



Ricerca di Sistema elettrico

# Microgeneratori termoelettrici: Ideazione e sperimentazione di processi innovativi di deposizione/formatura di nuovi materiali termoelettrici organici

Alessandro Pezzella, Paola Manini



TITOLO: MICROGENERATORI TERMOELETTRICI: IDEAZIONE E SPERIMENTAZIONE DI PROCESSI INNOVATIVI DI DEPOSIZIONE/FORMATURA DI NUOVI MATERIALI TERMOELETTRICI ORGANICI

Alessandro Pezzella (Università degli Studi di Napoli "Federico II" - Dipartimento di Fisica "Ettore Pancini"), Paola Manini (Università degli Studi di Napoli "Federico II" - Dipartimento di Scienze Chimiche)

Dicembre 2019

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - I 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: LA2.13 - Microgeneratori termoelettrici: Ideazione e sperimentazione di processi innovativi di deposizione/formatura di nuovi materiali termoelettrici organici

Responsabile ENEA del Progetto: Daniele Mirabile Gattia

Responsabile ENEA del Work package: Amelia Montone

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "*Microgeneratori termoelettrici: Ideazione e sperimentazione di processi innovativi di deposizione/formatura di nuovi materiali termoelettrici organici*"

Responsabile scientifico ENEA: Maria Grazia Maglione

Responsabile scientifico Dipartimento di Fisica "Ettore Pancini" – Università di Napoli Federico II: Alessandro Pezzella

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	7
2.1 PREPARAZIONE DEI PRECURSORI.....	7
2.2 SVILUPPO DEI PROTOCOLLI DI FABBRICAZIONE.....	11
2.3 MISURE ELETTRICHE.....	14
3 CONCLUSIONI.....	16
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	17
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	18

## Sommario

Il PEDOT:PSS è un interessante materiale in ambito termoelettrico (TE), esso è lavorabile da soluzione/sospensione acquosa, anche in film sottile, ed è caratterizzato da buone proprietà termoelettriche (coefficiente di Seebeck  $S = 12 - 16 \mu\text{V/K}$ , conducibilità elettrica  $\sigma = 60 \text{ S/cm}(@300\text{K})$ ).<sup>1</sup> Tuttavia deve essere drogato per avere conducibilità elettrica utile, ma ciò fa ridurre il coefficiente Seebeck. Si possono ottenere valori fino a  $S = 888 \mu\text{V/K}$ , ma con bassa conducibilità di circa  $0.06 \text{ S/cm}$ .<sup>2</sup>

Possibili prospettive di disaccoppiamento di questi parametri sono state aperte da Kim et al.<sup>3</sup> usando il PEDOT:PSS in combinazione con nanotubi di carbonio.

Nell'ambito del progetto "MICROGENERATORI TERMOELETTRICI: IDEAZIONE E SPERIMENTAZIONE DI PROCESSI INNOVATIVI DI DEPOSIZIONE/FORMATURA DI NUOVI MATERIALI TERMOELETTRICI ORGANICI" si intende sviluppare nuovi materiali TE, in particolare nuove blend a base di PEDOT, per un miglioramento del valore della figura di merito ZT dei materiali a base di PEDOT.

Sulla base delle conoscenze acquisite su nuovi conduttori organici per l'impiego in dispositivi avanzati optoelettronici green e biocompatibili, le attività sono state focalizzate alla ottimizzazione della interazione del PEDOT:PSS con polimeri del 5,6-diidrossindolo (DHI) noti anche come eumelanine, per incrementare la conducibilità elettrica e ridurre quella termica nei materiali migliorando anche eventualmente i coefficienti di Seebeck dei materiali in sviluppo.

Nella prima fase la preparazione di un certo numero di precursori di base 5,6-diidrossindolo, incluso il componente principale della serie (5,6-diidrossindolo, DHI), 2-carbossi-5,6-diidrossiindolo carbossilico (DHICA), 5,6 -diidrossi-1-metilindolo (MeDHI), 5,6-diacetossindolo (DAI), 5,6-dimetossiindolo (DMI) è stata basata su procedure riportate che coinvolgono approcci multistep o procedure one-pot di tipo biomimetico.

Rivestimenti di eumelanina (film sottili) sono stati realizzati su diversi substrati e ottenuti integrando le recenti tecnologie sviluppate all'interno del gruppo di ricerca basate sull'evoluzione ossidativa dei precursori allo stato solido sia spontanea che catalizzata.

Infine una preliminare caratterizzazione di film preparati è stata completata per verificare il possesso delle proprietà richieste dai materiali e consentire le ottimizzazioni delle procedure per la fabbricazione dei dispositivi microgeneratori TE.

## 1 Introduzione.

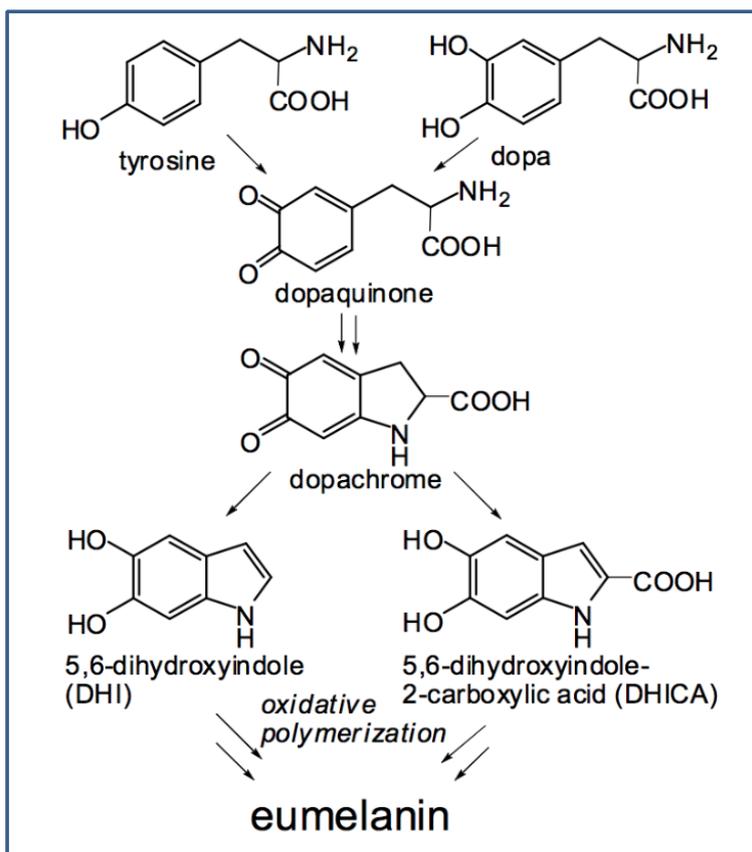
Negli ultimi anni i polimeri conduttori hanno acquisito un ruolo rilevante per l'impiego nella produzione di energia termoelettrica, grazie ad una relativamente bassa conduttività termica e relativamente alta conduttività elettrica.<sup>4, 5</sup>

