



Stampa serigrafica e caratterizzazione di dispositivi termoelettrici a base di PEDOT:PSS e PEDOT:PSS/CNT

Antonio Imparato, Riccardo Miscioscia, Anna De Girolamo
Del Mauro

STAMPA SERIGRAFICA E CARATTERIZZAZIONE DI DISPOSITIVI TERMOELETTRICI A BASE DI PEDOT:PSS E PEDOT:PSS/DWCNT E LORO CARATTERIZZAZIONE MORFOLOGICA ED ELETTRICA (LA2.3)

Antonio Imparato (ENEA), Riccardo Miscioscia (ENEA), Anna De Girolamo Del Mauro (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: *Tecnologie*

Progetto: Materiali di frontiera per usi energetici

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

Linea di attività: LA2.3 Dispositivi termoelettrici Sviluppo ed ottimizzazione dei dispositivi termoelettrici

Responsabile del Progetto: Daniele Mirabile Gattia, ENEA

Responsabile del Work package: Amelia Montone ENEA

Indice

SOMMARIO.....	3
1 STAMPA DI DISPOSITIVI TERMOELETRICI.....	5
1.1 STAMPA FILM DI PEDOT:PSS E CNT/PEDOT:PSS	6
2 CARATTERIZZAZIONE DISPOSITIVI.....	11
3 CONCLUSIONI.....	22
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	23

Sommario

Come previsto nel PTR del progetto, nel terzo anno di attività sono stati ultimati i lavori relativi alla LA 2.3. Nel report sono descritte le attività relative allo studio e all'applicazione di film organici, a base di PEDOT:PSS e suoi compositi aventi diverse concentrazioni di nanotubi di carbonio opportunamente ottimizzati, per la realizzazione di dispositivi termoelettrici. I film polimerici e le interconnessioni necessarie alla sintesi dei TEG sono stati realizzati mediante stampa serigrafica. Tale tecnologia di stampa ha mostrato in generale flessibilità e applicabilità nella realizzazione di dispositivi e piccoli moduli. L'ottimizzazione dei generatori termoelettrici è stata perseguita sia nella scelta e nella formulazione degli inchiostri, sia nel trattamento chimico dei film, sia nella formulazione di compositi mediante dispersione di nanotubi di carbonio a doppia parete (DWCNT). Allo stato attuale, quest'ultima è una via poco esplorata rispetto ai lavori fatti sulle dispersioni di nanotubi che si concentrano prevalentemente sulla loro versione a singola parete (SWCNT).

Introduzione

Nell'attuale contesto economico e sociale, il recupero di energia da fonti di calore disperso (waste heat), costituisce un'interessante prospettiva anche nell'alimentazione di piccoli carichi elettrici spazialmente distribuiti e poco accessibili, spesso in scenari difficilmente compatibili con la presenza di un sistema di accumulo o con una linea di alimentazione elettrica [1].

L'utilizzo e lo scambio di energia termica sono fattori indispensabili in numerosi processi industriali e, spesso, una rilevante aliquota di questa energia viene persa a valle degli stessi processi senza essere recuperata. Basti pensare ai gas di scarico in uscita da forni o da motori a combustione e turbine a gas, ovvero all'acqua di raffreddamento impiegata negli impianti di trattamento della carta, nei sistemi di cottura e riscaldamento degli alimenti, nelle fabbriche di prodotti chimici, cemento, vetro ecc. Se in generale il recupero di energia termica ad alta ($>625^{\circ}\text{C}$) e media (da 225 a 625°C) temperatura sia considerato preferibile ai fini della conversione in altre forme energetiche e in particolare in energia elettrica, nell'epoca dei dispositivi elettronici indossabili e dell'Internet delle cose (IoT), anche le fonti a bassa temperatura (da 25°C a 225°C) iniziano a divenire appetibili in virtù della modesta potenza elettrica richiesta da queste applicazioni e a causa delle difficoltà che si riscontrano nell'introdurre in loco altre fonti di generazione e/o accumulo di energia. In particolare, nel campo del recupero di energia da fonti a bassa temperatura, numerosi lavori in letteratura prevedono che l'impiego di speciali generatori termoelettrici (TEG) come sorgente di alimentazione elettrica possa presto configurarsi come tecnologia abilitante nello sviluppo di dispositivi elettronici indossabili autoalimentati (wearable self-powered devices) [2-4]. A tal fine, si richiede che il calore disperso nell'ambiente dal corpo umano sia efficientemente convogliato verso il generatore termoelettrico. Pertanto, si richiede che il design di tali dispositivi e generatori sia tale da permettere, da un lato il massimo comfort per la persona che indossa il dispositivo, dall'altro la massimizzazione della differenza di temperatura e della superficie di contatto utile allo scambio termico incrementando, così, il più possibile la quota di energia recuperata. Inoltre, è di fondamentale importanza l'impiego in tali dispositivi di materiali non tossici o, auspicabilmente, biocompatibili. È inoltre importante che tali materiali possano essere depositati da soluzione su substrati flessibili mediante processi a basso costo aumentandone la produttività e abbattendone l'impatto ambientale. In questo contesto, e in un'ottica di maggior dettaglio, materiali e tecnologie dell'Elettronica Organica consentono di formulare soluzioni e prodotti sostenibili perché ottenuti da processi produttivi più efficienti e con minore dispendio di materiali ed energia, più produttivi perché basati su tecnologie di lavorazione su nastro continuo (stampa), più adatti allo scopo perché caratterizzati da superfici flessibili e adattabili allo scenario e con potenzialità di sviluppo estremamente elevata poiché basati sulla possibilità di ingegnerizzare i materiali attivi così come previsto dalla Scienza dei Materiali.

1 Stampa di dispositivi termoelettrici

Il layout utilizzato per la realizzazione dei dispositivi termoelettrici è mostrato in figura 1.

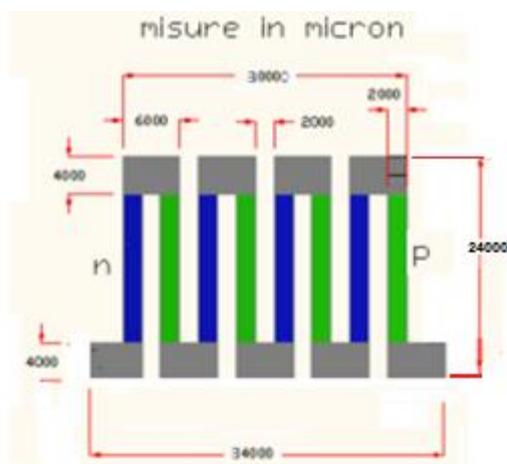


Figura 1 - Layout del dispositivo termoelettrico stampato

Il dispositivo, formato da quattro termocoppie in serie, utilizza come mezzo trasportatore di lacune (materiale “p”) il PEDOT:PSS e la sua variante con dispersione di nanotubi di carbonio (PEDOT:PSS/CNT) con differenti percentuali in peso di CNT (10%, 25% 50% CNT). Come materiale “n” viene utilizzato l’argento così come per i contatti tra i materiali “p” ed “n” e per le connessioni esterne.

Le dimensioni del dispositivo sono tali da essere compatibili con il sistema predisposto per la caratterizzazione elettrica che adotta come riscaldatori due moduli Peltier TEC1-12706 da 12V, 60W max di dimensioni 40 mm X 40 mm. I dispositivi sono realizzati su substrato flessibile PEN opportunamente trattato per favorire e migliorare l’adesione della pasta di PEDOT:PSS.

Per la stampa serigrafica del dispositivo sono utilizzati tre differenti telai di stampa mostrati in figura 2 e le loro caratteristiche riportate in tabella I

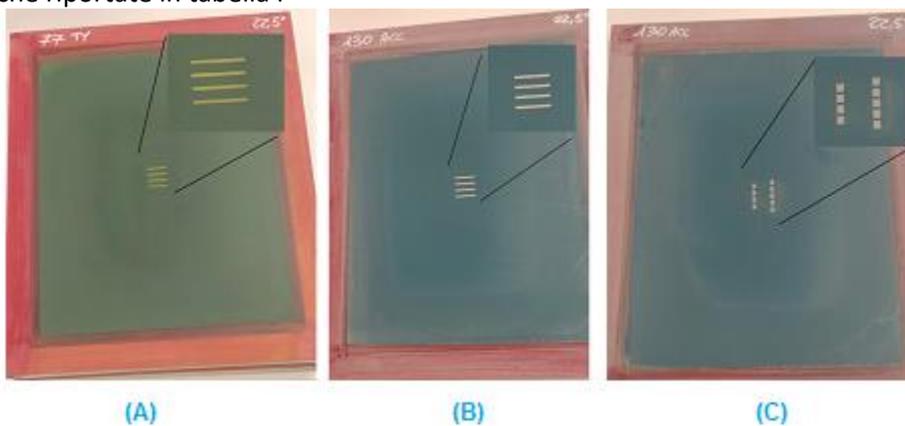


Figura 2 - Telai serigrafici utilizzati per la stampa del dispositivo termoelettrico

Tabella I - Proprietà telai serigrafici in funzione del tipo di pasta

Tipo	Numero fili per cm	Diametro fili [μm]	Apertura [μm]
A	77	54	75
B	130	30	47
C	130	30	47

Per la realizzazione dei dispositivi, sono state effettuate stampe in tre fasi successive più un trattamento intermedio dei film di PEDOT:PSS in Glicole etilenico:

- Stampa del PEDOT:PSS utilizzando il telaio A di figura 2
- Trattamento in glicole etilenico del film stampato
- Stampa dell'argento utilizzando il telaio B di figura 2
- Stampa dell'argento per i contatti utilizzando il telaio C di figura 2

Al termine di ogni fase, il film stampato viene posto in forno a 140°C per 1h per eliminare i residui di solvente presenti al suo interno.

