



Agenzia nazionale per le nuove tecnologie,  
l'energia e lo sviluppo economico sostenibile



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO



Ricerca di Sistema elettrico

## Fabbricazione di componenti ceramici da inserire nei dimostratori piroelettrici

S. Grilli, G. Magnani, F. Mazzanti, E. Salernitano

Report RdS/PTR(2020)/272

## FABBRICAZIONE DI COMPONENTI CERAMICI DA INSERIRE NEI DIMOSTRATORI PIROELETTRICI

S. Grilli, G. Magnani, F. Mazzanti, E. Salernitano (ENEA)

Aprile 2021

### Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - II annualità

Obiettivo: Tecnologie

Progetto: 1.3 "Materiali di frontiera per usi energetici"

Work package: *WP2* - Sviluppo delle tecniche di formatura e interconnessione di microgeneratori termoelettrici e piroelettrici

Linea di attività: *LA 2.5* - Implementazione e messa punto dei processi di fabbricazione di materiali piroelettrici

Responsabile del Progetto: Daniele Mirabile Gattia (ENEA)

Responsabile del Work package: Amelia Montone (ENEA)

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	4
2 RISULTATI.....	6
3 CONCLUSIONI.....	12
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	13

## Sommario

L'attività di ricerca del progetto sui materiali piroelettrici prevede la realizzazione di prototipi di generatori con componenti ceramici a base wurtzite. Nel corso del primo anno di attività sono stati individuati i materiali ceramici più promettenti e le tecnologie di fabbricazione più idonee. Nel secondo anno di attività queste informazioni hanno consentito di mettere a punto dei processi di produzione (attività del WP1) che hanno poi permesso di realizzare, nell'ambito del WP2, componenti ceramici in solfuro di zinco con caratteristiche fisico-chimiche e microstrutturali tali da renderli idonei a essere impiegati come elementi attivi dei dimostratori piroelettrici prototipali.

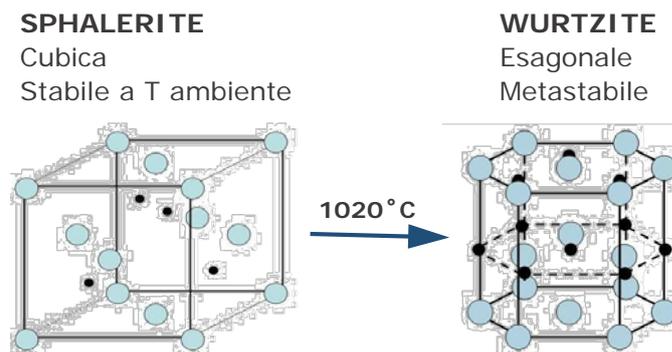
## 1 Introduzione

Durante il primo anno di progetto è stato condotto uno studio preliminare di fattibilità di componenti da integrare nei dimostratori piroceramici che ha fornito importanti indicazioni per la messa a punto di un processo produttivo dei componenti stessi.

Di fondamentale importanza sono, infatti, la qualità delle materie prime, il processo di formatura e il trattamento termico (sinterizzazione). Più in particolare, i difetti che provocano la rottura dei componenti ceramici hanno spesso origine durante il processo di formatura e vengono aggravati ed evidenziati durante la fase del trattamento termico. È, quindi, dall'ottimizzazione di questi singoli stadi del processo produttivo che dipende, per buona parte, l'affidabilità dei ceramici avanzati.

Nel caso di ZnS e ZnO, materiali individuati nel corso del primo anno di ricerca come promettenti, le proprietà elettriche dei materiali consolidati a partire da nanopolveri sono nettamente migliori rispetto a quelle ottenibili da materiali in forma di cristallo singolo o policristallini non nanometrici [1-9]. Si è infatti riscontrato che la conducibilità elettrica di ZnS nanometrico risulta essere da cinque a sette volte maggiore rispetto a quella del cristallo singolo di ZnS [10]. Un'altra caratteristica da considerare, quindi, nella messa a punto dei processi di fabbricazione dei componenti ceramici da inserire all'interno dei dimostratori piroelettrici è la dimensione del grano cristallino: deve essere privilegiata la formazione di una struttura nanocristallina.

