



Ricerca di Sistema elettrico

Realizzazione di componenti ceramici a base di ZnO da inserire nei dimostratori piroelettrici (LA 2.6)

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

REALIZZAZIONE DI COMPONENTI CERAMICI A BASE DI ZnO DA INSERIRE NEI DIMOSTRATORI PIROELETTRICI
(LA 2.6)

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

Dicembre 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero della Transizione Ecologica - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - III annualità 2021

Obiettivo: *Sistema Elettrico*

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: *LA2.6 - Dispositivi piroelettrici Sviluppo ed ottimizzazione dei dispositivi piroelettrici*

Responsabile del Progetto: Daniele Mirabile Gattia, ENEA

Indice

SOMMARIO	3
1 INTRODUZIONE	3
2 ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI	4
2.1 DESCRIZIONE FORNO CARBOLITE PER LA SINTERIZZAZIONE DEI PROVINI DI ZNO	4
2.2 FABBRICAZIONE DEI PROVINI DI ZNO	10
3 CONCLUSIONI.....	13
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	13

Sommario

In questo report vengono descritte le attività di ricerca condotte all'interno della linea di attività LA 2.6 del WP2 del Progetto "1.3 Materiali di Frontiera per usi Energetici". Viene descritta, in particolare la fabbricazione dei componenti ceramici da utilizzare come materiali attivi nei dimostratori piroelettrici prototipali. Sono state riportate le attività sperimentali condotte per la validazione dei cicli termici ottenibili con il nuovo forno acquistato nell'ambito del progetto per la sinterizzazione controllata dei componenti ceramici piroelettrici. Si sono evidenziati i principali parametri fisici misurabili che soddisfano i requisiti di progetto e le proprietà microstrutturali dei campioni realizzati.

1 Introduzione

Nell'ambito delle attività dell'Accordo di Programma fra Ministero dello Sviluppo Economico (MISE) ed ENEA, in attuazione del Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 della Ricerca di Sistema Elettrico nazionale, ed in particolare per il Progetto "1.3 Materiali di Frontiera per usi Energetici" (CUP I34I19005780001), il WP2 (LA 2.6) ha come obiettivo lo sviluppo dei dispositivi piroelettrici sulla base dell'ottimizzazione del processo produttivo dei materiali, oggetto del WP1 (LA 1.6).

Nel secondo anno l'attività sperimentale era stata finalizzata alla produzione di provini, a partire da polveri di ZnS di diversa granulometria e caratteristiche, da integrare in dispositivi piroelettrici. Sulla base dei risultati ottenuti, si è proceduto nel terzo e ultimo anno di progetto ad analogha realizzazione di prototipi a base di ZnO.

Come evidenziato anche nel caso del solfuro di zinco (ZnS), 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 [1-5]. Per la fabbricazione dei componenti ceramici per i dimostratori piroelettrici sono pertanto state utilizzate polveri nanometriche, sia di tipo commerciale che di sintesi, descritte in dettaglio nel report RdS/PTR2021/216.

Il processo di fabbricazione dei componenti piroceramici è stato messo a punto con il duplice scopo di massimizzare la densità in sinterizzato e di promuovere una morfologia nanostrutturata, con limitato accrescimento dei grani, per incrementare l'effetto piroelettrico. A tale scopo è stato utilizzato un nuovo forno tubolare, acquistato nel secondo anno del progetto, 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.

Come era stato già fatto nel caso dello ZnS, anche con lo ZnO è stata dimostrata l'efficacia del processo di sinterizzazione a due stadi successivi (TSS) ottenendo valori di densità rispondenti agli indicatori del progetto e confrontabili con quelli ottenuti con il processo convenzionale a singolo stadio (SSS), ma conservando una morfologia più fine.

Per l'integrazione nei dispositivi, sono stati realizzati provini sia a partire da polvere di ZnO commerciale che di sintesi, di due diverse dimensioni in quanto l'efficienza piroelettrica di un materiale è proporzionale al rapporto superficie attiva su spessore.

Nei successivi paragrafi sono descritte in dettaglio le attività svolte ed i risultati ottenuti, anche in riferimento alla validazione del processo di sinterizzazione nel nuovo forno acquistato.

2 Attività svolte e risultati

Il WP2 “Sviluppo delle tecniche di formatura e interconnessione di microgeneratori termoelettrici e piroelettrici” ha previsto per la linea di attività LA2.6 “Dispositivi piroelettrici Sviluppo ed ottimizzazione dei dispositivi piroelettrici” l’installazione di un nuovo 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. Sono stati, quindi, realizzati campioni piroelettrici sia con la polvere commerciale di ZnO che di sintesi da integrare nel prototipo di dispositivo generatore.

Tali attività svolte sono il naturale proseguimento di quanto già fatto nei primi due anni di progetto. Nell’ambito delle attività del WP1 “Sviluppo di nuovi materiali attivi per lo sviluppo di generatori termoelettrici e piroelettrici” LA1.5 “Materiali piroelettrici Implementazione e messa a punto dei processi di fabbricazione di materiali piroelettrici” era stato infatti previsto un upgrade dell’impianto di sinterizzazione dei componenti ceramici avanzati con specifiche proprietà elettriche, quali sono i piroceramici, che fungono da parte attiva nei dispositivi prototipali.