1.1 Stampa film di PEDOT:PSS e CNT/PEDOT:PSS

I film sono stati stampati su substrati di PEN prodotti dalla Dupont con sigla Teonex Q51 con spessore di 125 µm. Prima di essere utilizzati, i substrati sono stati lavati mediante sonicazione dapprima in acqua deionizzata, poi in iso-propanolo e successivamente asciugati in forno a 130 °C. Successivamente, tali substrati sono stati sottoposti ad un trattamento superficiale mediante effetto corona (150W, 1.5KV) per 10 secondi allo scopo di migliorarne la bagnabilità e favorire l'adesione della pasta serigrafica alla sua superficie.

Per la realizzazione dei film di PEDOT:PSS e PEDOT:PSS /CNT è stata utilizzata una soluzione commerciale prodotta dalla Heraeus con sigla Clevios PH1000 opportunamente trattata termicamente per aumentarne il grado di viscosità rendendolo compatibile con la tecnica di stampa serigrafica adottata.

L'ottimizzazione delle paste polimeriche e dei parametri di stampa per ottenere film con le migliori caratteristiche di spessore e rugosità superficiale sono oggetto del report sull'attività relativa ai materiali.

La tabella II riassume i valori ottimizzati dei parametri di stampa che sono stati determinati per i film di PEDOT:PSS.

Tabella II - Parametri di stampa per i film di PEDOT:PSS AGFA

Snap-off [mm]	Velocità racla [mm/sec]	Pressione racla [kg]
1.5	150	4

Per uno studio più approfondito delle prestazioni del dispositivo finale, sono stati realizzati film di PEDOT:PSS e PEDOT:PSS/CNT di spessore crescente effettuando la deposizione per stampa serigrafica di 1, 2 e 3 strati sovrapposti. Ogni film successivo al primo è stato ottenuto dopo l'essiccazione in forno a 140° del film precedente sul quale esso andrà a sovrapporsi così da garantire l'eliminazione del solvente (acqua) da esso. Le difficoltà di allineamento non hanno consentito di realizzare stampe successive con film perfettamente sovrapposti per un numero maggiore di 3 strati poiché, all'aumentare del numero di strati di PEDOT:PSS sovrapposti, anche un minimo disallineamento può determinare l'aumento della larghezza delle strutture deposte rischiando una parziale sovrapposizione del PEDOT la pista in argento ad essa adiacente generando un corto circuito.

In base agli studi di letteratura e ai risultati riportati nel report relativo all'attività sui materiali, i film appena stampati di PEDOT:PSS e PEDOT:PSS/CNT sono stati trattati con etilene glicole (EG) per migliorarne le proprietà termoelettriche.

Le figure seguenti mostrano i risultati della caratterizzazione al profilometro ottico per la misura dello spessore e della rugosità dei film di PEDOT:PSS al variare delle percentuali di nanotubi di carbonio in essi dispersi e al variare del numero di stampe sovrapposte.