I materiali ceramici individuati possiedono una forma cristallina di tipo wurtzite, a struttura esagonale, che rende possibile la polarizzazione spontanea e l'effetto piroelettrico. In particolare, il solfuro di zinco ha due forme strutturali: la forma cubica, chiamata sphalerite (c-ZnS), stabile a temperatura ambiente, che si trasforma ad alta temperatura (1020 °C) nella fase esagonale wurtzite (Figura 1). Nella sua forma nanocristallina il ZnS a temperatura ambiente è stabile in fase wurtzite [11] e si è inoltre verificato che entrambe le fasi possono coesistere all'interno dello stesso campione [12, 13]. Per ottimizzare l'efficienza dell'effetto piroelettrico è quindi necessario che i componenti ceramici presentino la maggior percentuale, se non la totalità, di fase wurtzite una volta sinterizzati [14].



**Figura 1. Forme cristalline dello ZnS**

Un'altra variabile che va tenuta in considerazione per la realizzazione dei componenti piroceramici è la densità. Il componente bulk manifesta al meglio le proprietà elettriche solo se raggiunge una certa densità in sinterizzato, in quanto la porosità residua del materiale deprime le proprietà elettriche dello stesso. Il processo di fabbricazione dei componenti piroceramici è quindi stato studiato per massimizzare la densità in sinterizzato.

Lo studio preliminare di fattibilità condotto nel primo anno di ricerca ha evidenziato che la forma più adatta dei componenti piroceramici per poter essere utilizzati all'interno di un dispositivo dimostratore sembra essere una forma con un rapporto superficie-spessore elevato. La geometria più semplice, quindi, è un disco cilindrico a basso spessore.

All'interno del WP1, nel corso del secondo anno di attività, sono state testate varie polveri di solfuro di zinco (ZnS) differenti per granulometria, provenienza e composizione, per valutare la possibilità di ottenere componenti cilindrici a basso spessore mediante tecniche facilmente scalabili a livello industriale, quali la pressatura uniassiale e la pressatura isostatica a freddo. E' poi stato messo a punto un processo termico di sinterizzazione allo stato solido senza l'utilizzo di pressione, facilmente applicabile a livello industriale, e che richiede apparecchiature abbastanza semplici. La variante di questo processo, detta Two Step Sintering (TSS), è in grado di massimizzare la densità del materiale senza incorrere in una eccessiva crescita dei grani. Il ciclo termico TSS consiste in un riscaldamento iniziale fino alla temperatura del primo stadio ( $T_1$ ), inferiore di circa 50-100°C rispetto alla temperatura del ciclo convenzionale SSS. Alla  $T_1$ , senza stasi, segue un raffreddamento molto rapido fino alla temperatura del secondo stadio ( $T_2$ ) inferiore di circa 50°C rispetto alla  $T_1$ . I campioni vengono mantenuti alla temperatura  $T_2$  per una durata della stasi necessaria al raggiungimento della completa densificazione.

Nei successivi paragrafi sono descritti i componenti ceramici in solfuro di zinco, idonei per l'utilizzo come materiali attivi per i dimostratori piroelettrici. I componenti sono stati realizzati utilizzando la polvere commerciale con granulometria micrometrica (MC), fino ad ora l'unica tra quelle sperimentate in grado di soddisfare i requisiti stabiliti. Vengono riportati i dati relativi a cinque componenti, essendo questo il numero minimo previsto da progetto.

## 2 Risultati

Tra i requisiti richiesti ai componenti ceramici per poter essere integrati come materiali attivi all'interno dei dimostratori piroelettrici, la densità rappresenta un parametro fondamentale, in quanto una elevata porosità residua del materiale può compromettere le proprietà elettriche dello stesso. Come target di progetto è stato fissato il valore minimo di 90% di densità relativa.

Un altro parametro che va considerato per la realizzazione dei componenti ceramici dei dimostratori piroelettrici è l'uniformità di spessore, verificabile dal parallelismo delle facce piane dei componenti. Tale parametro, infatti è fondamentale per poter assemblare correttamente gli elettrodi per la misura delle proprietà elettriche. L'uniformità di spessore può essere valutata quantitativamente come la deviazione standard percentuale delle misure di spessore per ogni singolo provino.