Nella preparazione di tali materiali, infatti, la sinterizzazione è una fase chiave all’interno del processo produttivo, in quanto direttamente correlata alla possibilità di raggiungere la completa densificazione del materiale e quindi ottenere il componente piroceramico finito. Al fine di soddisfare le proprietà piroelettriche ottimali, come richiesto dalle attività del progetto, è necessario realizzare la sinterizzazione dei provini sperimentalmente sviluppati, anche ad elevata temperatura, in un ambiente di lavoro controllato e il più possibile privo di contaminanti. Per raggiungere la microstruttura ottimale, minimizzare la presenza di disomogenità e garantire la formazione della corretta fase cristallina, è necessario operare anche in ambiente di gas inerte o parzialmente riducente, come Argon, Azoto e miscele di Argon-Idrogeno (2.5 %). Per le stesse motivazioni, finalizzate al controllo delle caratteristiche finali del materiale sinterizzato volte ad ottimizzare la funzionalità piroelettrica, è inoltre necessario un preciso controllo della temperatura e delle relative velocità di riscaldamento/raffreddamento del ciclo termico.

Per queste motivazioni è stato previsto l’acquisto di un forno elettrico ad alta temperatura, con camera di tipo tubolare. La procedura di ordine ed acquisto è stata effettuata nel secondo anno di attività, conformemente alle tempistiche previste dal progetto. Le problematiche legate più o meno direttamente alla pandemia attualmente in corso hanno tuttavia ritardato la consegna del forno, che è stato trasportato e installato presso i Laboratori ENEA di Faenza solamente nei primi mesi dell’ultimo anno di progetto. La messa a punto del ciclo di fabbricazione dei materiali piroceramici a base di ZnO, prevista nel WP1, è stata pertanto effettuata utilizzando un altro forno, già presente nei laboratori.

2.1 Descrizione forno *Carbolite* per la sinterizzazione dei provini di ZnO

Descrizione forno

Per la sinterizzazione dei provini di ZnO, tra le tipologie di forni disponibili per la realizzazione di cicli termici in ambiente controllato e ad elevata temperatura, è richiesto l’impiego di un forno tubolare opportunamente flangiato, per garantire un flusso costante di gas di lavoro. È inoltre necessaria una configurazione del forno orizzontale, per garantire un semplice e corretto caricamento dei campioni. I forni tubolari, a differenza di quelli a camera, permettono inoltre la facile integrazione degli accessori, così come la sostituzione della camera di lavoro in caso di contaminazioni.

Tra i diversi prodotti disponibili commercialmente, è stato individuato e valutato come più indicato per gli obiettivi di progetto il forno della ditta *Carbolite Gero*, modello *TF1-16/100/450* (figura 1) [6].

Il forno è caratterizzato da una camera tubolare in allumina che consente di sinterizzare in atmosfera controllata senza rischi di contaminazione. Il diametro interno del tubo di lavoro è di circa 75 mm, dimensioni sufficienti ad ospitare i campioni prodotti nell'attuale linea di preparazione dei materiali piroceramici.

Il forno può raggiungere una temperatura massima di lavoro di 1600°C, al fine di consentire trattamenti termici anche di lunga durata per temperature inferiori di circa 100°C alla temperatura massima di lavoro. La zona scaldata ha una lunghezza di 450 mm, sufficiente a garantire uniformità di temperatura nei provini che devono essere sinterizzati.

Il regolatore di temperatura programmabile è interfacciato ad un sensore di temperatura per il controllo del ciclo termico e ad un sensore di "over temperature" di sicurezza, esterni al tubo di lavoro. In caso di superamento della temperatura di allarme impostata, il sensore di *over temperature* garantisce lo spegnimento del forno. La presenza di un terzo sensore di temperatura posto all'interno della camera di lavoro e regolabile in posizione, garantisce un accurato controllo a cascata della temperatura del campione. Inoltre, la temperatura del forno è stata preventivamente certificata dalla ditta costruttrice del forno.

La presenza di flange metalliche garantisce la tenuta al tubo di lavoro (figura 2); le flange sono facilmente smontabili e provviste, di ingresso gas per tubo da 6 mm e di ingresso per il sensore di temperatura del controllo a cascata da un lato, mentre dal lato opposto di almeno una uscita gas per tubo da 6 mm. Sono inoltre stati forniti opportuni schermi termici da inserire all'interno della camera di lavoro, per evitare la necessità dell'impiego di acqua di raffreddamento per le flange.

Sono presenti due flussimetri calibrati per diversi gas, con la possibilità di gestire almeno due gas differenti all'interno di uno stesso ciclo termico. È inoltre presente una porta di comunicazione Ethernet.