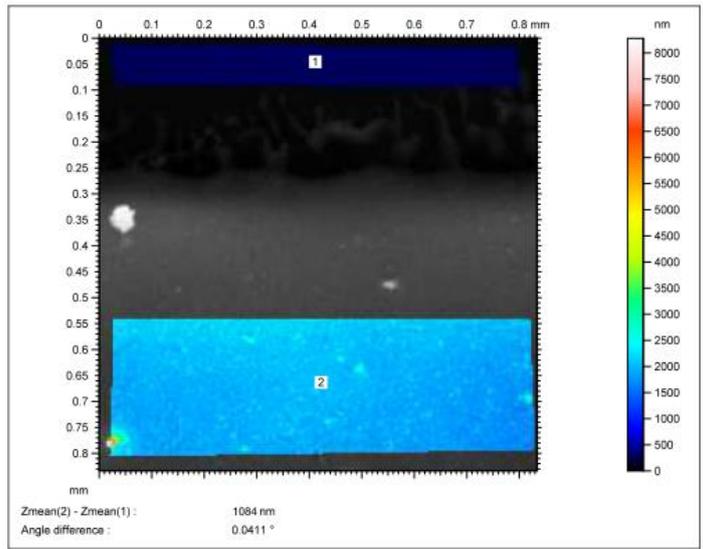


Figura 3 - Spessore del film di PEDOT:PSS - 2 stampe

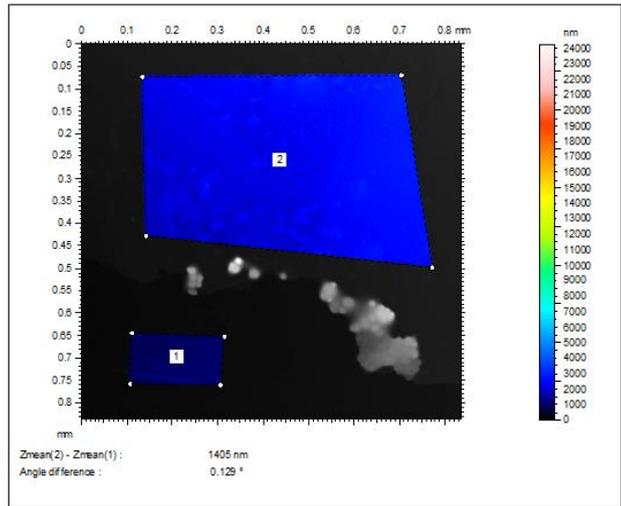


Figura 4 - Spessore del film di PEDOT:PSS - 3 stampe

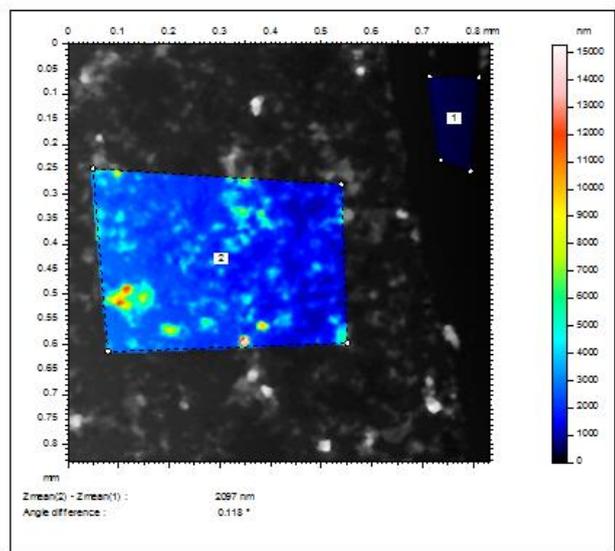


Figura 5 - Spessore del film di PEDOT:PSS con 10% CNT - 2 stampe

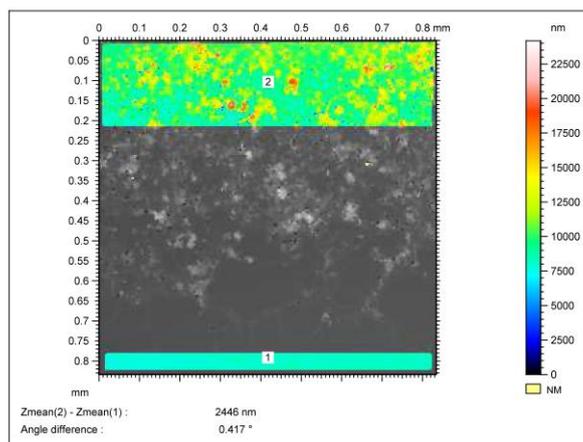


Figura 6 - Spessore del film di PEDOT:PSS con 10% CNT - 3 stampe

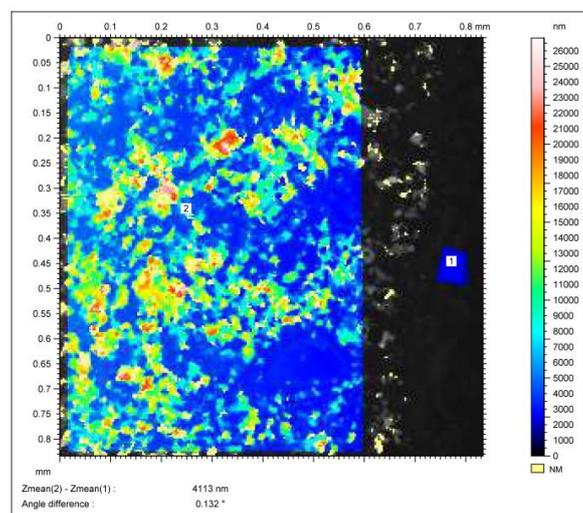


Figura 7 - Spessore del film di PEDOT:PSS con 25% CNT - 2 stampe

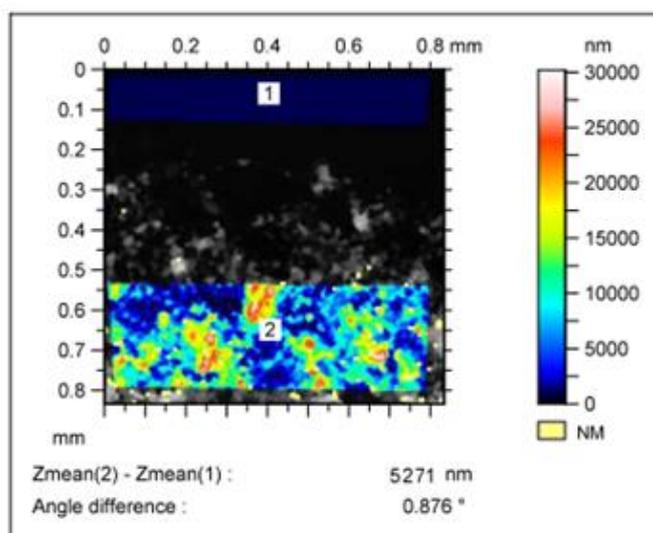


Figura 8 - Spessore del film di PEDOT:PSS con 25% CNT - 3 stampe

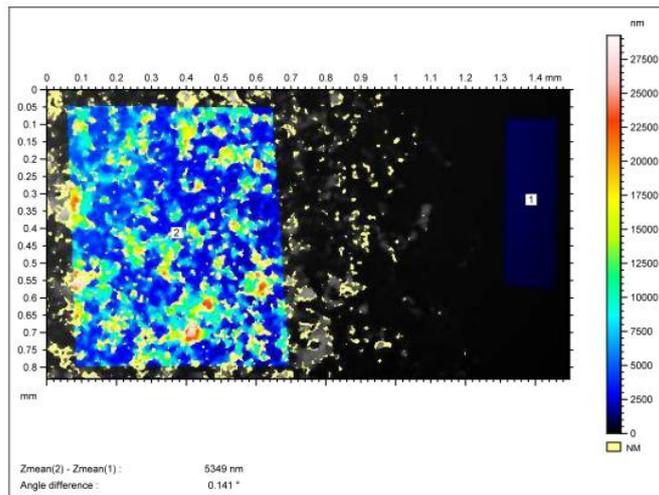


Figura 9 - Spessore del film di PEDOT:PSS con 50% CNT - 2 stampe

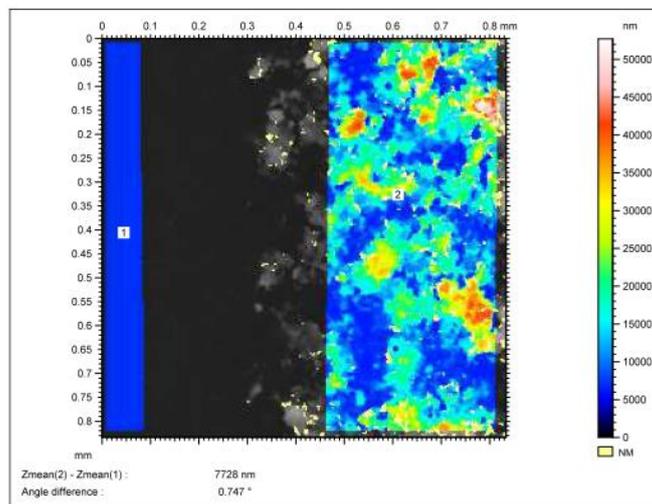


Figura 10 - Spessore del film di PEDOT:PSS con 50% CNT - 3 stampe

Come atteso, lo spessore dei film cresce all'aumentare della percentuale di CNT all'interno dell'inchiostro ottenendo spessori fino a 7700 nm nel caso in cui la percentuale è del 50%.

Per la stampa dell'argento, usato come materiale "n" e come interconnessione tra i materiali "p" ed "n", è stata utilizzata una pasta serigrafica commerciale prodotta dalla GenesInk con codice Smart Screen P le cui caratteristiche fisiche e chimiche fornite dal produttore sono riportate nella Tabella III.

Tabella III - Caratteristiche fisiche e chimiche della pasta serigrafica di argento

Produttore	Codice	% solida	Viscosità [Pa*s]	Temperatura di Curing [°C]	Tempo Curing [min]	Resistività [mΩ*cm]
GenesInk	Smart Screen P	55	4.2-5.2	150	5	0.005

La tabella IV riporta le caratteristiche del telaio serigrafico utilizzato per la stampa così come richieste dal produttore della pasta..

Tabella IV - Proprietà telaio serigrafico per la pasta di Ag GenesInk Smart Screen P

Numero fili per cm	Diametro fili [μm]	Apertura [μm]
130	30	47

Le stampe dei film di argento sono state effettuate con i parametri riportati in tabella V ricavati da precedenti studi effettuati per l'ottimizzazione dello spessore e della rugosità.

Tabella V - Parametri stampa per il film di argento

Produttore Pasta serigrafica	Snap-off [mm]	Velocità racla [mm/sec]	Forza racla [Kg]
GenesInk	0.6	100	4

Le caratteristiche di spessore e rugosità del film di argento sono mostrate nella figura 11.

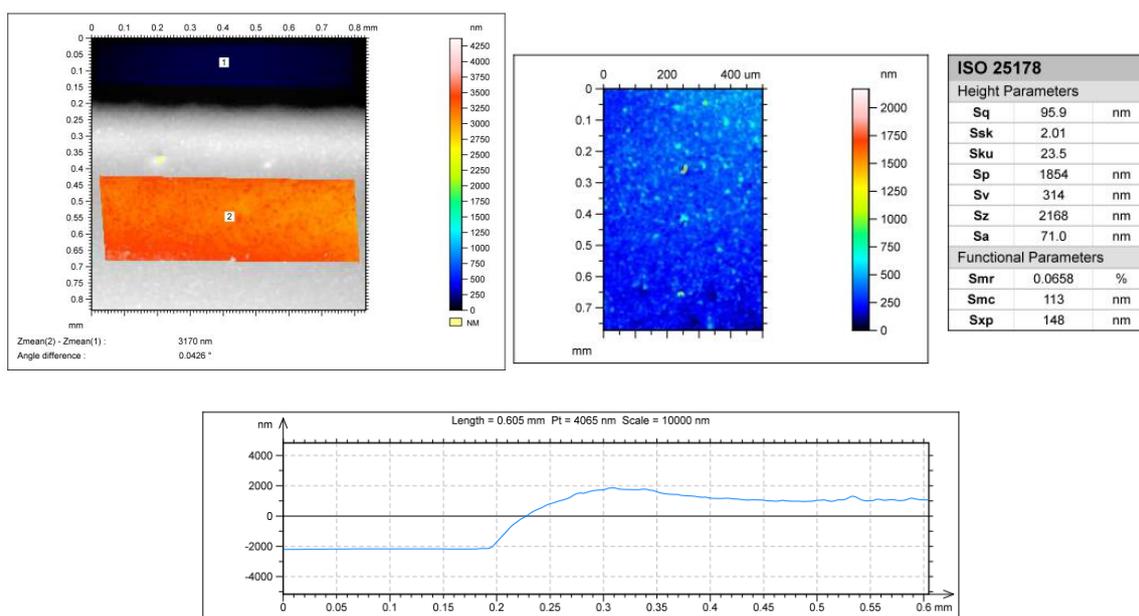


Figura 11 - Immagini al profilometro ottico dello spessore e rugosità del film di argento

In figura 12 sono mostrati i dispositivi realizzati effettuando 1, 2 e 3 stampe sovrapposte di PEDOT:PSS/CNT.

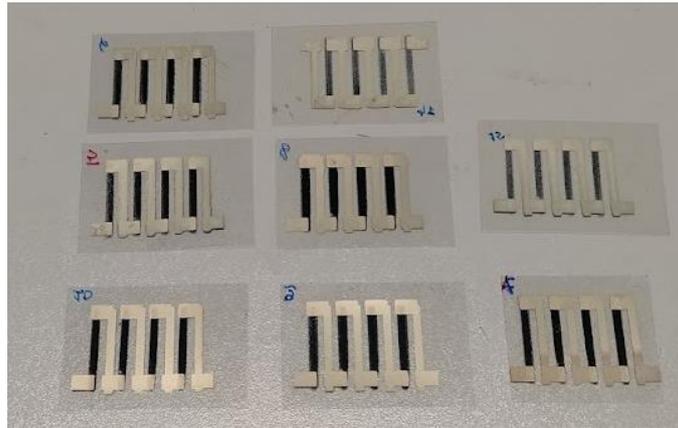


Figura 12 - Moduli realizzati con diverso numero di strati di PEDOT:PSS/CNT e diverso spessore

Dalla figura 12 si può notare come all'aumentare del numero di strati di PEDOT:PSS/CNT sovrapposti, anche un minimo disallineamento può determinare l'aumento della larghezza del film per cui una stampa successiva può sovrapporsi parzialmente con il film di argento vicino e provocare un corto circuito.

2 Caratterizzazione dispositivi

La caratterizzazione elettrica dei dispositivi stampati è stata effettuata mediante un sistema di misura in vuoto interamente realizzato presso i nostri laboratori di Portici. Il sistema è costituito da una camera in cui viene praticato il vuoto mediante due pompe (una rotativa e una turbomolecolare). Dette pompe, permettono di abbassare la pressione in camera fino a 1×10^{-6} mbar. La base interna della camera ospita una piastra metallica raffreddata sulla quale sono fissate due celle di Peltier pilotate attraverso circuiti di controllo indipendenti attraverso le quali viene imposta una differenza di temperatura ai capi del dispositivo sotto misura. Due termocoppie di tipo "K" sono collegate a due controllori indipendenti allo scopo di impostare e stabilizzare le temperature delle due celle. Due termocoppie di tipo "T" poste a contatto con i contatti elettrici estremi del dispositivo permettono di rilevare contemporaneamente, e nella medesima porzione di superficie del campione, sia la differenza di temperatura a cui questo è sottoposto, sia la tensione e la corrente che esso genera. Mediante il setup così descritto, le grandezze elettriche sono rilevate in condizioni di circuito aperto, di corto circuito e ponendo il modulo in collegamento con un carico resistivo. Le misure elettriche sono effettuate in ambiente di vuoto. Il controllo di temperatura è stato implementato attraverso software dedicato per i controllori termici mentre le misure e le elaborazioni dei dati di tensione elettrica e corrente sono state acquisite mediante un software appositamente scritto in linguaggio Python con primitive PYVISA.