Infine, l'omogeneità del materiale, intesa come il contenuto di fase wurtzite dopo sinterizzazione, rappresenta un requisito fondamentale per la funzionalità elettrica del componente, in quanto tale fase ottimizza l'efficienza dell'effetto piroelettrico [14].

Nel caso di ZnS e ZnO, le proprietà elettriche dei materiali sembrano essere promosse da una struttura nanocristallina [1-9]. Il processo di fabbricazione Two Step Sintering, che consente di limitare l'accrescimento dei grani durante la sinterizzazione, ha effettivamente consentito di realizzare componenti con una microstruttura molto promettente, come spiegato nel report relativo al WP1.

Nel corso dell'attività di messa a punto del processo di fabbricazione condotta nell'ambito del WP1, si sono individuate le condizioni operative ottimali per ottenere campioni che rispettino i requisiti richiesti. In particolare, è stato osservato come l'unica polvere di ZnS che permette di raggiungere i requisiti prefissati sia la polvere ceramica micrometrica commerciale denominata per brevità MC (v. dettagli nel WP1).

In figura 2 si può osservare un'immagine al microscopio elettronico a scansione di tale polvere, che risulta costituita da un agglomerato di particelle, di forma principalmente sferoidale, con dimensioni comprese tra 100 e 300 nm.

Da un'analisi al diffrattometro a raggi X (Figura 3), è stato possibile determinare le fasi cristalline presenti. La fase wurtzite risulta prevalente rispetto alla sphalerite in un rapporto percentuale di circa 80:20.