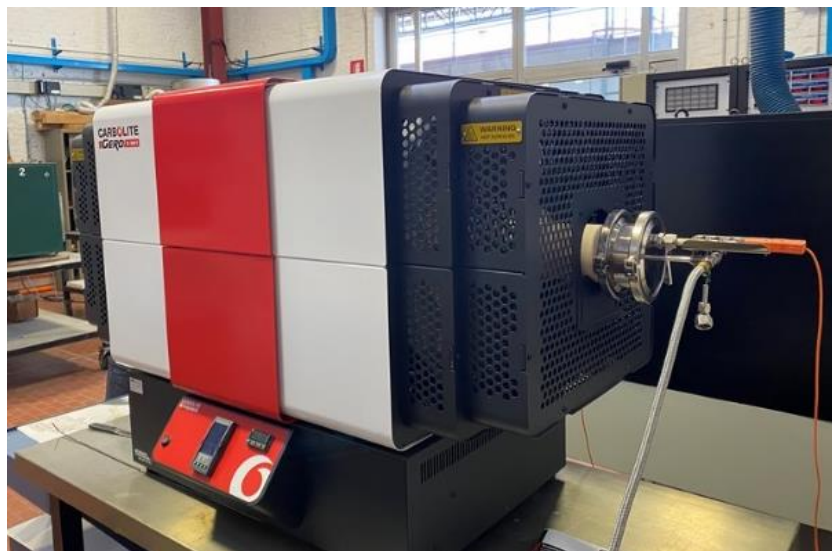


Figura 1. Nuovo forno *Carbolite*
(ingombro complessivo 800 x 800 x 1500 mm altezza x lunghezza x profondità)

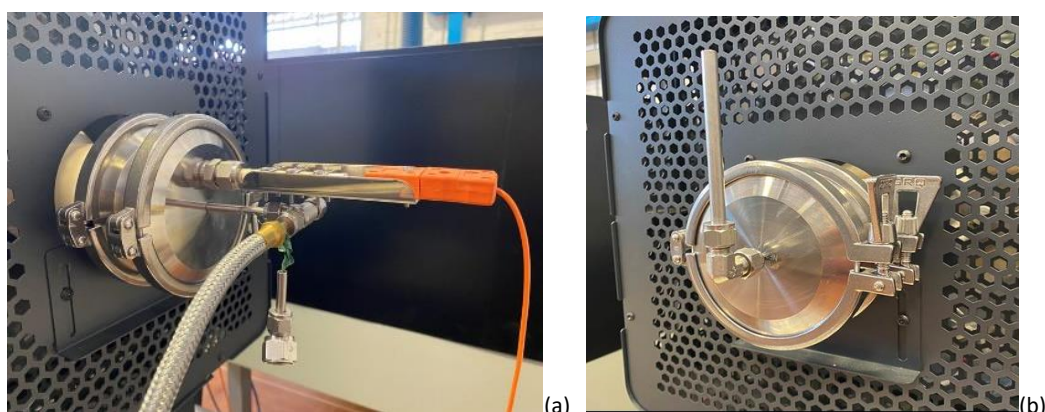


Figura 2. Dettaglio delle flange del nuovo forno Carbolite: (a) flangia con tubo di entrata del gas e termocoppia di controllo, (b) flangia con tubo di uscita del gas di sinterizzazione

Confronto delle caratteristiche fisiche

La validità del processo termico di sinterizzazione dei campioni di ZnO, preliminarmente messo a punto nel WP1 con il forno disponibile presso i laboratori ENEA di Faenza, è stata verificata mediante l'applicazione degli stessi cicli termici al nuovo forno *Carbolite*.

Sulle basi delle indicazioni ottenute nel WP1, sono stati impostati i due cicli termici del processo ad uno stadio e due stadi risultati maggiormente performanti.

In particolare il ciclo ad uno stadio (SSS – Single Step Sintering) è stato condotto alla temperatura massima di 950 °C per 0.5 h di permanenza. Il riscaldamento e il raffreddamento sono stati impostati a 200 °C/h.

Il ciclo a due stadi (TSS – Two Step Sintering) è stato effettuato con una rampa di riscaldamento di 200 °C/h fino alla temperatura T_1 del primo stadio di 850 °C, seguita da un raffreddamento repentino alla temperatura del secondo stadio T_2 di 800 °C. La permanenza del secondo stadio (t_2) è stata fissata pari a 10 h, con una velocità di raffreddamento 200 °C/h fino a temperatura ambiente.

I provini di ZnO sono quindi stati ottenuti mediante pressatura uniaassiale a 100 MPa e successiva sinterizzazione con i due cicli sopra descritti.

In tabella 1 sono riportati i risultati ottenuti con il nuovo forno *Carbolite*, in termini di densità in sinterizzato, perdita di massa e ritiro lineare.

Tabella 1. Densità relativa DR, perdita di massa e ritiro lineare in sinterizzato dei campioni realizzati con polvere commerciale NT

Sinterizzazione	SSS (950°C, 0.5 h)		TSS (850 °C, 0h - 800 °C, 10h)	
	LINN	CARBOLITE	LINN	CARBOLITE
DR [%]	97.8	99.9	98.0	99.9
Perdita di massa [%]	0.9	1.1	1.0	1.1
Ritiro lineare [%]	15.8	19.6	15.9	19.7

La tabella riporta anche i valori ottenuti con il forno utilizzato per la messa a punto del processo (*LINN*), in modo da poterli confrontare fra loro e quindi evidenziare la riproducibilità del processo di sinterizzazione.