La misura delle tensioni e delle correnti è stata effettuata attraverso un micro-voltmetro e un pico-amperometro, interfacciati ad un personal computer che ne controlla il funzionamento e ne registra i valori misurati. Per le misure sotto carico è stata utilizzata una cassetta di resistenze con valori compresi tra 0.1Ω e $10 M\Omega$.

Le figure 13 e 14 mostrano le immagini dell'intero sistema di misura e il campione all'interno della camera da vuoto.

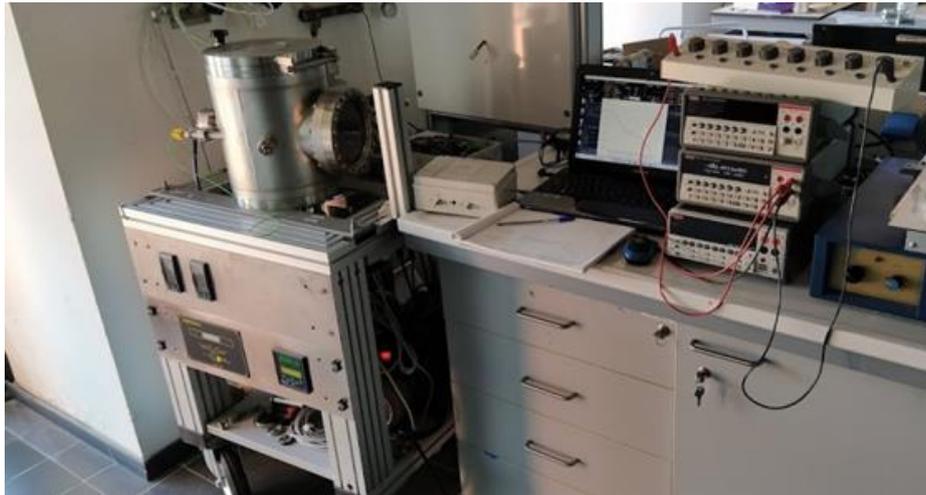


Figura 13. Sistema di caratterizzazione dispositivi

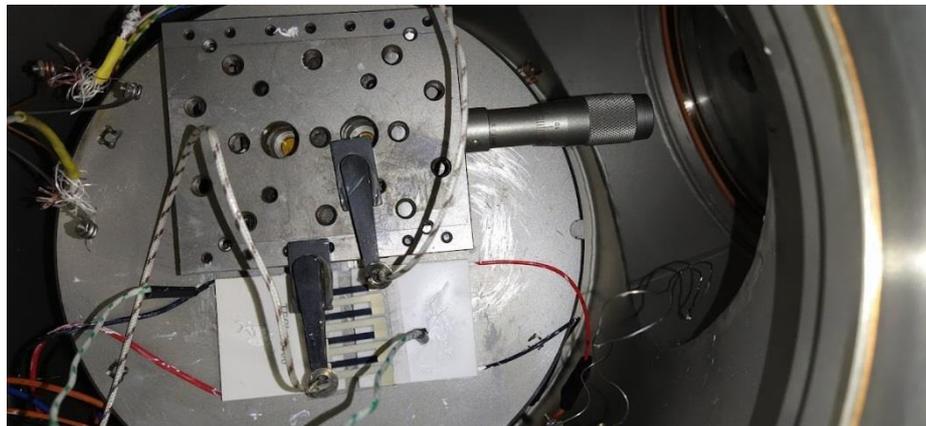


Figura 14. Interno della camera da vuoto e dispositivo sotto misura

La caratterizzazione elettrica è stata effettuata imponendo sul dispositivo tre gradienti di temperatura: $\Delta T=10, 20$ e 30°C ed effettuando le misure di temperatura, tensione e corrente dopo aver atteso che il sistema abbia raggiunto la stabilità termica. Infatti, il software realizzato permette il monitoraggio e la visualizzazione grafica dell'andamento della tensione durante tutto il processo fino al raggiungimento di condizioni stabili per i segnali di differenza di potenziale misurati. Ciò consente di attendere l'equilibrio termico del sistema, condizione necessaria all'acquisizione della misura.

Per migliorare il contatto termico tra il dispositivo e le celle di Peltier un materiale adesivo termococonduttivo è stato interposto tra il substrato del dispositivo e il modulo termoelettrico.

Una volta raggiunto l'equilibrio termico, vengono rilevati i dati del sistema tra cui: la temperatura della piastra raffreddata che supporta le celle Peltier, la temperatura delle celle Peltier su cui è poggiato il substrato, le temperature agli estremi del dispositivo, la temperatura della scatola di riferimento in cui vi sono le giunzioni tra i terminali delle termocoppie di tipo T e i cavi in rame di collegamento con il voltmetro e l'amperometro. Successivamente, vengono misurati i valori di tensione da vuoto (V_{oc}) e di corrente di corto circuito (I_{cc}). Infine, per ogni valore della resistenza di carico viene misurata la differenza di potenziale applicata ai capi del carico dal generatore. Ogni misura di tensione e corrente viene stimata attraverso la media di 300 acquisizioni consecutive effettuate in 10 secondi con errore stimato dello 0.2%.

I dati raccolti sono memorizzati in file di formato adatto alla generazione di grafici.

Nelle figure seguenti sono riportati i grafici elaborati dalle misure effettuate sui dispositivi realizzati mediante stampa di 3 strati sovrapposti di PEDOT:PSS e PEDOT:PSS/CNT con diverse percentuali di CNT.