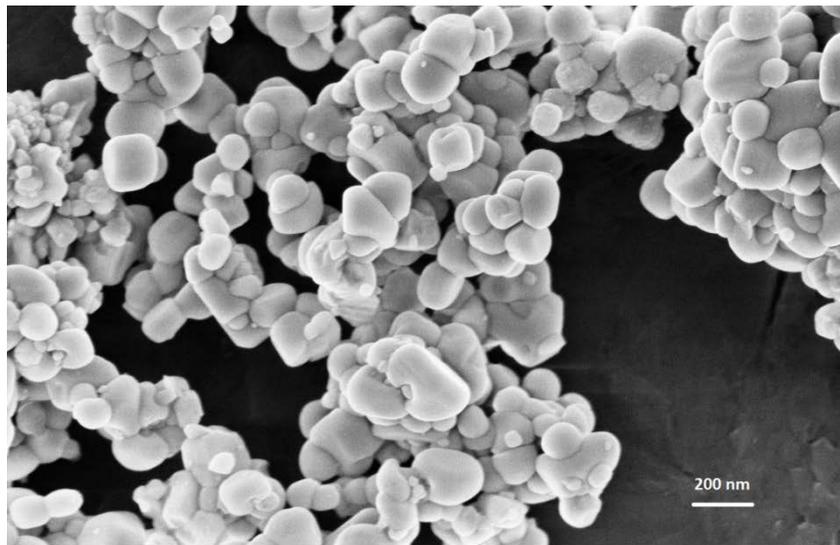


Figura 2. Immagine al SEM-FEG della polvere commerciale micrometrica di ZnS

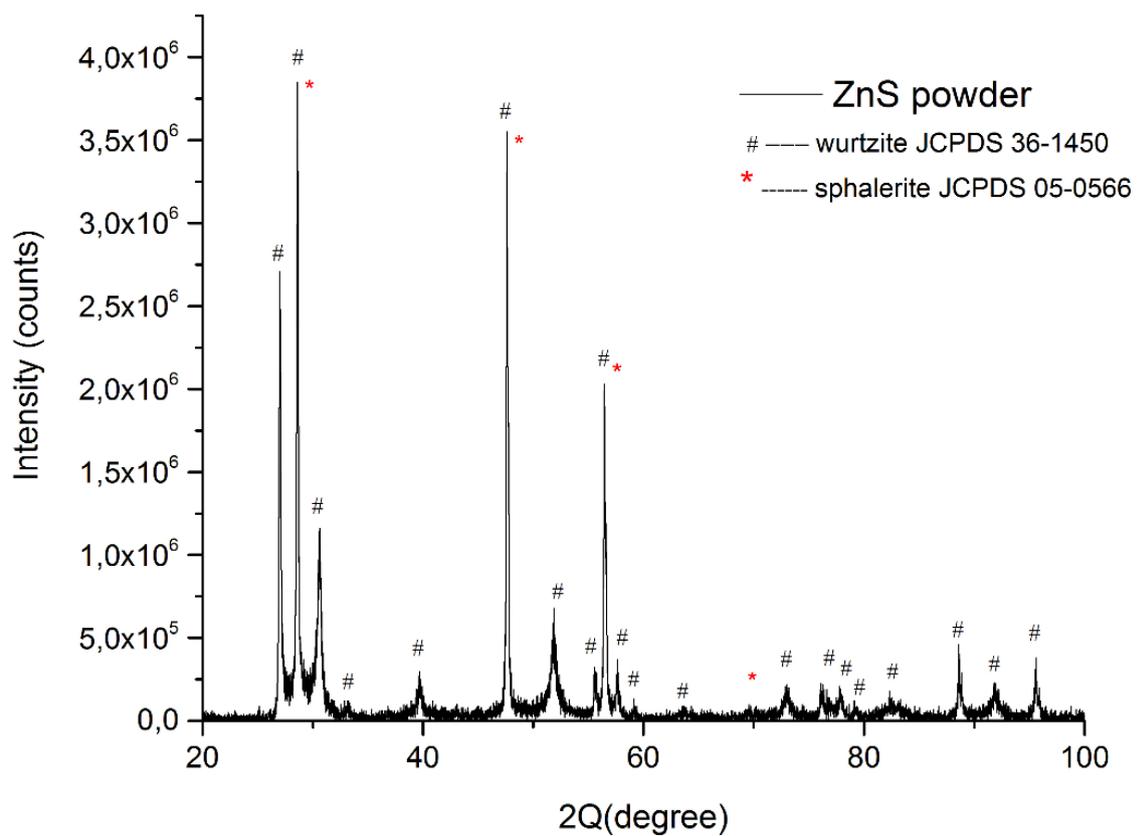


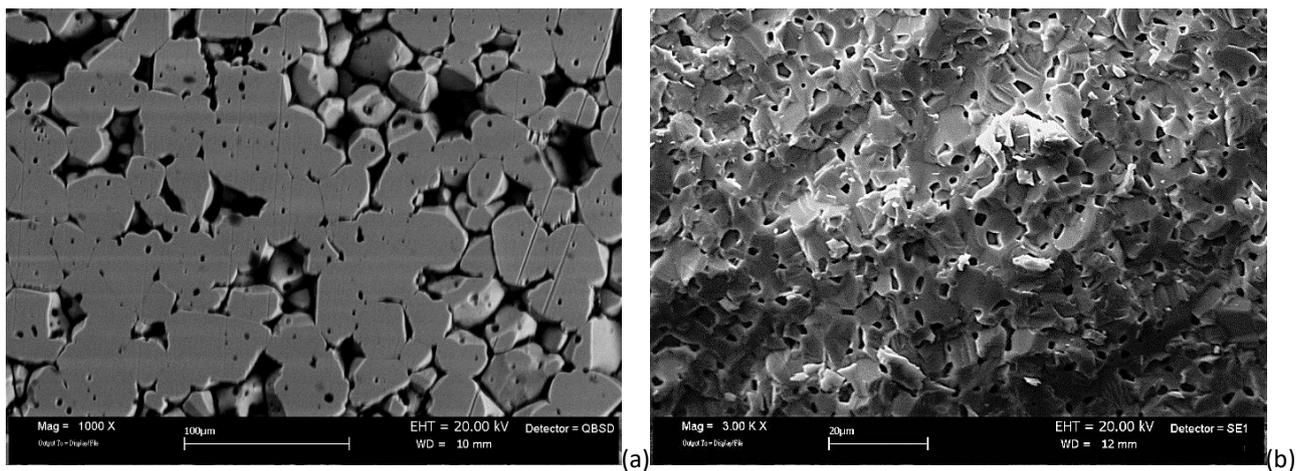
Figura 3. Diffrattogramma della polvere commerciale micrometrica di ZnS

