarie a risolvere diverse problematiche: la trasmissione delle informazioni del modello solido, la verifica di fattibilità e la riparazione della struttura tassellata, la generazione dei supporti. L'applicazione ad un gruppo omogeneo di parti così come ad uno di tipo eterogeneo ha permesso di dare indicazioni specifiche sulle procedure da considerare nella fabbricazione aggregata dei componenti delle turbine Pelton. Allo scopo gli esempi prodotti illustrano l'adozione di specifiche azioni in grado

	di risolvere alcuni errori generalmente bloccanti i numerosi step del processo di fabbricazione Selective Laser Melting
UNINA Dipartimento di Ingegneria industriale	<u>LA 4.16</u> Nel primo semestre del secondo anno di attività è stato messo a punto un setup sperimentale per l'analisi della salita capillare, attraverso il quale sono state effettuate prove di salita capillare all'interno della struttura porosa realizzata durante il primo anno tramite tecniche di Additive Manufacturing. L'analisi sperimentale ha permesso un confronto teorico sperimentale delle prestazioni capillari della struttura reticolare. In base ai risultati ottenuti è stato disegnato un tubo di calore di tipo flat da realizzare tramite stampa 3d. Particolare attenzione è stata dedicata alla necessità di realizzare un dispositivo dal quale è possibile rimuovere i residui del processo di stampa 3d.