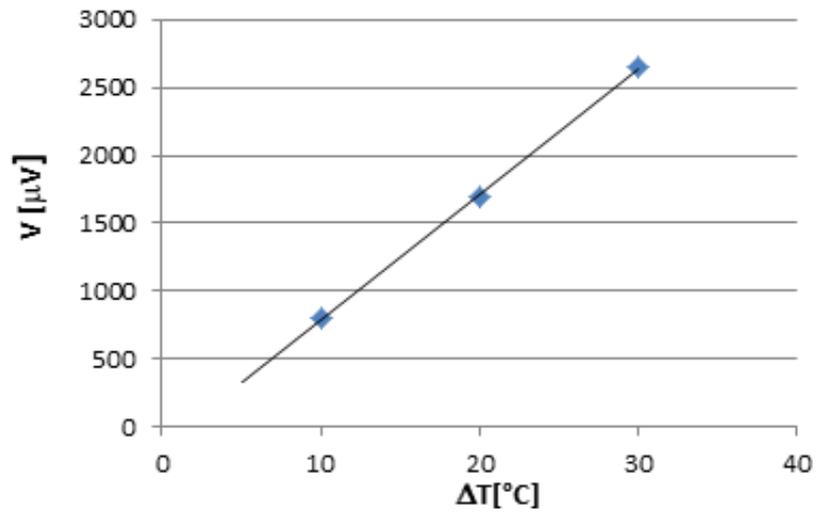


Figura 15 – Andamento Tensione a vuoto in funzione del ΔT PEDOT:PSS - 3 strati

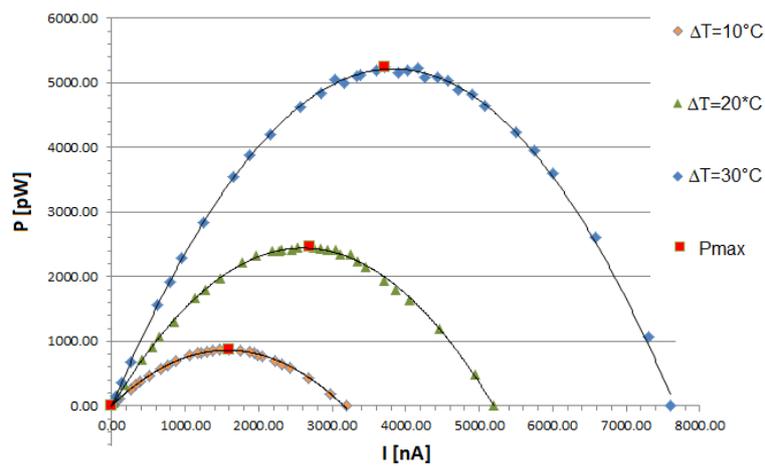


Figura 16 – Andamento Corrente-Potenza e Potenza Max PEDOT:PSS - 3 strati

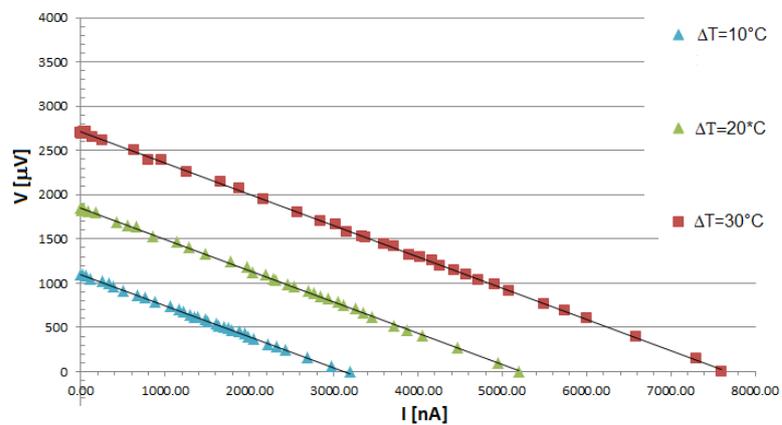


Figura 17 - Andamento Corrente – Tensione a vari ΔT PEDOT:PSS - 3 strati

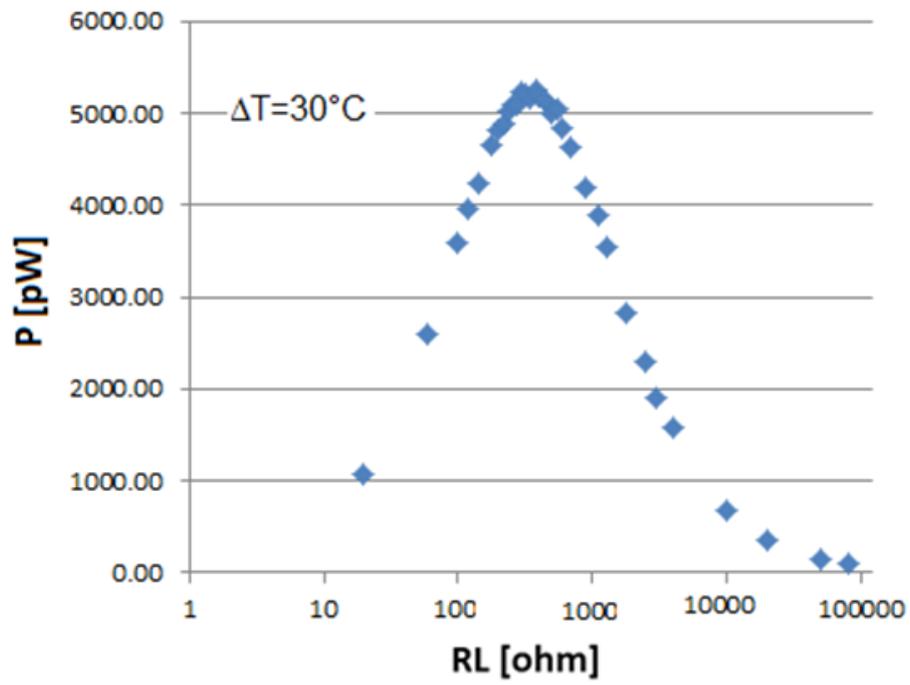


Figura 18 - Andamento Resistenza di carico – Potenza PEDOT:PSS- 3 strati

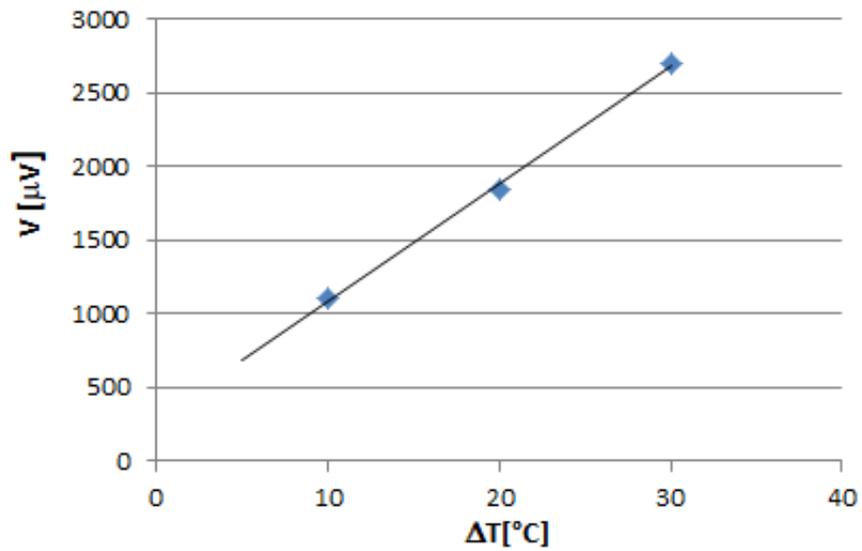


Figura 19 - Andamento Corrente-Tensione PEDOT:PSS con il 10% di CNT - 3 strati

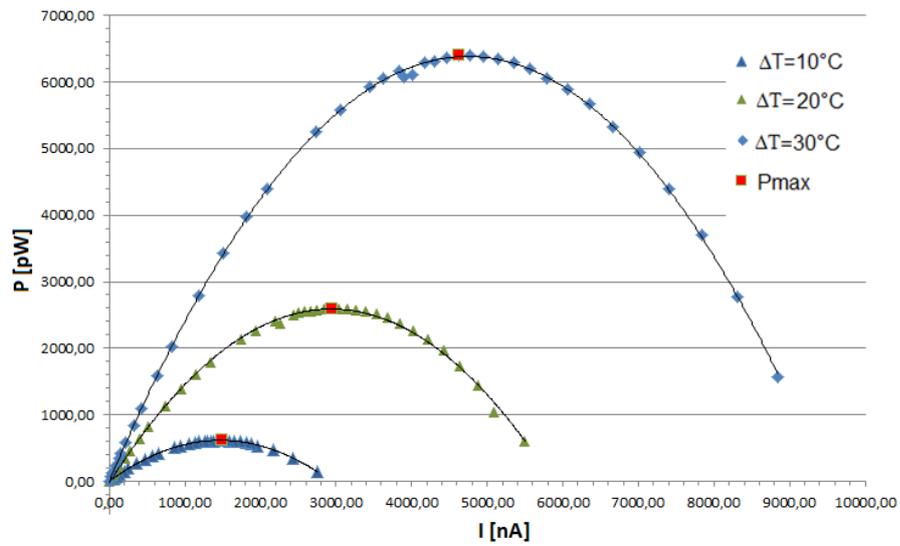


Figura 20 - Andamento Corrente-Potenza e Potenza Max PEDOT:PSS con il 10% di CNT - 3 strati

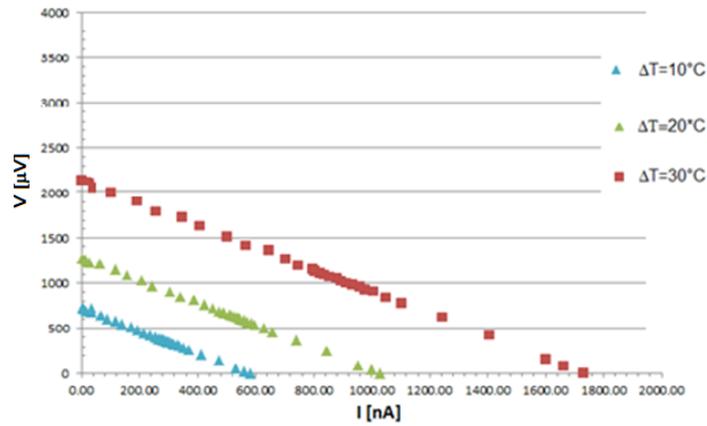


Figura 21 - Andamento Corrente – Tensione a vari ΔT PEDOT:PSS con il 10% di CNT-3 strati

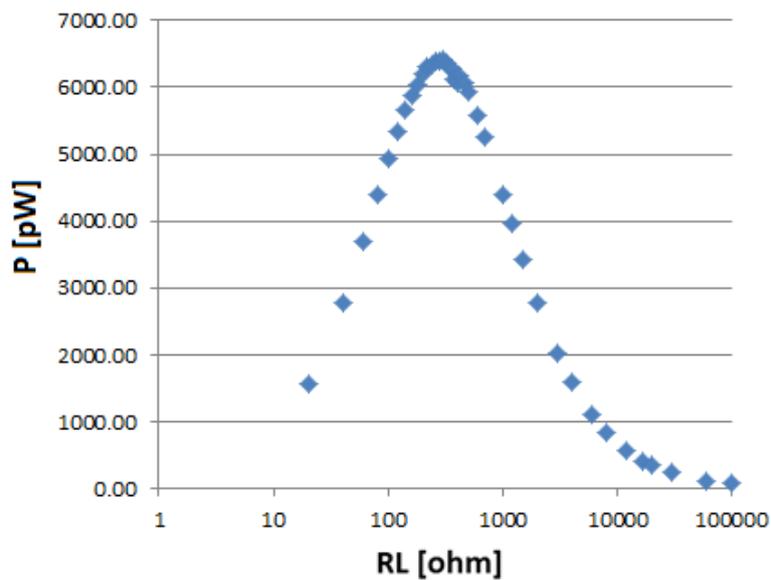


Figura 22 – Andamento Resistenza di carico – Potenza PEDOT:PSS con il 10% di CNT-3 strati