Durante il corso della sperimentazione nell’ambito del WP1 sono stati ottimizzati i parametri operativi per il processo di formatura e sinterizzazione dei componenti ceramici da integrare nei dimostratori piroelettrici. Nella tabella 1 si riportano sinteticamente i parametri relativi ai due processi di sinterizzazione esaminati e risultati ottimali: Single Step Sintering (SSS) e Two Step Sintering (TSS). I valori della pressione si riferiscono rispettivamente alla fase di pressatura uniassiale (100 MPa) e isostatica a freddo (150 MPa). Per il ciclo di sinterizzazione tradizionale a uno step, si è verificato che le condizioni ottimali di processo vengono raggiunte impostando la temperatura massima del forno a 1250 °C, con una stasi di un’ora. Per il ciclo a due step, le temperature ottimali sono  $T_1= 1150\text{ °C}$  e  $T_2= 1100\text{ °C}$ , con una permanenza di 5 ore alla  $T_2$ .

**Tabella 1. Confronto dei processi a uno e due stadi**

Parametri di processo	SSS	TSS
Pressione (MPa) – Pressatura uniassiale	100	100
Pressione (MPa) – Pressatura isostatica	150	150
Temperatura di sinterizzazione [°C]	1250	1150 ( $T_1$ )/1100 ( $T_2$ )
Durata [ore]	1	5
Densità relativa [%]	92.7	91.7
Dimensione grani [ $\mu\text{m}$ ]	25	$\leq 5$

Sono inoltre indicati i valori misurati della dimensione media dei grani dedotti dalle relative micrografie SEM (Figura 4).



**Figura 4. Micrografie SEM dei componenti ottenuti da processo SSS (a) e TSS (b)**

A parità di densità in sinterizzato (91.7% rispetto a 92.7%), il processo TSS consente di ottenere una microstruttura di cinque volte inferiore rispetto al processo di sinterizzazione tradizione uno step (SSS). Le misure elettriche di entrambe le tipologie di campioni consentiranno di verificare l'effettiva influenza della microstruttura sulle proprietà elettriche del materiale.

Con la polvere individuata e i due cicli di fabbricazione sopra schematizzati, sono stati prodotti i seguenti componenti cilindrici di diametro 6.6 mm e spessore circa 3.5-4 mm:

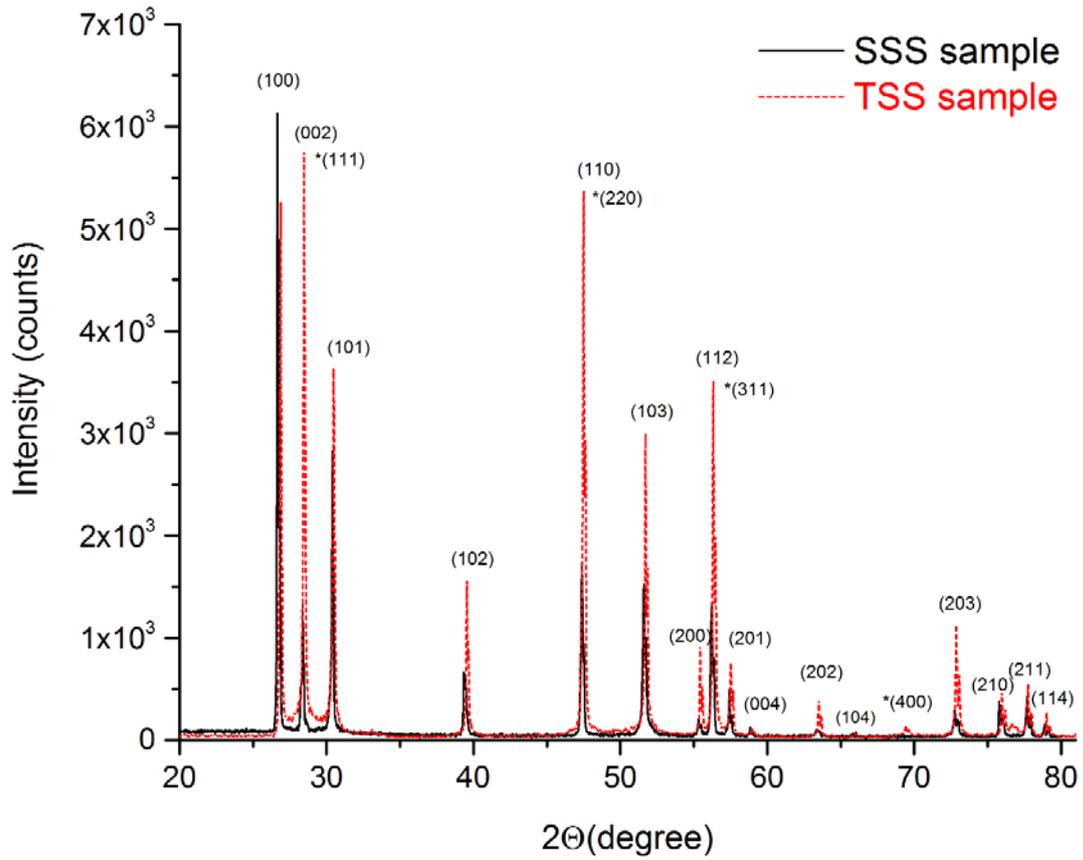
- n° 5 componenti sinterizzati con metodo a uno step;
- n° 5 componenti sinterizzati con metodo a due step.