Nel corso di una collaborazione pluriennale i gruppi ENEA e Federico II coinvolti in questo studio hanno sviluppato insieme nuove procedure per conduttori organici, ottenendo materiali con proprietà elettriche e biomeccaniche tali da configurarne l'impiego in dispositivi avanzati optoelettronici green e biocompatibili (quali OLED ITO-free, con anodo costituito da una blend di PEDOT:PSS ed un polimero del 5,6-diidrossindolo (DHI), e un processo di annealing in vuoto per incrementare la conduttività di pigmenti melanici polindolici partendo da DHI).

Questi risultati hanno consentito di gettare le basi per nuovi materiali con una significativa conducibilità elettrica, adeguata ad applicazioni per materiali termoelettrici organici. In questo quadro si colloca il presente progetto per lo sviluppo di materiali idonei all'uso in dispositivi generatori termoelettrici per applicazioni green per la sensoristica, il risparmio energetico ed anche a contatto con sistemi biologici.

Il PEDOT:PSS è un interessante materiale lavorabile da soluzione acquosa e, anche in film sottile, caratterizzato da buone proprietà termoelettriche ( $S = 12 - 16 \mu\text{V/K}$  e  $60 \text{ S/cm}(@300\text{K})$ ).<sup>1</sup> Tuttavia deve essere drogato per avere conducibilità elettrica utile, ma ciò fa ridurre il coefficiente Seebeck. Si possono ottenere valori fino a  $S = 888 \mu\text{V/K}$ , ma con bassa conducibilità di circa  $0.06 \text{ S/cm}$ .<sup>2</sup> Possibili prospettive di disaccoppiamento di questi parametri sono state aperte da Kim et al.<sup>3</sup> usando il PEDOT:PSS in combinazione con nanotubi di carbonio (CNT): film sottili con rapporto 1:1 in peso di PEDOT:PSS e CNT rivelano conducibilità fino a  $400 \text{ S/cm}$  e  $S$  circa  $41 \mu\text{V/K}(@300\text{K})$ .<sup>3</sup>

Sulla base delle conoscenze acquisite su nuovi conduttori organici nella collaborazione ENEA e Federico II per l'impiego in dispositivi avanzati optoelettronici, le attività saranno finalizzate alla ottimizzazione della interazione del PEDOT:PSS con polimeri del 5,6-diidrossindoli (DHI e suoi derivati) noti come pigmenti eumelanici (**Schema 1.**) che sono presenti nelle pelle capelli e iridi degli occhi dei mammiferi e che sono caratterizzati da importanti proprietà elettrochimiche. L'integrazione dei due materiali ha lo scopo di incrementare la conducibilità elettrica e ridurre quella termica nei materiali migliorando anche eventualmente i coefficienti di Seebeck dei materiali in sviluppo. In particolare, si valuteranno le condizioni di processo per differenti rapporti stechiometrici tra i materiali. Un aspetto centrale dello studio sarà la possibilità di modulare l'ordine di polimerizzazione, per ottenere una struttura ordinata del materiale, per ridurre il numero di stati trappola per le cariche ed aumentare quello per i fononi, ai fini di migliorate prestazioni dei dispositivi.



**Schema 1.** Rappresentazione schematica della conversione dei diidrossiindoli a pigmenti eumelanici attraverso la polimerizzazione ossidativa.

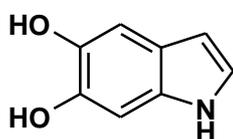
Oltre che basata su precedenti esperienze di collaborazione, la scelta dei poliindoli (eumelanine) nasce dal crescente interesse nei confronti del biocompatibile e dei materiali bio-ispirati che stanno sostenendo gli studi sui prodotti naturali come componenti attivi nei dispositivi elettronici.

## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

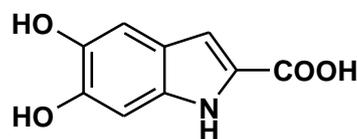
### 2.1 Preparazione dei precursori.

La esplorazione preliminare della interazione del PEDOT:PSS con polimeri del 5,6-diidrossindolo (DHI), per incrementare la conducibilità elettrica e ridurre quella termica nei materiali migliorando anche eventualmente i coefficienti di Seebeck dei materiali in sviluppo è stata realizzata all'interno del seguente schema in tre punti:

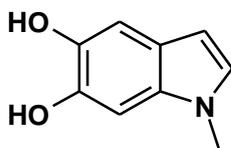
1) Preparazione dei precursori di base 5,6-diidrossindolo, incluso il componente principale della serie (5,6-diidrossindolo, DHI), 5,6-diidrossiindolo-2-acido carbossilico (DHICA), 5,6 -diidrossi-1-metilindolo (MeDHI), 5,6-diacetossindolo (DAI), 5,6-dimethoxyindolo (DMI), le cui strutture sono riportate in **Figura 1**.



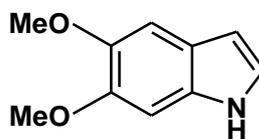
5,6-diidrossindolo, DHI



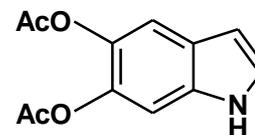
5,6-diidrossiindolo-2-acido carbossilico (DHICA)



5,6 -diidrossi-1-metilindolo (MeDHI)



5,6-dimetossindolo (DMI)



5,6-diacetossindolo (DAI)

**Figura 1.** Precursori di base delle eumelanine.

2) Sviluppo ed ottimizzazione di protocolli di fabbricazione di geometrie piane (film sottili, micro nastri,...) di polimeri indolici, PEDOT:PSS e loro blend.