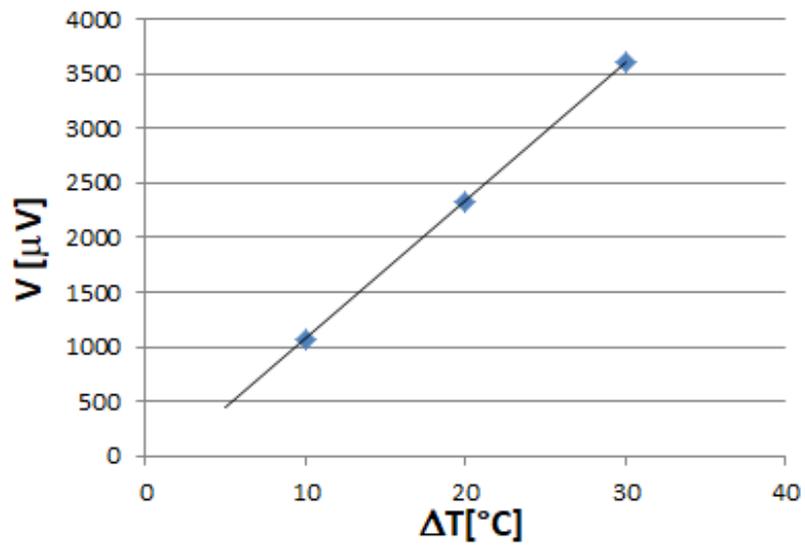


Figura 23 - Andamento Corrente-Tensione PEDOT:PSS con il 25% di CNT- 3 strati

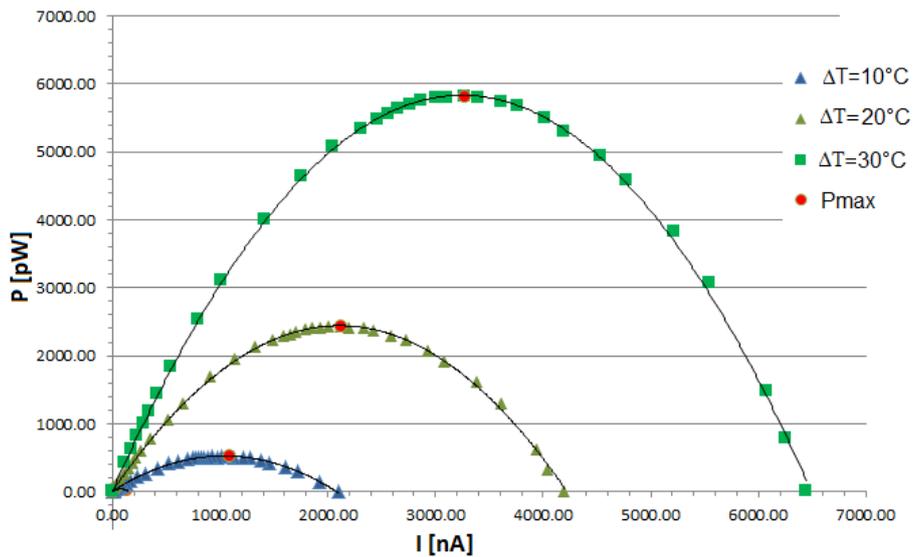


Figura 24 - Corrente-Potenza e Potenza Max PEDOT:PSS con il 25% di CNT-3 strati

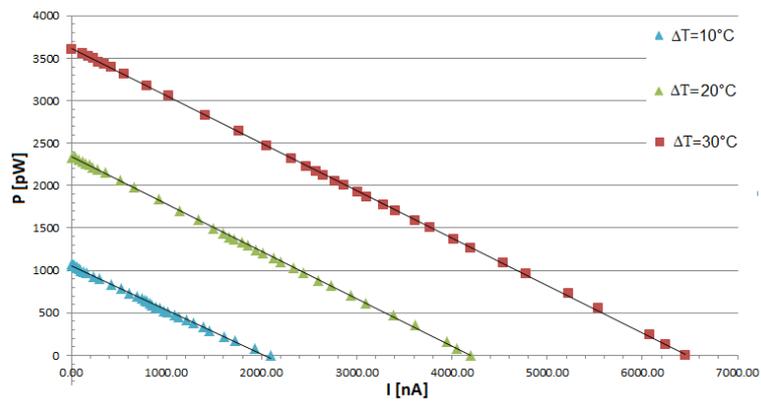


Figura 25 - Andamento Corrente – Tensione a vari ΔT PEDOT:PSS con il 25% di CNT-3 strati

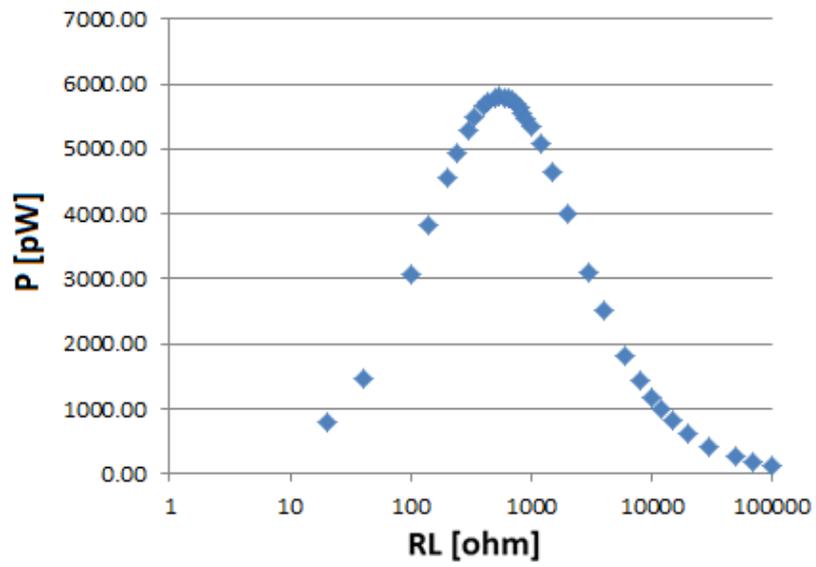


Figura 26 - Andamento Resistenza di carico – Potenza PEDOT:PSS con il 25% di CNT- 3 strati

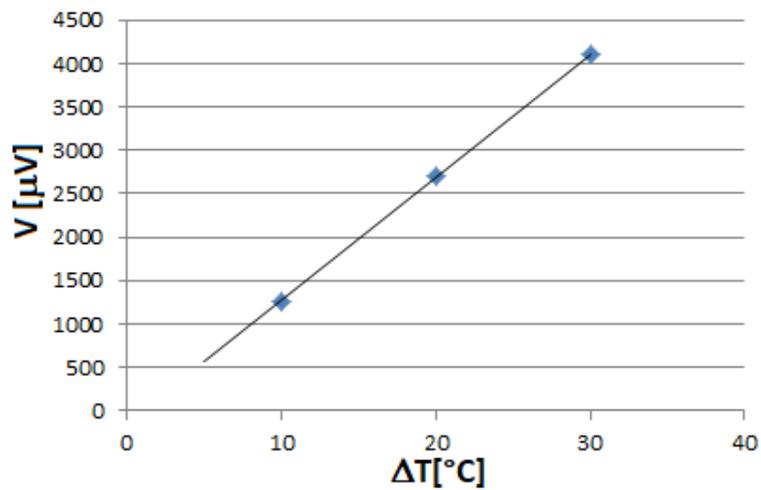


Figura 27 - Andamento Corrente-Tensione PEDOT:PSS con il 50% di CNT-3 strati

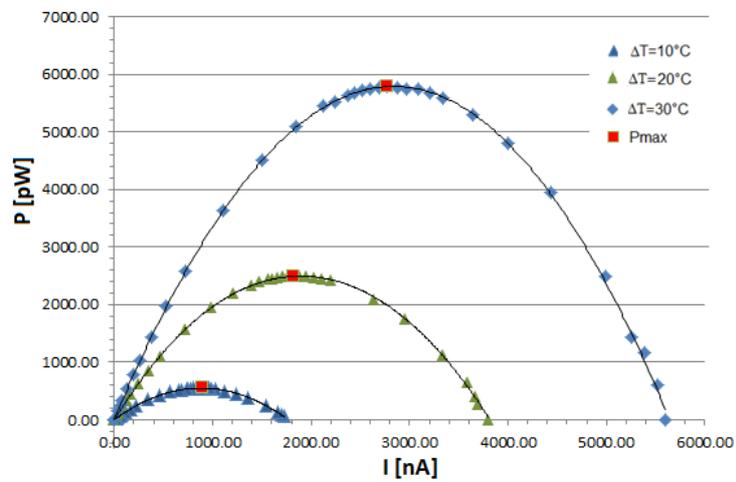


Figura 28 - Corrente-Potenza e Potenza Max PEDOT:PSS con il 50% di CNT-3 strati

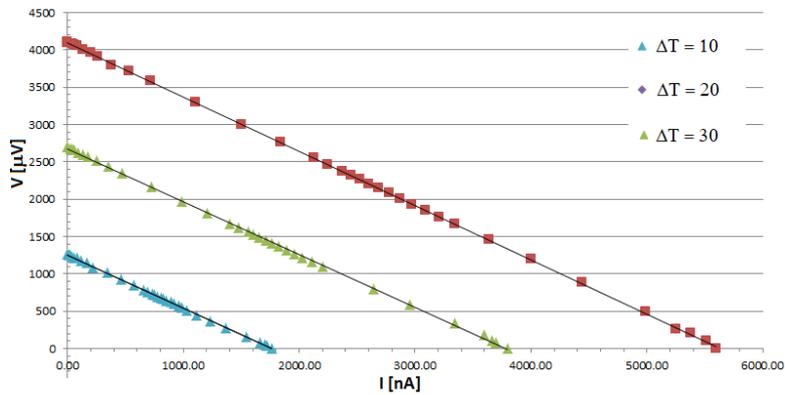


Figura 29 - Andamento Corrente – Tensione a vari ΔT PEDOT:PSS con il 50% di CNT-3 strati

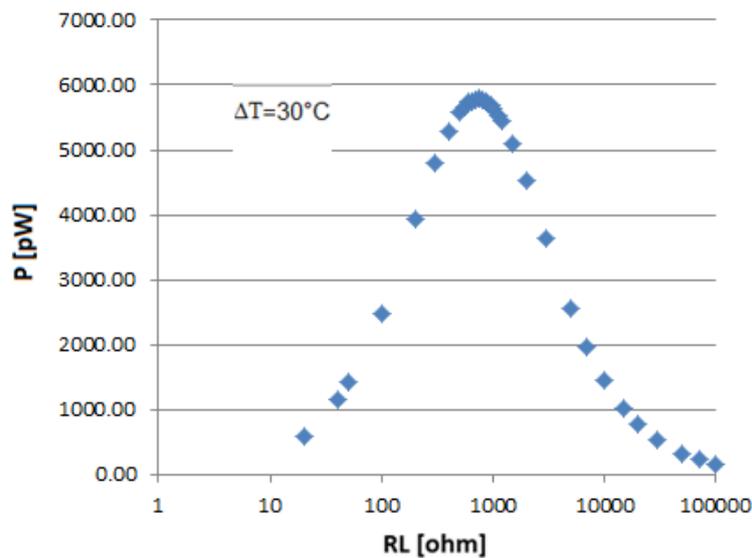


Figura 30 - Andamento Resistenza di carico – Potenza PEDOT:PSS con il 50% di CNT-3 strati

Le figure 15,19, 23, 27 mostrano la dipendenza lineare tra la tensione a circuito aperto e la differenza di temperatura applicata ed evidenzia una pendenza della curva di $92 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ per dispositivo con tre strati e con il 10% di CNT.