In tabella 2 si può osservare come tutti i componenti, sia quelli sinterizzati con metodo a uno step (SSS) che quelli con metodo a due step (TSS), presentino valori di densità superiori al 90% e di deviazione standard di molto inferiori al requisito di progetto ( $\leq 3\%$ ). Questo dato conferma l'adeguatezza del metodo di fabbricazione messo a punto e l'idoneità dei componenti ad essere integrati all'interno dei dimostratori piroelettrici.

**Tabella 2. Densità relativa e spessore medio dei campioni sinterizzati**

Componente	Densità Relativa [%]	Spessore medio [mm]	DEV. ST. dello spessore medio [mm]
1 (SSS)	92.1	3.37	0.05 (1.5 %)
2 (SSS)	91.5	4.04	0.04 (1.0 %)
3 (SSS)	91.9	3.89	0.03 (0.8 %)
4 (SSS)	91.9	3.81	0.05 (1.3 %)
5 (SSS)	92.2	4.17	0.07 (1.7 %)
1 (TSS)	90.9	3.70	0.02 (0.5 %)
2 (TSS)	90.9	3.61	0.05 (1.4 %)
3 (TSS)	93.1	3.75	0.04 (1.0 %)
4 (TSS)	91.7	3.68	0.04 (1.1 %)
5 (TSS)	91.5	3.71	0.03 (0.8 %)

In figura 5 è riportato il confronto dei diffrattogrammi relativi ai campioni sinterizzati con i due diversi metodi SSS e TSS. In entrambi i campioni i picchi principali sono relativi alla fase wurtzite (esagonale), in accordo con la scheda di riferimento JCPDS No. 36-1450. Si evidenzia inoltre come nel campione sinterizzato con il metodo due step sia ancora presente una piccola percentuale di sphalerite, che sembra essere invece assente, o comunque trascurabile, nel campione sinterizzato con metodo tradizionale.



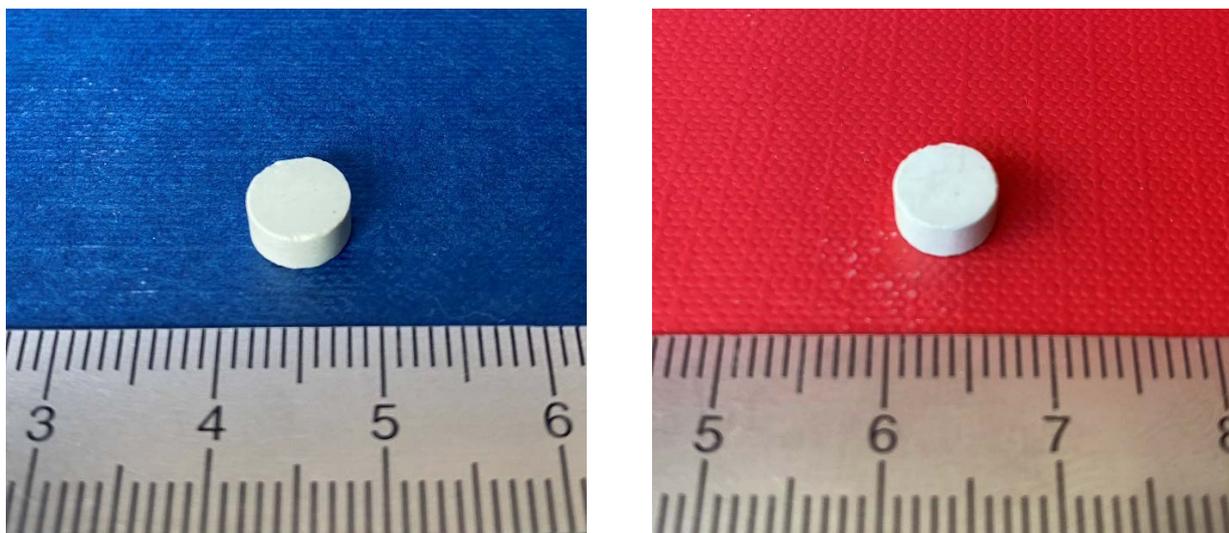
**Figura 5. Confronto dei diffrattogrammi dei componenti SSS e TSS**