I provini ottenuti dall'utilizzo di entrambi i forni evidenziano valori di densità elevati (> 98%), in particolare quelli sinterizzati nel *Carbolite*, sia con il processo ad uno stadio (SSS) che a due stadi (TSS). Anche i valori di perdita di massa sono comparabili. Il ritiro lineare osservato per i campioni sinterizzati nel forno *Carbolite* è

di poco superiore a quello ottenuto con il forno *LINN*, a conferma del maggior grado di densificazione raggiunto.

Confronto delle caratteristiche morfologiche e microstrutturali

La caratterizzazione morfologica dei campioni prodotti è stata effettuata mediante microscopia elettronica a scansione (SEM). È stato utilizzato il microscopio LEO 438 VP, installato presso il laboratorio TEMAF.

Sono stati caratterizzati i campioni di ZnO ottenuti da polvere submicrometrica commerciale sinterizzati nel nuovo forno *Carbolite*. I campioni sono stati dorati utilizzando un metallizzatore a sputtering con target di oro (modello *S150A Edwards*) per evitare fenomeni di caricamento.

Le osservazioni sono state condotte in alto vuoto ed è stato utilizzato il rivelatore degli elettroni secondari. Sono state inoltre osservate sia la superficie esterna che quella di frattura, in modo da potere evidenziare sia l'elevata densificazione che la dimensione dei grani.

Nella tabella 2 sono riassunti i campioni di ZnO osservati al SEM, ottenuti a partire da polvere submicrometrica commerciale. In particolare:

- Campione SSS: è stato sottoposto a processo di sinterizzazione convenzionale a singolo stadio, cioè il verde è stato portato fino alla temperatura di 950 °C e poi, dopo mezz'ora di stasi, raffreddato fino a temperatura ambiente.
- Campione TSS: è stato sottoposto a processo di sinterizzazione in due stadi successivi, cioè il verde è stato portato fino a 850 °C (T_1), poi senza alcuna stasi è stato raffreddato velocemente fino a 800 °C (T_2), tenuto a questa temperatura per 10 ore e infine raffreddato fino a temperatura ambiente. Il rapido raffreddamento prima del secondo stadio ha lo scopo di limitare la crescita dei grani associata alla permanenza alla temperatura T_2 .

Tabella 2. Campioni di ZnO caratterizzati al SEM

Campione	Temperatura [°C]	Durata [ore]
SSS	950	0.5
TSS	850 (T_1) + 800 (T_2)	10

L'osservazione della superficie esterna conferma l'elevato valore di densità ottenuto con entrambi i processi. Le micrografie di insieme evidenziano, infatti, superfici molto compatte con assenza di porosità residua (figura 3).

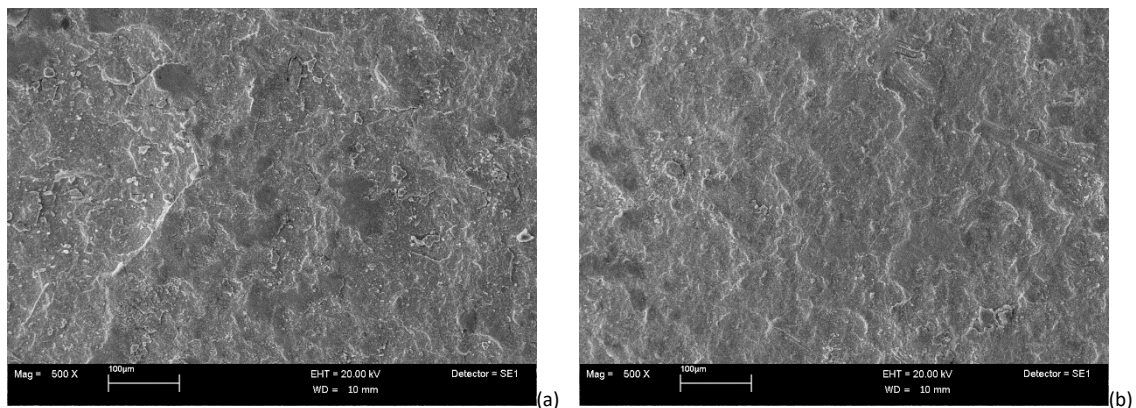


Figura 3. Micrografie di insieme della superficie esterna dei campioni SSS (a) e TSS (b)

I due campioni sono stati successivamente spezzati per poterne analizzare con maggiore precisione la dimensione dei grani. Sono stati, quindi, nuovamente dorati sulla superficie di frattura e l'osservazione è stata condotta in alto vuoto. Due tipiche micrografie di insieme sono riportate in figura 4. Risulta evidente come entrambi i campioni siano completamente densificati anche lungo lo spessore.