3) Preliminare caratterizzazione morfologica ed elettrica dei materiali depositati.

Una prima fase delle attività ha dovuto prevedere la preparazione dei materiali organici necessari per la produzione dei poliindoli (pigmenti melanici), i quali sono facilmente ossidabili e devono essere preparati per un utilizzo a breve nei processi di trasformazione. In relazione al punto 1), adeguate quantità di materiali sono state preparate attraverso i protocolli biomimetici riportati in letteratura<sup>6</sup> come riassunto in Tabella 1.

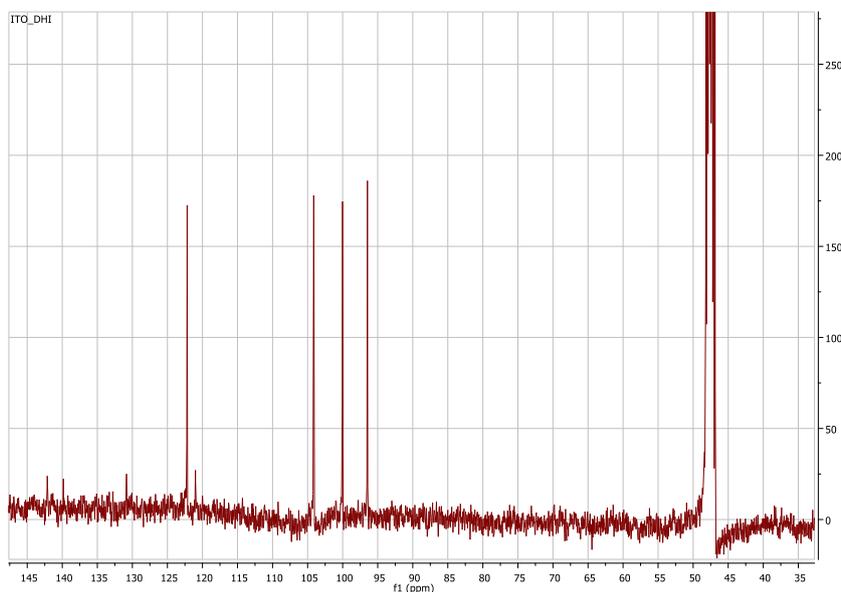
**Tabella 1. Precursori di base 5,6-diidrossindolo**

Precursore	DHI	DHICA	MeDHI	DMI	DAI
Grammi purificati nel corso del primo anno di attività	4	10	2	2	5

Preparazione dei precursori indolici.

### 5,6-diidrossiindolo (DHI):

Ad una soluzione di L-dopa (2,0 g, 10,0 mmol) in acqua (1,0 l) spurgata per almeno 30 minuti con azoto flussato attraverso una trappola a pirogallolo (30% p / vKOH contenente 10 g di pirogallolo in 160 ml di acqua), alla soluzione libera di ossigeno è aggiunta una soluzione, anch'essa libera da ossigeno di carbonato acido di potassio (5,0 g) e potassio hexacyanoferrate (III) (13,2 g, 40,0 mmol) in acqua (60 ml) che è stata aggiunto usando un imbuto di caduta equalizzante la pressione sotto un flusso di azoto. Dopo circa 3 ore, quando il colore rosso della soluzione era scomparso, si aggiungeva il dionionito di sodio solido (300 mg) e la soluzione è stata portata a pH 4 con HCl 3 M. La soluzione era quindi estratta con acetato di etile (3 · 300 ml) e il combinato gli estratti sono stati essiccati su solfato di sodio anidro e solvente quindi rimosso dall'evaporatore rotante. Il residuo è stato lavato due volte con benzene (20 ml) per dare il composto come solido grigiastro (1,2 g, 8,0 mmol, resa all'80%, purezza > 90% da analisi NMR <sup>1</sup>H - lo spettro <sup>13</sup>C NMR è riportato in **Figura 2.**)

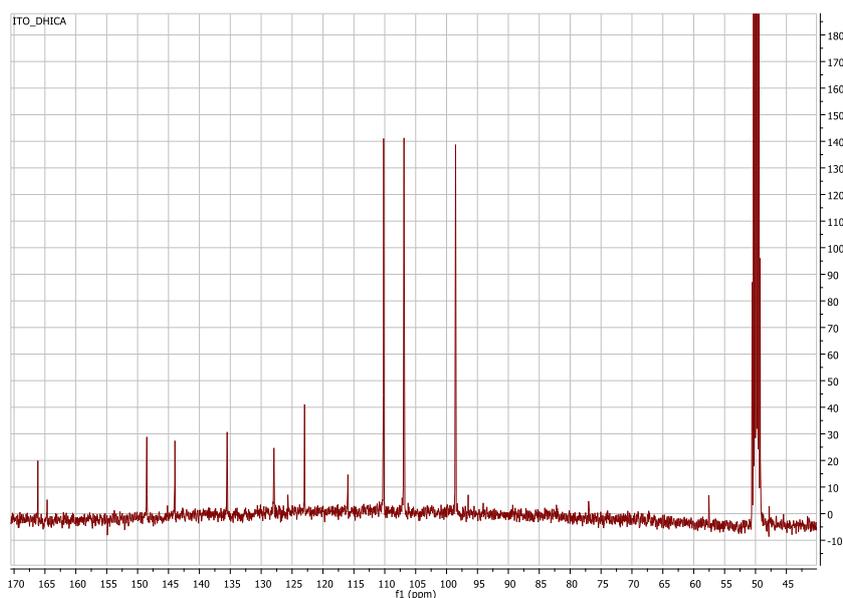


**Figura 2. Spettro <sup>13</sup>C NMR DHI**

### Acido 5,6-diidrossindol-2-carbossilico (DHICA):

La reazione è stata effettuata come descritto per i DHI usando 2,0 g di L-dopa come materiale di partenza. Due minuti dopo l'aggiunta di carbonato di idrogeno e soluzione di ferricianuro di potassio, una soluzione

3M di idrossido di sodio (50 ml), che era stata in precedenza spurgata con azoto, è stata aggiunta alla soluzione con agitazione vigorosa sotto un flusso di azoto. Dopo 15 minuti, quando il colore rosso della soluzione è stato completamente perso, la miscela è stata trattata con metabisolfito di sodio (300 mg), portato a pH 2 con HCl 3 M ed estratto con acetato di etile (3 · 300 ml). Il combinato gli estratti sono stati conservati in atmosfera di azoto ed essiccato su solfato di sodio anidro e il solvente rimosso a fornire il composto come una polvere grigiastra (1,7 g, 8,8 mmol, 88% resa, purezza > 90% mediante analisi NMR protonica lo spettro  $^{13}\text{C}$  NMR è riportato In Figura 3.).