In figura 6 sono rappresentati alcuni componenti ceramici verdi, cioè prima della sinterizzazione, ottenuti per pressatura uniaassiale e poi successivo passaggio in pressa isostatica a freddo.



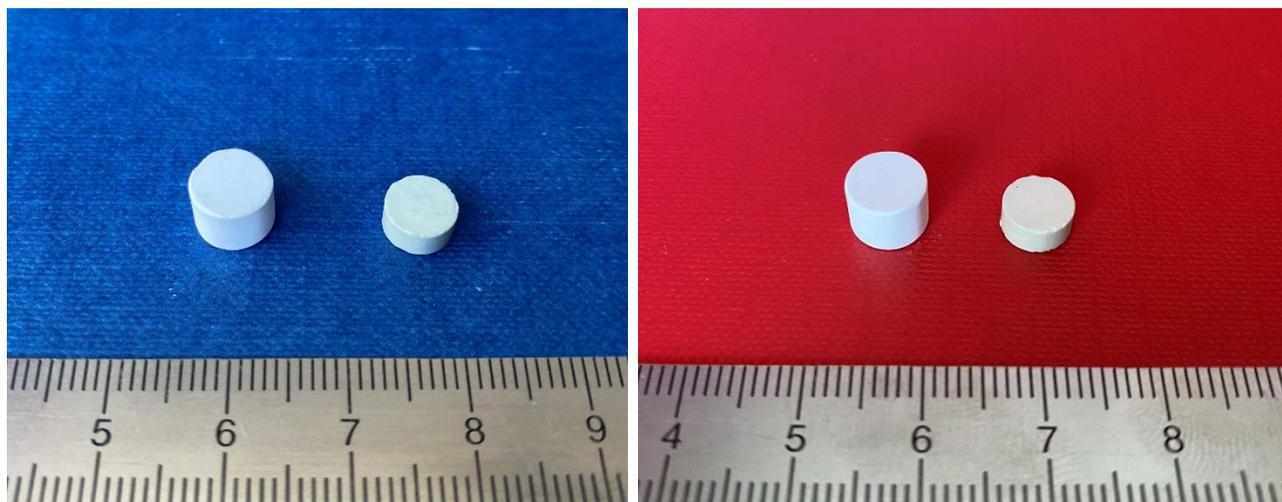
**Figura 6. Componenti ceramici verdi ottenuti compattando la polvere micrometrica di ZnS mediante pressa uniaassiale e poi isostatica a freddo.**

Nella figura 7 sono rappresentati i componenti ceramici realizzati con la polvere MC, che sono stati utilizzati per la predisposizione del dimostratore piroelettrico. A sinistra il componente sinterizzato con ciclo tradizionale uno step (SSS) e a destra il componente sinterizzato con il metodo due step (TSS). Si tratta di componenti cilindrici di diametro 6.6 mm e spessore di 3.5-4 mm che verranno poi assottigliati prima di essere utilizzati nel dimostratore.



**Figura 7. Componenti ceramici sinterizzati con metodo uno step (a sinistra) e due step (a destra) ottenuti a partire dalla polvere micrometrica di ZnS**

In figura 8, infine, sono riportati i componenti prima e dopo sinterizzazione, sia con il metodo tradizionale (a sinistra) che quello due step (a destra). E' evidente il ritiro dimensionale che subisce il componente durante il processo di sinterizzazione, come spiegato nel report relativo all'attività del WP1.