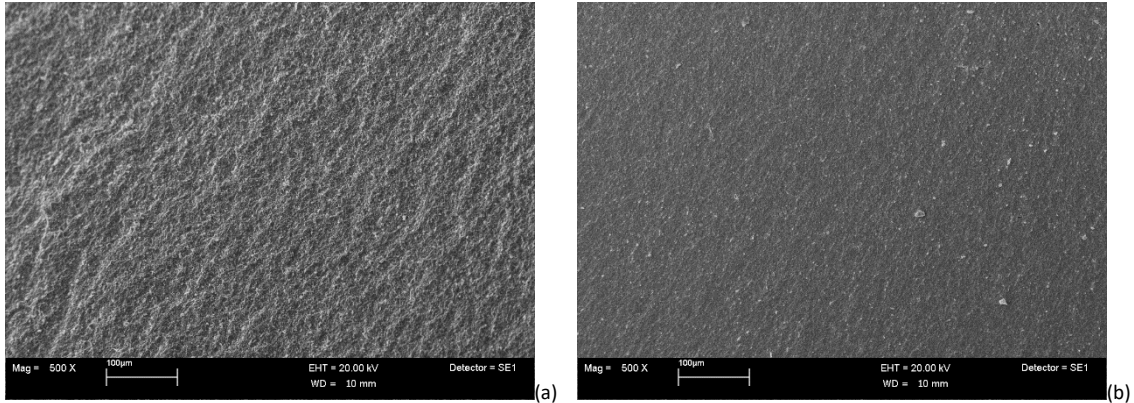


Figura 4. Micrografie di insieme della superficie di frattura dei campioni SSS (a) e TSS (b)

A più alto ingrandimento è possibile distinguere i grani dei due campioni e valutarne morfologia ed accrescimento. In figura 5 sono riportate due micrografie, a diverso ingrandimento, della superficie di frattura del campione SSS. Sono chiaramente visibili grani della dimensione di massimo 2-3 µm, con le facce ben distinguibili. Tali caratteristiche sono del tutto analoghe a quelle ottenute con analogo processo di sinterizzazione nel forno *LINN* (figura 6).

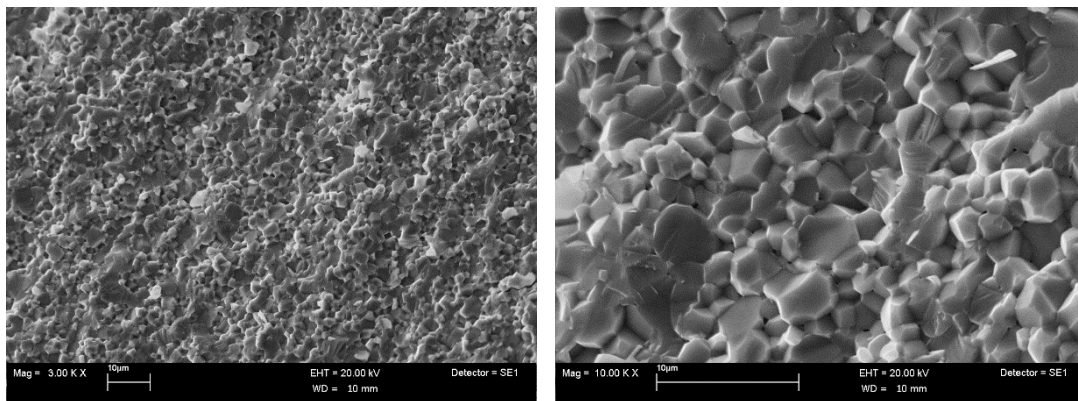


Figura 5. Micrografie a diverso ingrandimento della superficie di frattura del campione SSS

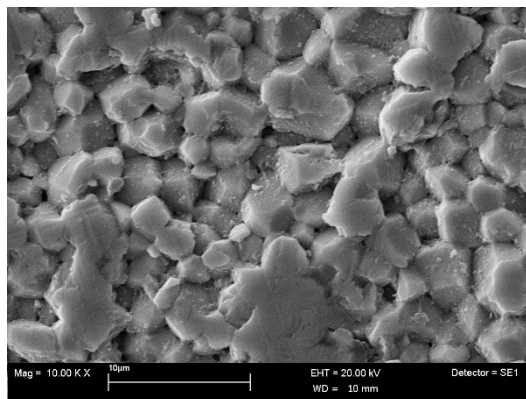


Figura 6. Micrografia della superficie del campione SSS sinterizzato nel forno *LINN*

Tale confronto consente una completa validazione del processo di sinterizzazione nel nuovo forno *Carbolite*, con ottenimento di caratteristiche morfologiche del campione del tutto analoghe a quelle ottenute nel forno *LINN*, ma con una densificazione addirittura maggiore.

L'osservazione del campione TSS conferma anche la validità del processo a due stadi successivi, rispetto a quello convenzionale. In figura 7 sono riportate due micrografie, a diverso ingrandimento, della superficie di frattura del campione TSS, dove sono chiaramente visibili grani di dimensioni che rimangono submicrometriche.