**Figura 3. Spettro  $^{13}\text{C}$  NMR DHICA**

#### **5,6-diacetossiindolo (DAI):**

Ad una soluzione di DHI in metanolo (300 mg/mL) viene aggiunto un agente acilante costituito da anidride acetica e acetil cloruro in eccesso stechiometrico di 2/1. La reazione è tenuta a circa 70 °C sotto agitazione in presenza di un catalizzatore amminico (4-pirrolidinopiridina) per circa 20-30 minuti.

Il DAI viene quindi precipitato raffreddando la soluzione finale e filtrato su carta. Il prodotto è ottenuto in forma di polvere biancastra (0.35 g, 1.8 mmol, 95% resa, purezza > 90% mediante analisi NMR protonica).

#### **5,6-dimetossiindolo (DMI):**

Una soluzione di metossido di sodio in metanolo libero da ossigeno (2.4 mL), preparata sciogliendo sodio (1 g) in metanolo (100 mL), è aggiunta ad una soluzione di DHI (0.15 g) in metanolo (10 mL) e il solvente rimosso in vuoto. Al residuo solido si aggiunge dimetilsolfato (1 mL) in benzene anidro (20 mL) e la sospensione agitata a 50' per 3 ore. Dopo questo tempo la miscela di reazione è stata filtrata e la soluzione di benzene è stata agitata con una soluzione di idrossido di sodio 2 N e lavata con acqua, essiccata ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) ed evaporata a secchezza. La purificazione del residuo, mediante ricristallizzazione da petrolio leggero ha fornito DMI, pf 125 in scaglie brune sottili (0.16 g, 0.8 mmol, 92% resa, purezza > 90% mediante analisi NMR protonica).

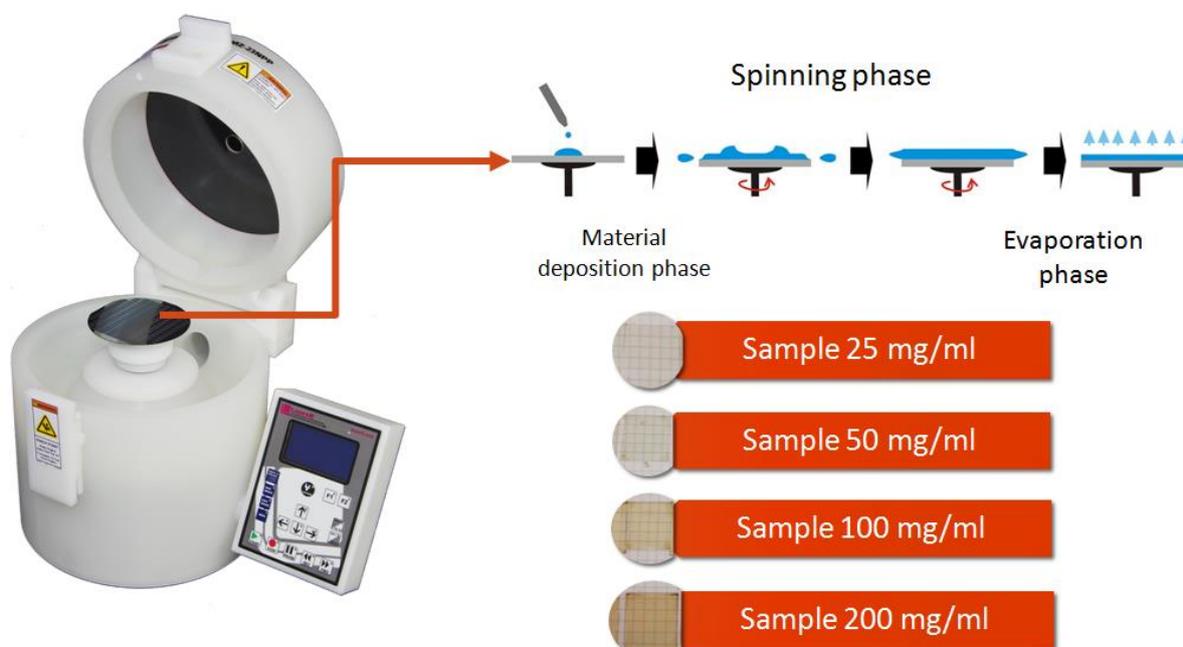
#### **1-metil-5,6-diidrossiindolo (N-MeDHI):**

Ad una soluzione di adrenalina (2.0 g, 10.0 mmol) in acqua (1.0 l) spurgata per almeno 30 minuti con azoto flussato attraverso una trappola a pirogallolo (30% p / vKOH contenente 10 g di pirogallolo in 160 ml di acqua), alla soluzione libera di ossigeno è aggiunta una soluzione, anch'essa libera da ossigeno di carbonato acido di potassio (5.0 g) e potassio hexacyanoferrate (III) (13.2 g, 40.0 mmol) in acqua (60 ml) che è stata aggiunto usando un imbuto di caduta equalizzante la pressione sotto un flusso di azoto. Dopo circa 3 ore, quando il colore rosso della soluzione era scomparso, si aggiungeva il dionionito di sodio solido (300 mg) e la soluzione è stata portata a pH 4 con HCl 3 M. La soluzione era quindi estratta con acetato di etile (3 - 300 ml) e il combinato gli estratti sono stati essiccati su solfato di sodio anidro e solvente quindi rimosso dall'evaporatore rotante. Il residuo è stato lavato due volte con benzene (20 ml) per dare il composto come solido grigiastro (1.0 g, 7.5 mmol, resa all'750%, purezza > 90% da analisi NMR <sup>1</sup>H).