Le figure 17, 21, 25, 27 mostrano la caratteristica I-V del dispositivo per differenti differenze di temperatura. Il comportamento del dispositivo stampato ha una caratteristica di tipo ohmico con andamento lineare della tensione rispetto alla corrente. A causa del limitato numero di termocoppie, i valori misurati ai capi del modulo generatore sono al massimo dell'ordine di pochi mV. Pertanto, i valori di potenza massima osservabile nelle figure 16,20, 24, 28 sebbene crescenti all'aumentare di ΔT , non sono sufficienti per alimentare circuiti, anche se a bassa potenza.

Dal confronto dei grafici tensione-corrente alle varie temperature (figure 17,21, 25, 27) con i grafici resistenza di carico-potenza valutati alle stesse temperature (figure 18,22, 24, 26), si evince che la potenza massima si trasferisce nelle condizioni di carico adattato, condizione in cui la resistenza di carico è pari alla resistenza interna del dispositivo.

Il valore di potenza massima viene prodotto dal dispositivo avente percentuale di nanotubi del 10% confermando quanto riscontrato nello studio delle proprietà termoelettriche dei film. Infatti, in tale studio è emerso che il film di PEDOT:PSS con il 10% di CNT presentava il più alto valore del coefficiente di Seebeck e del fattore di potenza rispetto sia ai film di solo PEDOT:PSS che ai film con diverse percentuali di CNT.

I valori dei principali parametri che caratterizzano le prestazioni dei dispositivi termoelettrici sono riassunti nella tabella V e analizzati nelle figure successive.

Tabella V - Riepilogo e confronto dei dati di misura dei dispositivi realizzati

Materiale	Strati stampati	Spessore [nm]	Ri [ohm]	10°C			20°C			30°C		
				Isc [nA]	Voc [μV]	Pmax [pW]	Isc [nA]	Voc [μV]	Pmax [pW]	Isc [nA]	Voc [μV]	Pmax [pW]
PEDOT:PSS 5015*	1	1696	1932	490	922	110	950	2095	510	1405	2788	988
	2	2186	1275	698	980	170	1550	1985	754	2297	2999	1727
	3	3412	860	1200	1034	314	2450	2128	1326	3750	3250	3097
PEDOT:PSS	1	770	826	1281	1037	326	2420	1949	1158	3488	2815	2366
	2	1084	540	1504	794	290	3150	1691	1326	4950	2645	3236
	3	1405	350	3211	1097	872	5215	1694	2468	7596	2700	5250
PEDOT:PSS + 10%CNT	1	1234	880	1280	1098	346	2350	2080	1220	3250	2880	2326
	2	2097	380	2203	855	484	4500	1775	2080	6950	2682	4737
	3	2446	280	3010	845	619	5800	1719	2593	9309	2699	6402
PEDOT: PSS + 25%CNT	1	3059	1050	850	822	179	1500	1685	628	2550	2462	1573
	2	4113	850	1175	973	280	2300	1996	1133	3570	3048	2618
	3	5271	550	2112	1083	516	4200	2122	2432	6450	3279	5808
PEDOT: PSS + 50%CNT	1	3758	2500	560	1435	202	1203	2871	880	1530	4072	1387
	2	5340	1100	1080	1194	311	2096	2460	1314	3097	3590	2797
	3	7728	700	1760	1264	553	3810	2705	2491	5609	4103	5783

*Dati di Dispositivo realizzato nel precedente anno di attività di ricerca

Nella Tabella V, sono riproposti, per confronto, anche i valori ottenuti per i dispositivi realizzati con una pasta serigrafica commerciale, oggetto di un report relativo al precedente anno di attività.

Nella figura 31 si analizzano gli andamenti delle potenze erogate al carico in condizioni di adattamento (P_{max}). Le serie di dati mostrano che la P_{max} cresce al crescere della differenza di temperatura tra la giunzione calda e la giunzione fredda. Si nota inoltre che per $\Delta T=30^{\circ}C$, la concentrazione 10% di CNT risulta essere una condizionedi ottimo per la generazione di potenza elettrica.

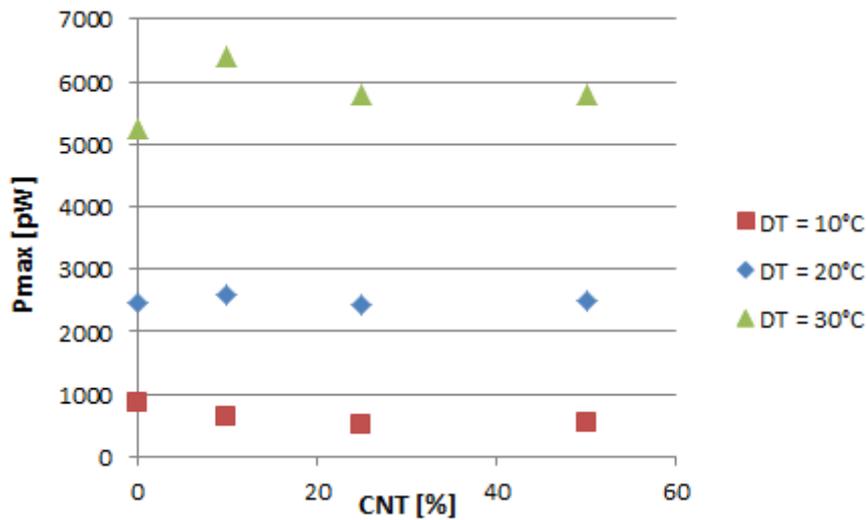


Figura 31 – Potenza massima erogata al carico vs. Concentrazione di CNT per il PEDOT:PSS, 3 strati. La famiglia di curve rappresenta tre differenze di temperatura differenti

Il caso di film di PEDOT:PSS a tre strati sovrapposti è stato scelto come caso ottimale per la fabbricazione di dispositivi termoelettrici poiché, come si evidenzia nella figura 32, tali film consentono di realizzare dispositivi con la minore resistenza interna qualsiasi sia la concentrazione di CNT in essi dispersa.

Dalla figura 32 si evince, inoltre, che l'effetto dell'aggiunta di CNT cambia sensibilmente in ragione del numero di strati depositi. Infatti, mentre in film a singolo strato di PEDOT:PSS l'aggiunta di CNT provoca un aumento più che lineare della resistenza interna del generatore, nei film a doppio e triplo strato si osserva un aumento molto meno marcato della resistenza con la concentrazione di CNT. Dalle serie di dati rappresentate in figura 32 si nota anche che la concentrazione al 10% di CNT rappresenta per i film a 2 e 3 strati la condizione migliore, ovvero il minimo, per la resistenza interna.

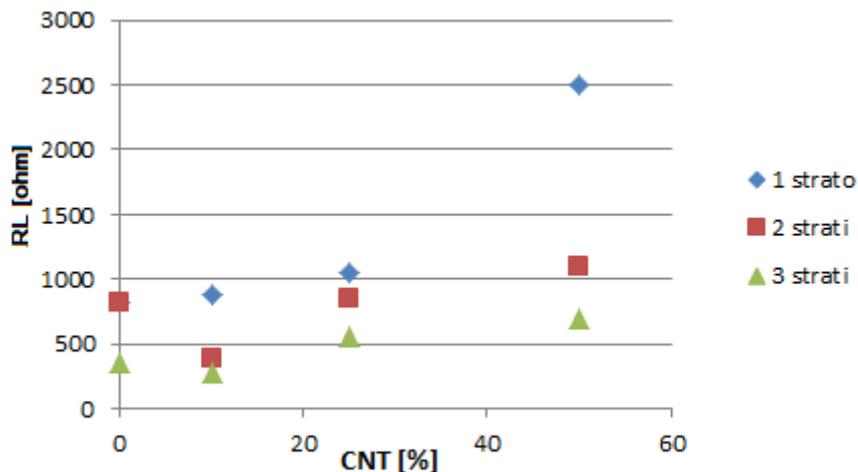


Figura 32. Andamento della resistenza interna in funzione della concentrazione di nanotubi nel PEDOT: PSS. I dati rappresentano i dispositivi a singolo, doppio e triplo strato dei PEDOT:PSS

Se si confronta il grafico delle serie di dati dei valori di P_{max} in funzione dello spessore del film di PEDOT:PSS/CNT (figura 33) con quello degli stessi valori in funzione del numero di strati (figura 34), si vede che la concentrazione al 10% di CNT presenta i valori massimi di potenza P_{max} rispetto alle altre concentrazioni su film aventi ugual numero di strati depositi. Tuttavia, se si rappresenta P_{max} in funzione dello spessore del materiale attivo, si vede che il fattore determinante nella potenza massima dei generatori termoelettrici realizzati è lo spessore del film di PEDOT:PSS. In particolare, per spessori inferiori ai 1500nm, il film puro (CNT 0%) esibisce valori di P_{max} superiori ai film caricati con CNT. Tuttavia non abbiamo informazioni complete riguardo alle quattro concentrazioni di CNT a parità di spessore per

spessori superiori ai 2000nm perché ciò richiederebbe la deposizione di più di tre strati di materiale attivo, cosa che dal punto di vista tecnologico presenta difficoltà soprattutto nell'ottenimento di strutture perfettamente allineate.