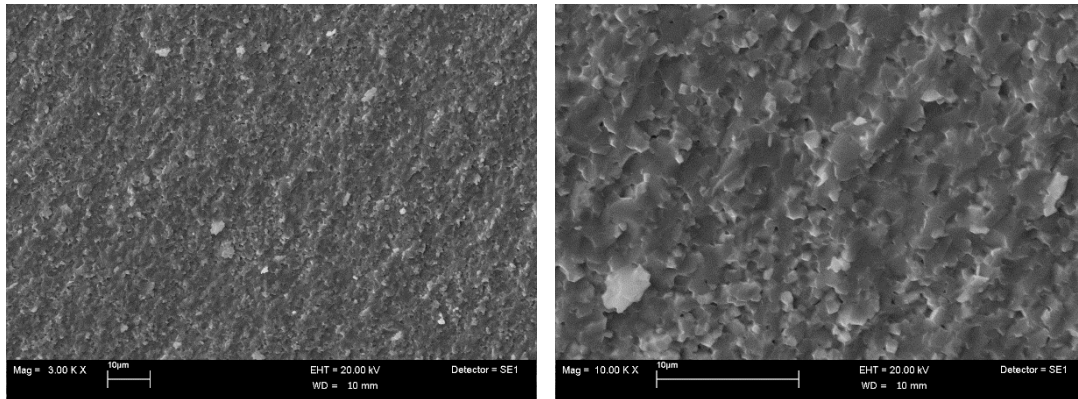


Figura 7. Micrografie a diverso ingrandimento della superficie di frattura del campione TSS

Il confronto a più elevato ingrandimento delle superfici di frattura dei campioni ottenuti con i due diversi processi di sinterizzazione, dimostra ancora più chiaramente l'efficacia del processo TSS nella limitazione della crescita dei grani, rispetto al convenzionale SSS (figura 8).

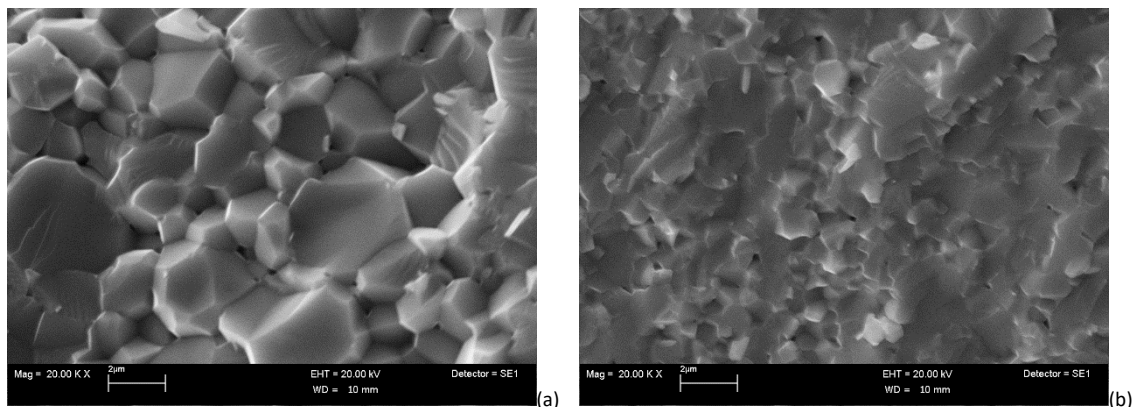


Figura 8. Dimensione grani campione SSS (a) e TSS (b)

2.2 Fabbricazione dei provini di ZnO

Le caratteristiche delle polveri di ZnO utilizzate sono descritte in dettaglio nel report RdS/PTR2021/216. Le indicazioni sul processo di formatura e sinterizzazione che ottimizza la densità del materiale e la sua microstruttura hanno permesso di individuare le condizioni per la realizzazione di provini che verranno utilizzati come materiali attivi nel dispositivo piroelettrico prototipale, come riportato nel report sopra citato. La formatura di tali provini è stata effettuata mediante pressatura uniaassiale a 100 MPa.

Per l'ottimizzazione del processo di fabbricazione è stato utilizzato uno stampo cilindrico di diametro 8.2 mm. Tale scelta è stata dettata anche dalla necessità di minimizzare il quantitativo di polvere per ogni provino, soprattutto nel caso della polvere di sintesi, che è stata prodotta in quantitativi limitati scala laboratorio. Lo stesso stampo è stato utilizzato anche per la produzione dei componenti finali con la polvere di sintesi, al fine di produrre il numero massimo di provini compatibilmente con il quantitativo limitato di polvere a disposizione.

Per la formatura dei provini costituiti dalla polvere di ZnO commerciale (NanoTek; Alfa Aesar), di seguito denominata NT, si è utilizzato anche uno stampo di diametro maggiore, 13.6 mm, fatto costruire appositamente a partire dal disegno dello stampo da 8.2 mm abitualmente utilizzato (Figura 9). È noto, infatti, che l'efficienza piroelettrica di un materiale è proporzionale al rapporto superficie attiva su spessore [7]. Nell'ambito delle tecniche di formatura dei campioni ceramici, la realizzazione di dischetti di ZnO di spessore sottile e di elevata superficie attiva non è facilmente ottenibile mediante il processo di pressatura e sinterizzazione. Di conseguenza, per la realizzazione dei componenti da inserire nei dispositivi piroelettrici prototipali, si è cercato di incrementare il rapporto superficie/spessore dei provini aumentando il loro diametro, a parità di spessore, mediante i processi di pressatura e sinterizzazione messi a punto nel WP1. In questo modo si perverrebbe all'obiettivo prefissato senza dover intervenire sullo spessore con delicate e onerose operazioni di rettifica.