## 2.2 Sviluppo dei protocolli di fabbricazione.

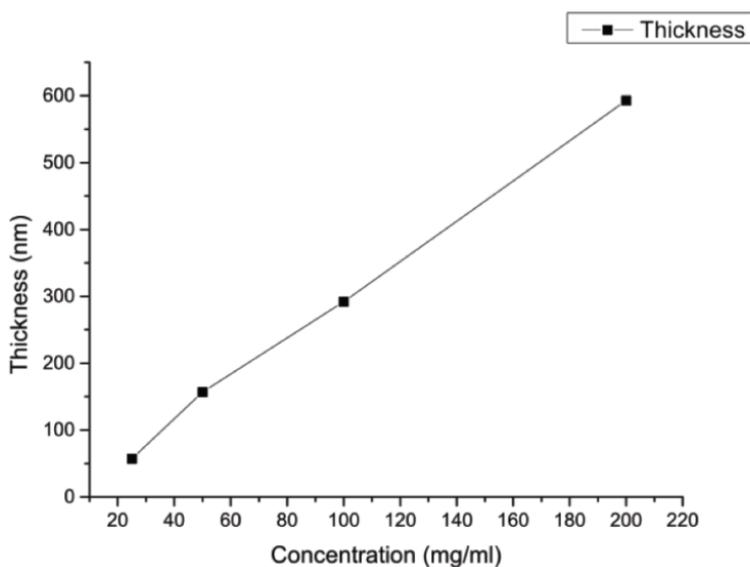
I protocolli tipici di fabbricazione di film sottile di solito comportano la deposizione diretta del materiale, nel caso dei poliindoli si dovrebbe procedere con la deposizione del pigmento melanico.

Tuttavia a causa delle proprietà sfavorevoli dell'eumelanina, come l'insolubilità in qualsiasi solvente, la fabbricazione del film richiede un pretrattamento della eumelanina derivata dalla tirosina per ottenere solubilizzazione almeno parziale. Il trattamento alcalino acquoso più comunemente adottato provoca una grave modifica della struttura poliindolica del pigmento associata alla fissione degli anelli aromatici e la conseguente perdita di proprietà definite chimicamente con aumento del disordine chimico con generale peggioramento delle proprietà elettriche. Si tratta di una condizione indesiderata al fine di ottenere film ben definiti chimicamente con proprietà funzionali controllabili. Si è quindi adottata una procedura indiretta sfruttando la spiccata reattività del DHI, e dei suoi derivati, come precursori dell'eumelanina ovvero il poliindolo. Di fatto i precursori indolici sono stati solubilizzati in appropriati solventi e processati in forma di film sottili per spin coating come descritto nello **Schema 2**.



**Schema 2.** Sequenza operativa per la fabbricazione di film sottili dei precursori indolici a partire da soluzioni a diversa concentrazione per ottenere film di diverso spessore.

Partendo da soluzioni di indolo a diverse concentrazioni è stato possibile controllar lo spessore dei film come evidenziato nella **Figura 4**.



**Figura 4.** Variazione dello spessore del film di DHI in funzione della concentrazione della soluzione di partenza impiegata nello spin coating.

I materiali ottenuti insieme con un campione di PEDOT:PSS (PH1000 della Clevios) sono stati utilizzati per la preparazione di film sottili su diversi substrati. La scelta del substrato su cui effettuare la deposizione del film sottile è legata alle condizioni operative in cui si presume il materiale termoelettrico dovrà operare. Inoltre la natura del substrato influenza anche le caratteristiche del film.

In tale ottica sono stati considerati substrati di tre tipologie: metallici; plastici; inorganici. Nel primo gruppo prove di ricoprimento sono state effettuate su alluminio, tantalio e rame; nel secondo gruppo su polietilene e TEFLON; nel terzo gruppo su quarzo, vetro e silicio.

In questa prima fase tutti i film fabbricati sono stati ottenuti da fase liquida con protocolli di spin coating, pertanto nel caso dei materiali poliindolici, come descritto in precedenza, i polimeri sono stati realizzati in fase solida a partire da film dei monomeri in **Tabella 1.**, mentre per il PH1000 si è utilizzata la sospensione commerciale.

La conversione monomero - polimero è stata ottenuta per trattamento termico/ossidativo dei film di monomero.

In **Tabella 2.** sono riportate le morfologie superficiali di una selezione di campioni di film di spessore 200 nm su vetro. Le immagini (atomic force microscopy , AFM morfologiche) sono state acquisite mediante uno strumento XE100 Park funzionante in modalità senza contatto (modulazione di ampiezza, cantilever in nitruro di silicio da Nanosensore) a temperatura ambiente in condizioni ambientali. Lo spessore del film è stato stimato graffiando il film down sul substrato con un ago e misurando con AFM l'altezza della trincea risultante. La rugosità del film è stata stimata come Root Mean Square (RMS) da diverse scansioni AFM sullo stesso campione.

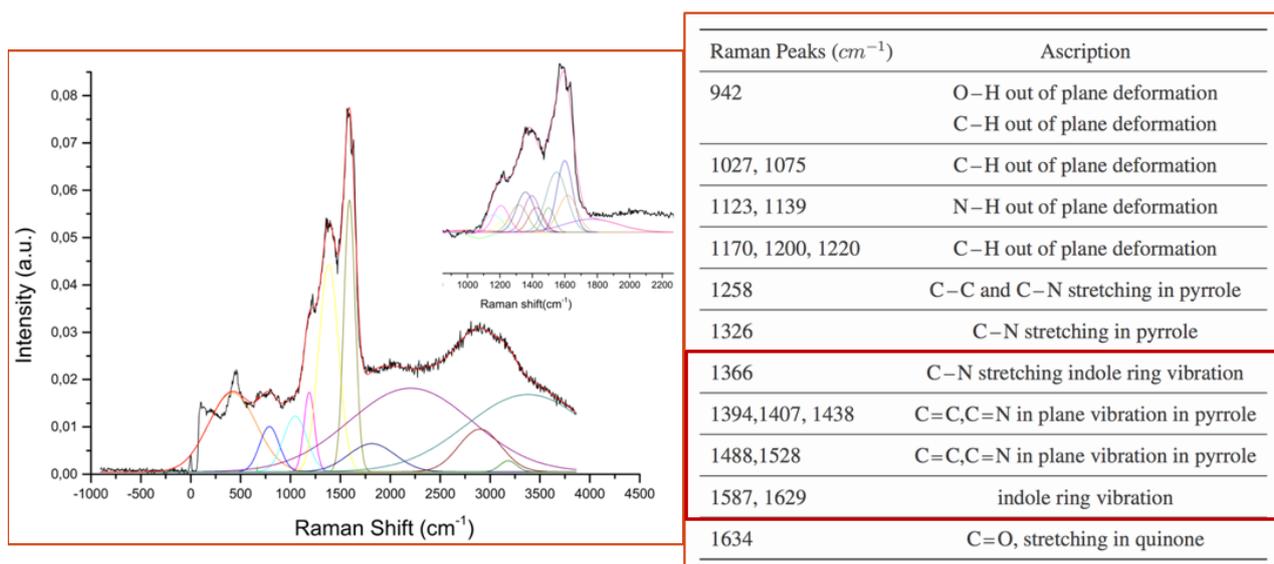
**Tabella 2.** Immagini AFM di campioni dei film sottili di eumelanina a partire da uno dei precursori investigati (DHI). È riportata anche una misura di film di PEDOT:PSS.