**Figura 8. Confronto fra i componenti verdi e sinterizzati, rispettivamente con metodo uno step (a sinistra) e due step (a destra)**

### 3 Conclusioni

Dall'analisi dei requisiti richiesti per i componenti attivi (cioè con proprietà piroelettriche) dei dimostratori piroelettrici si è potuto selezionare il materiale ceramico in grado di soddisfare le proprietà richieste. Con tale materiale è stato possibile produrre dei componenti di forma cilindrica, realizzati con i cicli di fabbricazione ottimizzati all'interno del WP1.

In particolare, sono stati prodotti i componenti verdi, cioè non sinterizzati, a partire dalla polvere commerciale micrometrica MC, compattata mediante pressatura uniassiale a 100 MPa e poi con successiva pressatura isostatica a freddo alla pressione di 150 MPa. Tali componenti sono stati poi sinterizzati con due diversi cicli termici per ottenere due diverse tipologie di ceramici piroelettrici di diametro 6.6 mm e spessore 3.5-4 mm, che differiscono fra loro fundamentalmente per la microstruttura. Il componente sinterizzato mediante il ciclo tradizionale Single Step Sintering a 1250 °C per un'ora di stasi presenta una dimensione media dei grani di circa 25 micron, mentre il campione sinterizzato con ciclo Two Step Sintering a 1150 /1100 °C per 5 h è caratterizzato da una dimensione media dei grani non superiore ai 5 micron. Tali valori dimostrano l'efficacia del processo TSS nel limitare l'accrescimento del grano cristallino durante la sinterizzazione.

Questi componenti verranno integrati all'interno dei dimostratori piroelettrici, per verificare la funzionalità come generatori piroelettrici, e quindi la possibilità di ricavare energia elettrica sfruttando altre forme di energia (*energy harvesting*).

## Riferimenti bibliografici

- [1] Suryanarayana C., 1994. Bull. Mater. Sci. 17, 302.
- [2] Khadar M. A. and Thomas B., 1995. Pramana J. Phys. 45, 431.
- [3] Khadar M.A. and Thomas B., 1995. Phys. Status Solidi A, 150, 75.
- [4] Khadar M.A. and Thomas B., 1998, Nanostruct. Mater.10(4), 593.
- [5] Nan C. W., Tschope A., Holten S., Kliem H., and R. Birringer, 1999. J. Appl. Phys. 85, 7735. doi.org/10.1063/1.370578.
- [6] Jose J. and Khadar M. A., 1999. Nanostruct. Mater. 11, 1091.
- [7] Jose J. and Khadar M. A. 2001. Acta Mater. 49, 729.
- [8] Biju V. and Khadar M. A., 2001. Mater. Sci. Eng. A 304-306, 814.
- [9] Biju V. and Khadar M. A., 2001a. Mater. Res. Bull. 36, 21.
- [10] Nair S. S. and Khadar, M. A., 2008. Dc conductivity of consolidated nanoparticles of zinc sulfide. Science and Technology of Advanced Materials, 9(3). doi:10.1088/1468-6996/9/3/035010.
- [11] Wang X., Huang H., Liang B., Liu Z., Chen D. and Shen G., 2013. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 38, 57-90. doi.org/10.1080/10408436.2012.736887.
- [12] Liu J., Guo, Z., Wang, W., Huang, Q., Zhu, K., Chen, X., 2011. Heterogeneous ZnS hollow urchin-like hierarchical nanostructures and their structure-enhanced photocatalytic properties. Nanoscale, 3(4), 1470-1473. doi: 10.1039/c0nr00807a.
- [13] Lee K.-T., Choi B.-H., Woo J.-U., Kang J.-S., Paik J.-H., Chu B.-U., Nahm S., 2018. Microstructural and optical properties of the ZnS ceramics sintered by vacuum hot-pressing using hydrothermally synthesized ZnS powders, J. Eur. Ceram. Soc. 38, 4237-4244. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2018.05.018.
- [14] Xue L.A. and Raj R., 1989. Superplastic Deformation of Zinc Sulfide Near its Transformation Temperature (1020°C). J. Am. Ceram. Soc., 72, 1792-1796.