Figura 9. Stampi di diametro di 8.2 mm (a sinistra) e 13.6 mm (a destra) per la realizzazione dei componenti ceramici da inserire nei dispositivi piroelettrici prototipali

Con la polvere commerciale NT, sono stati realizzati campioni utilizzando la sinterizzazione sia ad uno stadio (SSS) che a due stadi (TSS). I parametri operativi di entrambi i processi sono riassunte in tabella 3. Il ciclo ad uno stadio ottimizzato per tale polvere è stato condotto alla temperatura massima di 950 °C per 0.5 h di

permanenza. Il riscaldamento e il raffreddamento sono stati impostati a 200 °C/h. Il ciclo ottimizzato a due stadi è stato effettuato con una rampa di riscaldamento di 200 °C/h fino alla temperatura T_1 del primo stadio di 850 °C, seguita da un raffreddamento repentino alla temperatura del secondo stadio T_2 di 800 °C. La permanenza del secondo stadio (t_2) è stata fissata pari a 10 h, con una velocità di raffreddamento 200 °C/h fino a temperatura ambiente.

Tabella 3. Parametri operativi dei processi a uno e due stadi

Parametri di processo	SSS	TSS
Pressione pressatura uniassiale [MPa]	100	100
Pressione pressatura isostatica [MPa]	150	150
Rampa di riscaldamento [°C/h]	200	200
Temperatura di sinterizzazione [°C]	950	850 (T_1)/800 (T_2)
Rampa di raffreddamento [°C/h]	200	200
Durata [ore]	0.5	10

I campioni costituiti da polvere di sintesi sono stati sinterizzati con il ciclo a singolo stadio ottimizzato per tale polvere, condotto alla temperatura massima di 1100 °C per 0.5 h di permanenza, con riscaldamento e raffreddamento impostati a 200 °C/h.

Con le diverse polveri (commerciale e di sintesi) e i cicli di fabbricazione sopra descritti, sono stati prodotti i seguenti componenti cilindrici di diametro 6.6 e 11.3 mm e spessore circa 3.5-4 mm:

- n° 6 componenti sinterizzati con metodo SSS;
- n° 2 componenti sinterizzati con metodo a TSS.

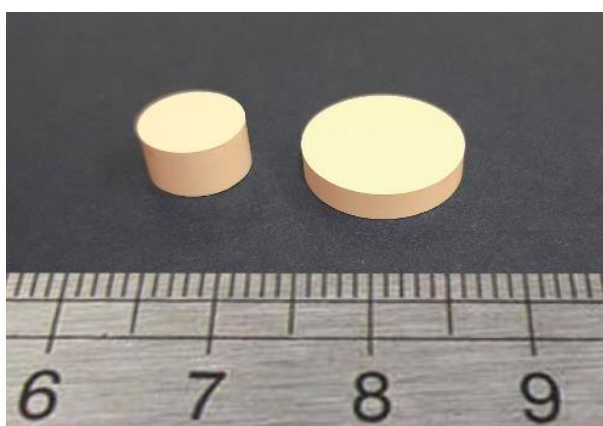


Figura 11. Provini realizzati con stampi di diametro rispettivamente di 8.2 e 13.6 mm

In tabella 4 si può osservare come tutti i componenti, sia quelli sinterizzati con metodo a uno stadio (SSS) che quelli con metodo a due stadi (TSS), presentino valori di densità maggiori o uguali 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.

Sono riportati i dati relativi ai provini realizzati sia con stampo di diametro 8.2 mm che 13.6 mm.

Tabella 4. Densità relativa e spessore medio dei campioni sinterizzati

	Campione	Processo/diametro stampo [mm]	Densità Relativa [%]	Spessore medio [mm]	DEV. ST. spessore medio [mm]
Polvere commerciale	28	SSS/8.2	96.6	4.31	0.02 (0.4 %)
	36	SSS/13.6	95.1	3.35	0.06 (1.7 %)
	39	TSS/13.6	97.8	2.88	0.07 (2.5 %)
	33	TSS/8.2	98.0	3.95	0.02 (0.4 %)
Polvere di sintesi	P2	SSS/8.2	93.0	3.68	0.11 (2.9 %)
	RC2	SSS/8.2	91.3	3.35	0.03 (0.9 %)
	2B150	SSS/8.2	89.9	2.85	0.09 (3.1 %)
	RIC4	SSS/8.2	89.6	4.47	0.04 (0.8 %)

La figura 12 riporta in modo schematico un prototipo di dimostratore piroelettrico realizzato con i componenti di forma cilindrica prodotti presso i Laboratori ENEA di Faenza.

Lo schema illustra la capacità del materiale di ZnO di convertire una variazione di temperatura in carica elettrica (effetto piroelettrico).