DHI		DMI	
DHICA		DAI	
MeDHI		PEDOT:PSS	

In tutti i casi la rugosità osservata è abbastanza bassa (intorno a 1.3 nm) dimostrando la praticabilità della procedura adottata per ottenere film di qualità adeguata per la fabbricazione di dispositivi. Un aspetto interessante da considerare riguarda la morfologia del film da DHICA caratterizzata da una significativa rugosità probabilmente legata alla natura fortemente polare del DHICA che impedisce una efficace riorganizzazione dei monomeri durante il processo polimerizzativo.

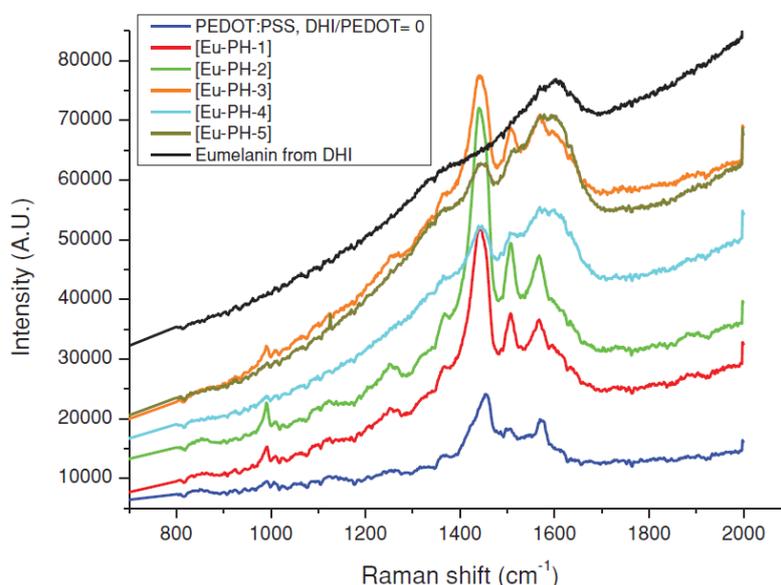
Risultati analoghi sono stati ottenuti sui substrati plastici ed inorganici, mentre nel caso dei metalli la rugosità prevalente misurata riflette quella del substrato stesso che presentano livelli di maggiore rugosità.

Ulteriore caratterizzazione dei materiali è stata ottenuta con la spettroscopia RAMAN. Nella Figura 5. è riportato uno studio dettagliato sui segnali RAMAN della melanina da DHI, che ha consentito di confermare sulla base dei dati di letteratura la effettiva conversione del precursore indolico in polimero melanico. Analoghe misure sono state effettuate per gli altri precursori.



**Figura 5.** Spettro Raman dei film prodotti per soluzione di 200 mg / ml di DHI, dopo la polimerizzazione. Il lo spettro sperimentale è stato analizzato mediante una procedura di deconvoluzione usando 13 Funzioni gaussiane; nell'inserto viene mostrato un focus dei principali picchi Raman analizzati per mezzo di una procedura di deconvoluzione usando 15 funzioni gaussiane. a destra ai principali segnali legati ai gruppi funzionali osservabili nelle melanine.

In **Figura 6**, sono anche riportati spettri RAMAN dei film di PEDOT:PSS e di miscele PEDOT:PSS:eumelanina che indicano chiaramente la coesistenza di picchi caratteristici di eumelanina e PEDOT: segnali PSS negli spettri delle miscele, con un contributo relativo agli spettri che riflettono i relativi rapporti nelle miscele. In particolare, la presenza di eumelanina nelle miscele è associata a un significativo spostamento rosso dei picchi principali tra il 1400 e 1500  $\text{cm}^{-1}$ , corrispondente alla  $C\alpha=C\beta$  che si estende su l'anello di tiofene in PEDOT. Inoltre, picchi di  $C\alpha=C\beta$  compaiono nei film più intensi nelle miscele PEDOT:PSS:eumelanina rispetto al solo Clevis PH-1000. In letteratura è riportato che il picco  $C\alpha=C\beta$  subisce uno spostamento rosso quando il tiofene l'anello cambia da un benzenoide a spirale a un chinonoide lineare, gli elementi che appaiono qui sono quindi indicatori di un miglioramento della cristallinità del PEDOT dopo la miscelazione con eumelanina.



**Figura 6.** Spettri Raman dei film prodotti da miscele di PEDOT:PSS e PEDOT:PSS:eumelanina. [EU-PH1: DHI/PEODT = 10 %]; [EU-PH2: DHI/PEODT = 20 %]; [EU-PH3: DHI/PEODT = 30 %]; [EU-PH5: DHI/PEODT = 40 %]; [EU-PH5: DHI/PEODT = 50 %].

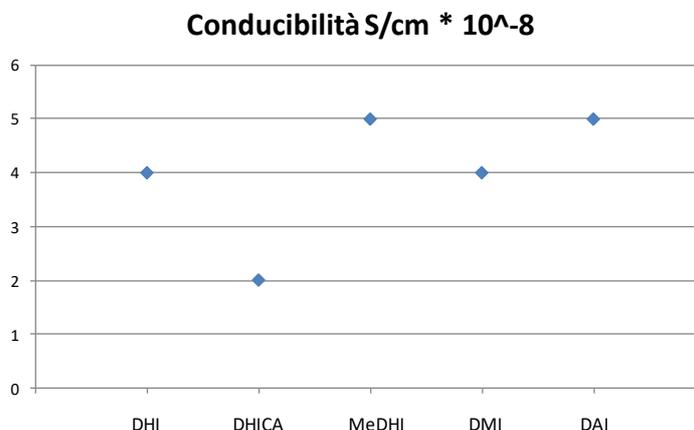
### 2.3 Misure elettriche.