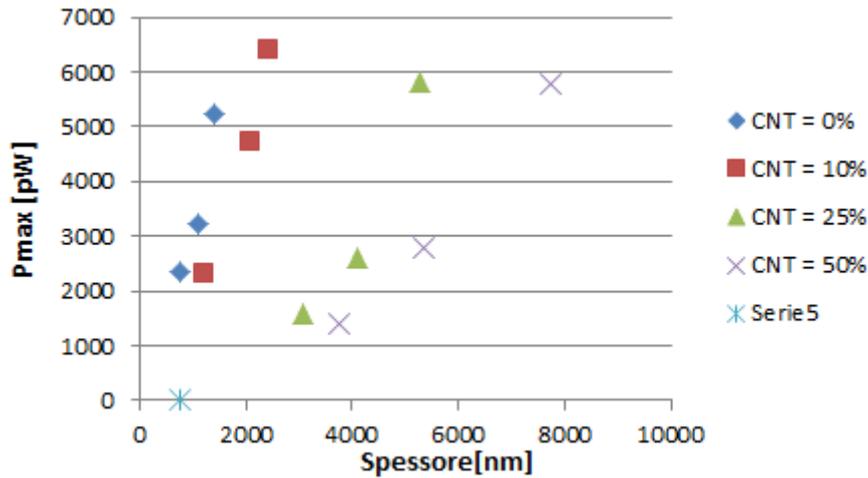


Figura 33. Andamento della potenza massima erogata al carico in funzione dello spessore del PEDOT:PSS. Nelle quattro serie di dati sono rappresentate le concentrazioni di CNT nei film di PEDOT:PSS

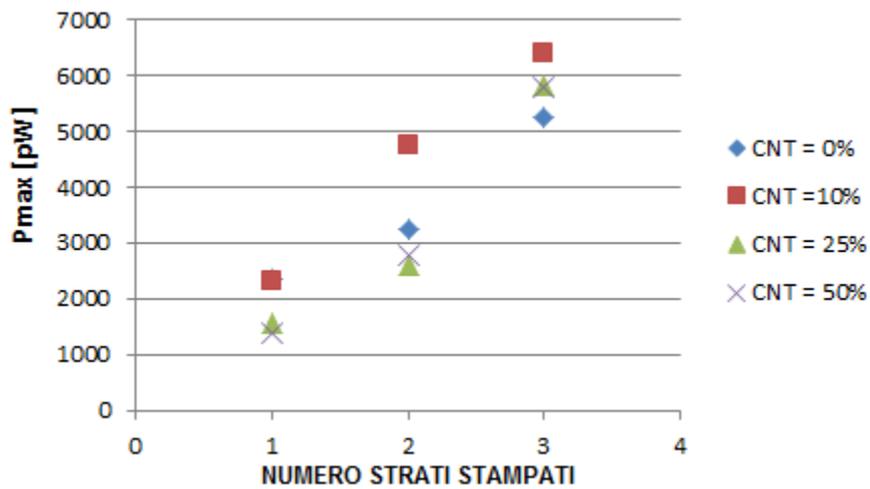


Figura 34. Andamento della potenza massima erogata al carico in funzione del numero di strati di PEDOT:PSS depositi. Nelle quattro serie di dati sono rappresentate le concentrazioni di CNT nei film di PEDOT:PSS

Per questo motivo, sulla base delle misure eseguite, e tenendo conto del limite dei tre strati sovrapposti su cui il processo serigrafico è stato calibrato, si ritiene che la condizione migliore ottenuta corrisponda al triplo strato con concentrazione al 10% di CNT.

Si ritiene altresì importante indagare in futuro strutture multistrato con sovrapposizioni superiori al terzo ordine andando ad esplorare meglio le condizioni di ottimo per la potenza in regime di carico adattato, condizioni che, in base alle nostre misure, si ritiene potranno ampliare i limiti di applicabilità dei dispositivi attualmente in fase di studio.

3 Conclusioni

In questo report è stata riportata l'attività relativa alla preparazione e caratterizzazione di moduli generatori termoelettrici formati da quattro termocoppie a base di PEDOT:PSS o PEDOT:PSS/CNT elettricamente connesse in serie ed argento. Il PEDOT:PSS e PEDOT:PSS/CNT è usato come trasportatore di lacune (materiale "p") mentre come materiale "n" e per le piste di interconnessione elettrica tra il materiale "p" ed "n" è stato utilizzato l'argento. Dopo l'ottimizzazione degli inchiostri e dei parametri di stampa, i dispositivi sono stati studiati al variare dello spessore di materiale "p" depositato e della concentrazione di nanotubi di carbonio in esso dispersi.

A causa del limitato numero di termocoppie, i valori di tensione a vuoto rilevati ai capi dei moduli risultano essere al massimo nell'ordine di pochi mV e le potenze massime in condizioni di carico adattato, per il massimo gradiente termico imposto (30°C) nell'ordine dei nW. Ciononostante, le prove effettuate hanno mostrato risultati incoraggianti in termini di prospettive future che meriterebbero una ingegnerizzazione degli strati avendo evidenziato che lo spessore dei film in PEDOT:PSS risulta essere un fattore determinante nell'ottenimento di maggiori potenze erogabili e che è possibile ottimizzare la resistenza interna del generatore mediante dispersione di nanotubi di carbonio perseguendo, così, un migliore adattamento al carico.

Dalle misure eseguite nella condizione limite dei tre strati sovrapposti per la quale il processo serigrafico è stato calibrato, si è evidenziata una condizione ottimale per il trasferimento di potenza. Condizione che corrisponde al triplo strato di PEDOT:PSS con dispersione di CNT con concentrazione al 10%. In questo caso, la potenza erogata al carico adattato è stata di 6,4nW per una differenza di temperatura tra giunto caldo e giunto freddo di 30°C. In corrispondenza della già menzionata formulazione del materiale "p", è stata inoltre ottenuta la minima resistenza elettrica del lotto di campioni (280Ω). Questa condizione risulta essere migliorativa rispetto ai risultati ottenuti nel report dispositivi 2020 relativo al materiale a base di PEDOT:PSS AGFA Orgacon EL-P5015.

Inoltre, si è visto che l'effetto dell'aggiunta di CNT al PEDOT: PSS agisce sulle proprietà elettriche dei dispositivi in maniera molto diversa a seconda del numero di strati depositi. In particolare, per un singolo strato e film più sottili, l'aggiunta di CNT introduce un andamento crescente della resistenza interna del dispositivo rispetto alla concentrazione percentuale nell'intervallo 0-50%.

Viceversa, film più spessi (2 strati e 3 strati sovrapposti) mostrano che nell'intorno della concentrazione del 10% potrebbe essere localizzato un minimo per la resistenza interna e un massimo per la potenza P_{max} al carico adattato.

Tutti i film in PEDOT: PSS realizzati hanno evidenziato un generale miglioramento delle prestazioni al crescere dello spessore facendo ritenere che condizioni ottimizzate per i dispositivi possano essere ottenute incrementando ulteriormente lo spessore degli strati e la loro numerosità. La difficoltà tecnologica da superare per ottenere film più spessi consiste nell'allineamento degli strati sovrapposti e potrebbe essere eventualmente sormontata dotando i telai di marcatori che, stampati anch'essi, possono essere utilizzati per l'allineamento automatico tra l'immagine sul telaio e le stampe precedenti. Inoltre, negli studi futuri si potrebbe pensare di lavorare all'ottimizzazione del materiale trasportatore di elettroni (materiale "n") rimpiazzando l'attuale pista in argento con materiali che rappresentino l'equivalente "n" del PEDOT:PSS [5] o rivolgendosi verso alternative ancora più prestazionali sia per i trasportatori di lacune che di elettroni [6], anche perseguendo la via dell'impiego di materiali di sintesi specificamente ingegnerizzati.

4 Riferimenti bibliografici

- [1] L.S.Hewawasam, A.S.Jayasena, M.M.M.Afnan, R.A.C.P.Ranasinghe, M.A.Wijewardane, Energy Reports, Volume 6, Supplement 2, February 2020, Pages 474-479
- [2] S. Masoumi,S. O'Shaughnessy, A. Pakdel, Nano Energy, Volume 92, February 2022, 106774
- [3] E. W Zaia, M. P Gordon, P. Yuan, Adv. Electron. Mater. 5, 1800823 (2019).
- [4] A. Nozariasbmarz, Appl. Energy 258, 114069 (2020).
- [5] J. F. Serrano-Claumarchirant, ACS Appl. Energy Mater. 2020, 3, 1, 861–867
- [6] Yang et al., Nature Communications (2021) 12:2354