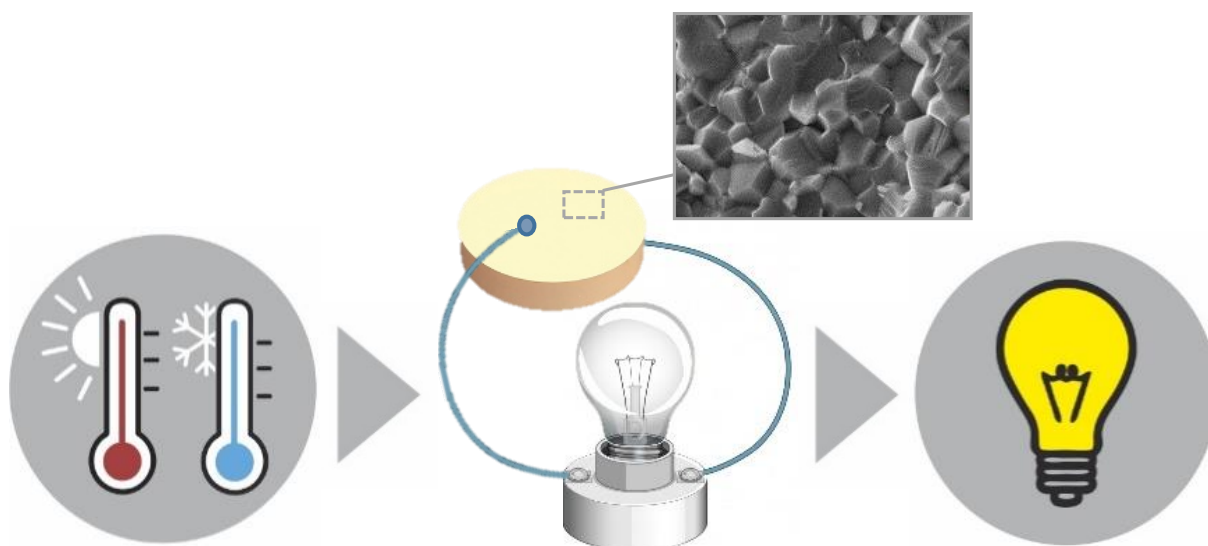


Figura 12. Schema del dispositivo piroelettrico

3 Conclusioni

Nell'ultimo anno di attività sono stati realizzati i componenti attivi dei dimostratori piroelettrici costituiti da componenti ceramici di ossido di zinco, seguendo le indicazioni sul processo derivanti dalla sperimentazione condotta nell'ambito del WP1 e descritta nel report RdS/PTR2021/216. Sono stati prodotti e testati 8 componenti, in numero superiore a quello minimo previsto da progetto (maggiore o uguale a 5).

Per la fabbricazione dei componenti si sono utilizzate due diverse tipologie di stampi, rispettivamente di diametro 8.2 mm e 13.6 mm. Quest'ultimo è stato acquistato appositamente per la realizzazione di componenti con una più elevato rapporto superficie attiva/volume, in modo da incrementare l'efficienza piroelettrica. L'uniformità di spessore dei campioni è stata verificata, ed i valori di deviazione standard sono risultati nettamente inferiori al valore limite di progetto (3%).

All'inizio dell'anno è stato installato un forno tubolare con uno specifico sistema di regolazione e controllo della temperatura, basato su più termocoppie di controllo. Tale forno è stato utilizzato per la sinterizzazione dei componenti in ZnO, previa validazione dei cicli termici sia di tipo a singolo stadio (SSS) che a due stadi (TSS). I valori di densità relativa in sinterizzato hanno soddisfatto e in alcuni casi superato il requisito di progetto, fissato al 90%.

I processi di sinterizzazione a singolo stadio convenzionale e a due stadi successivi sono stati messi a punto in modo da limitare il valore della temperatura massima, rispettivamente 950 °C e 850 °C per la polvere commerciale, e 1100°C per quella di sintesi nel processo SSS, che risulta in ogni caso inferiore rispetto a quella considerata limite per il progetto (1150 °C).

Analogamente a quanto osservato per il solfuro di zinco nel secondo anno di progetto, anche nel caso dell'ossido di zinco il processo di TSS ha evidenziato la possibilità di ottenere una microstruttura più fine rispetto a quella ottenibile con il processo tradizionale SSS, con dimensione grano anche submicrometrica. In particolare sia nel processo a singolo stadio che a due stadi la dimensione media dei grani risulta inferiore a 5 µm e risponde pertanto al requisito di progetto.

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

4 Riferimenti bibliografici

- [1] Nan C. W., Tschöpe A., Holten S., Kliem H., Birringer R., 1999. J. Appl. Phys. 85, 7735. (doi.org/10.1063/1.370578)
- [2] Jose J. and Khadar M. A., 1999. Nanostruct. Mater. 11 1091.
- [3] Jose J. and Khadar M. A. 2001. Acta Mater. 49 729.
- [4] Biju V. and Khadar M. A., 2001. Mater. Sci. Eng. A 304– 306, 814.
- [5] Biju V. and Khadar M. A., 2001a. Mater. Res. Bull. 36, 21.
- [6] <https://www.carbolite-gero.com/products/tube-furnace-range/universal-tube-furnaces/tf-range/>
- [7] Bowen, C. R., Taylor, J., Le Boulbar, E., Zabek, D., Chauhan, A., Vaish, R., 2015. Erratum: Pyroelectric materials and devices for energy harvesting applications (energy and environmental science (2014) 7 (3836-3856). Energy and Environmental Science, 8(7), 2129. (doi:10.1039/c5ee90029h)