Preliminari caratterizzazioni elettriche sono state effettuate con una configurazione a quattro contatti (van der Pauw, 1958) impiegata per stimare la conducibilità elettrica in corrente continua dei campioni su substrati di vetro. Le misure di alimentazione e corrente sono state fornite da un elettrometro Keithley 6517A e da un pico-amperometro Keithley 6.485, rispettivamente. I campioni su vetro dopo l'essiccazione sono stati contattati da piccole goccioline di colla conduttiva a base d'argento, realizzando una geometria quadrata a quattro contatti (secondo i requisiti di van der Pauw). Le misurazioni elettriche sono state eseguite in aria con un'umidità relativa (RU) di circa il 25%.

Al fine allestire un adeguato laboratorio per le misurazioni elettriche dei substrati alcune attrezzature di consumo e di misura termo ottica sono state specificamente riservate a queste attività anche in prospettive

delle misurazioni da effettuarsi nel prosieguo del programma. In particolare sono stati acquisiti strumenti di lavoro e taglio dei substrati; sensori ottici e sensori termici; elementi di connessione.

La prima caratterizzazione elettrica effettuata ha riguardato la conducibilità dei film poliindolici. Nel **Grafico 1** sono riportate le conducibilità per i film di spessore 200 nm su polietilene.



**Grafico 1.** Valori di conducibilità in film sottili (200 nm) di polimeri indolici (da DHI) in condizioni standard di temperatura e pressione, umidità relativa 75 %.

Tutte le curve I-V associate alle misure riportate in grafico mostrano un comportamento ohmico, ma con una resistenza estremamente diversa: Il comportamento così rigorosamente lineare I-V è già stato osservato per i pigmenti di eumelanina ad una vasta gamma di tensioni,<sup>7</sup> sebbene alcune deviazioni da comportamento ohmico è stato riportato ad alte tensioni<sup>8</sup> (il comportamento nonohmico I – V caratteristico della legge di Child a voltaggio sufficientemente elevato può essere una firma del trasporto ionico<sup>9</sup>). Un confronto affidabile tra i campioni di spessore noto è dato dall'elettrico resistività  $\rho$  (o, equivalentemente, conducibilità  $s = 1/\rho$ ), che è stato ottenuto misurando la resistenza della geometria adottata attraverso l'algoritmo van der Pauw.<sup>10</sup>

Sulla base di queste misurazioni preliminari è stato possibile accertare la efficacia del processo di preparazione e fabbricazione dei film sottili poliindolici che costituiranno la base di lavoro per la integrazione dei layer attivi nei dispositivi termoelettrici. In fatti i dati ottenuti sono coerenti con le caratteristiche di materiali analoghi e la riproducibilità delle misure conferma l'ottenimento di un protocollo robusto per questa prima fase del processo dal materiale al dispositivo.

### 3 Conclusioni

Nell'ambito del progetto "Microgeneratori termoelettrici: Ideazione e sperimentazione di processi innovativi di deposizione/formatura di nuovi materiali termoelettrici organici" le attività svolte dal cobeneficiario UNINA sono state focalizzate alla ricerca di materiali termo elettrici innovativi, anche caratterizzati dal possesso di proprietà aggiuntive, rispetto alla sola figura di merito TE, quali adesività sui substrati vari, biocompatibilità, biodegradabilità e sostenibilità di produzione e processing.

In questa prima fase del programma di ricerca è stato sviluppato e consolidato il processo di lavorazione dei materiali polindolici, le eumelanine a partire dalla preparazione di precursori monomerici, passando per la messa a punto del protocollo di deposizione fino alla preparazione di film sottili ed a misure elettriche preliminari. Alcuni iniziali esperimenti miranti alla preparazioni di blend PEDOT:PSS eumelanina sono stati avviati confermando l'efficacia, anche in presenza di PEDOT:PSS dei protocolli in fase solida per la polimerizzazione ossidativa dei 5,6-diidrossiindoli.

In questa fase di avanzamento i risultati ottenuti consentono di programmare lo sviluppo delle successive fasi di lavoro necessarie all'utilizzo dei nuovi materiali nei dispositivi microgeneratori TE.

## 4 Riferimenti bibliografici

1. Taggart, D. K.; Yang, Y.; Kung, S.-C.; McIntire, T. M.; Penner, R. M., *Enhanced Thermoelectric Metrics in Ultra-long Electrodeposited PEDOT Nanowires*. *Nano Letters* **2011**, *11*, 125-131.
2. Chang, K.-C.; Jeng, M.-S.; Yang, C.-C.; Chou, Y.-W.; Wu, S.-K.; Thomas, M. A.; Peng, Y.-C., *The Thermoelectric Performance of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/Poly(4-styrenesulfonate) Thin Films*. *J Electron Mater* **2009**, *38*, 1182-1188.
3. Kim, D.; Kim, Y.; Choi, K.; Grunlan, J. C.; Yu, C., *Improved Thermoelectric Behavior of Nanotube-Filled Polymer Composites with Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Poly(styrenesulfonate)*. *ACS Nano* **2010**, *4*, 513-523.
4. Russ, B.; Glauddell, A.; Urban, J. J.; Chabinyk, M. L.; Segalman, R. A., *Organic thermoelectric materials for energy harvesting and temperature control*. *Nat Rev Mater* **2016**, *1*.
5. Siddique, A. R. M.; Mahmud, S.; Heyst, B. V., *A review of the state of the science on wearable thermoelectric power generators (TEGs) and their existing challenges*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2017**, *73*, 730-744.
6. Edge, R.; D'Ischia, M.; Land, E. J.; Napolitano, A.; Navaratnam, S.; Panzella, L.; Pezzella, A.; Ramsden, C. A.; Riley, P. A., *Dopaquinone redox exchange with dihydroxyindole and dihydroxyindole carboxylic acid*. *Pigment Cell Research* **2006**, *19*, 443-450.
7. Jastrzebska, M. M.; Isotalo, H.; Paloheimo, J.; Stubb, H., *Electrical conductivity of synthetic DOPA-melanin polymer for different hydration states and temperatures*. *Journal of Biomaterials Science-Polymer Edition* **1995**, *7*, 577-586.
8. Osak, W.; Tkacz, K.; Slawinski, J.; Czternastek, H., *DIELECTRIC-RELAXATION IN SYNTHETIC MELANIN*. *Biopolymers* **1989**, *28*, 1875-1883.
9. Glasser, L.; Fiederlein, R. L., *Neutrophil migration under agarose: quantitation and variables*. *American journal of clinical pathology* **1979**, *72*, 956-962.
10. van der Pauw, L. J., *IMPEDANCE MATRIX OF COUPLED PIEZOELECTRIC RESONATORS*. *Philips Research Report* **1973**, *28*, 158-178.

## 5 Abbreviazioni ed acronimi

TE:	Termo Elettrico
OLED:	Organic Light Emitting Diode
ITO	Indium Tin Oxide
AFM	Microscopia a Forza Atomica
CNT	Nano Tubi di Carbonio
PEDOT:PSS:	poli(3,4-etilenediossiofene) polistirene solfonato
DHI:	5,6-diidrossindolo
DHICA:	5,6-diidrossiindolo-2-acido carbossilico
MeDHI:	5,6 -diidrossi-1-metilindolo
DAI:	5,6-diacetossiindolo
DMI:	5,6-dimetossiindolo

Dr. Alessandro Pezzella

Ph.D. in Chimica nel 1997 presso l'Università degli Studi di Napoli "Federico II".

Ha svolto ricerche principalmente nel campo della polimerizzazione del 5,6-diidrossindolo, della caratterizzazione del pigmento melanina (eu) e del comportamento ossidativo dei composti fenolici associati ai meccanismi molecolari alla base delle patologie degenerative. meccanismi molecolari alla base di patologie degenerative. Negli ultimi dieci anni la sua attività di ricerca si è concentrata anche sullo sfruttamento di polimeri bioispirati e composti eterociclici nell'elettronica organica e nella bioelettronica.

La sua attività di ricerca ha prodotto oltre 100 pubblicazioni tra cui brevetti nazionali e internazionali, articoli di ricerca, recensioni e capitoli di libri. I principali risultati della ricerca sono rappresentati dalla identificazione di percorsi endogeni di formazione di neurotossine rilevanti per gli ambienti biologici; la definizione di questioni aperte nella ricerca sulla melanina (solubilità; struttura; morfologia); la progettazione e lo sviluppo di protocolli ad hoc per la fabbricazione di dispositivi elettronici e optoelettronici a base di eumelanina.

Ha avviato e diretto collaborazioni nazionali e internazionali con diversi gruppi di chimica e in contesti interdisciplinari. Coordina un gruppo interdisciplinare nell'area di ricerca di Napoli, affrontando lo sfruttamento dell'eumelanina naturale del pigmento nell'elettronica organica. Le attività di ricerca in questo campo stanno rivelando le principali potenzialità dell'eumelanina come interfaccia attiva biocompatibile tra dispositivi elettronici e colture cellulari. Uno studio pionieristico su questo argomento ha portato allo sviluppo e alla fabbricazione di substrati di eumelanina (film sottili di eumelanina: ETF) per la crescita e la differenziazione delle cellule staminali. Questa tecnologia si è aperta anche alla modellazione 3D dei substrati di eumelanina e alla fabbricazione di architetture microtubulari. Studi paralleli stanno affrontando il miglioramento e la modulazione delle proprietà elettriche degli ETF.

# Ricercatore ospite presso:

2005-2007 Daresbury Synchrotron Laboratory of CCRC (Council for the Central Laboratory of the Research Councils, UK)

2007-2015 Lund Laser Center (LLC) Lund Se.

2016 École Polytechnique de Montréal, CAN

2016 Università della California, Santa Cruz, Stati Uniti

# Dal 2014 membro della Scuola di Dottorato in Chimica presso l'Università degli Studi di Napoli Federico II.

# Membro della Società Chimica Italiana (SCI); Società europea per la ricerca sulle cellule pigmentarie (ESPCR); European Material Research Society (EMRS)

# Associato a:

- Istituto per polimeri, compositi e biomateriali (IPCB), CNR, Via Campi Flegrei34, I-80078 Pozzuoli, NA, Italia

- Istituto Nazionale di Fisica Nucleare (INFN - Italia)

- Consorzio nazionale interuniversitario di scienza e tecnologia dei materiali (INSTM - Italia).

# Comitato organizzatore: <https://www.orbitaly2019.eu/>

Prof. Paola Manini

La Dr Paola Manini ha conseguito la laurea in Chimica presso l'Università di Napoli Federico II nel 1997. Nel 2002 ha conseguito il dottorato di ricerca in Scienze Chimiche sempre presso la stessa Università discutendo una tesi sulla reattività di neurotrasmettitori monoamminici con aldeidi di rilevanza biologica. Dal 2002 al 2006 è risultata vincitrice di borse di studio da parte dell'Associazione Italiana per la Ricerca sull'Anemia di Fanconi (A.I.R.F.A.), del Ministero della Sanità e del Ministero dell'Università e della Ricerca, e di un assegno di ricerca presso il Dipartimento di Chimica Organica e Biochimica dell'Università di Napoli Federico II.

Dal 2016 è Professore Associato presso il Dipartimento di Scienze Chimiche. L'attività scientifica della Dr Manini è documentata da 68 pubblicazioni comprendenti articoli originali su riviste internazionali, 5 review, un capitolo di libro, e due commentari, e da 35 comunicazioni a convegni sia nazionali che internazionali. L'attività di ricerca del gruppo della Dr.ssa Manini può essere suddivisa secondo tre tematiche principali, una riguardante lo studio dei processi chimici a carico di molecole di interesse biologico che intervengono in condizioni di stress ossidativo, una riguardante lo sviluppo di procedure innovative per la sintesi di composti eterociclici di interesse nell'organo-elettronica, e un'altra riguardante il design, la sintesi e la caratterizzazione di nuovi materiali ispirati alle melanine di potenziale interesse nell'organo-elettronica.