

ENEA

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



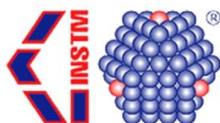
MINISTERO DELLA
TRANSIZIONE ECOLOGICA



Ricerca di Sistema elettrico

Messa a punto di nuovi materiali attivi per lo sviluppo di micro-generatori termoelettrici

Dario Narducci



Report RdS/PTR2021/223

MESSA A PUNTO DI NUOVI MATERIALI ATTIVI PER LO SVILUPPO DI MICRO-GENERATORI TERMOELETTRICI

Dario Narducci (INSTM – Unità di Milano Bicocca)

Dicembre 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - III annualità

Obiettivo: *Tecnologie*

Progetto: Materiali di frontiera per usi energetici

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

Linea di attività: LA 2.12 "Messa a punto di nuovi materiali attivi per lo sviluppo di micro-generatori termoelettrici"

Responsabile del Progetto: Ing. Daniele Mirabile Gattia ENEA

Responsabile del Work package: Dott.ssa Amelia Montone ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione tra ENEA e Consorzio Interuniversitario Nazionale per la Scienza e Tecnologia dei Materiali (INSTM) per una attività di ricerca dal titolo "Messa a punto di nuovi materiali attivi per lo sviluppo di micro-generatori termoelettrici"

Responsabile scientifico ENEA: Dott.ssa Antonella Rizzo

Responsabile scientifico INSTM: Dario Narducci

Indice

SOMMARIO.....	3
1 INTRODUZIONE.....	4
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	4
2.1 NANOCOMPOSITI IBRIDI ORGANICO-INORGANICO.....	4
2.2 SISTEMI NANOSTRUTTURATI INORGANICI.....	7
3 CONCLUSIONI.....	10
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	10
5 CURRICULUM SCIENTIFICO DEL GRUPPO DI LAVORO.....	12

Sommario

L'attività condotta nel terzo anno è stata finalizzata alla validazione all'impiego dei modelli di trasporto di carica in nanocompositi di silicio e di modelli chimico-fisici in grado di correlare le condizioni di deposizione e la microstruttura di PEDOT quale istanza di materiali ibridi organico-inorganici. Entrambi i modelli hanno permesso l'ottenimento di materiali termoelettrici idonei alla microgenerazione elettrica. Particolarmente rilevanti sono i risultati conseguiti nei nanocompositi di silicio, per i quali è stato possibile ottenere film caratterizzati da fattori di potenza mai realizzati in nessun materiale termoelettrico

1 Introduzione

I generatori termoelettrici sono dispositivi in grado di convertire calore in energia elettrica senza parti in movimento. Una differenza di temperatura applicata agli estremi di un conduttore (elettronico o ionico) genera un gradiente di potenziale elettrochimico dei portatori di carica. Il conseguente gradiente di concentrazione determina uno sbilanciamento di carica che, a circuito aperto, produce un campo elettrico nel mezzo. Il rapporto tra la differenza di potenziale e la differenza di temperatura che lo genera (cambiato di segno) viene detto potere termoelettrico o coefficiente Seebeck del materiale. Se il circuito elettrico viene chiuso, la differenza di temperatura genera un flusso di portatori e, conseguentemente, una corrente elettrica. La potenza elettrica ad essa associata è quindi la potenza utile prodotta dalla macchina termica. Il rapporto tra potenza elettrica generata e flusso di calore in ingresso definisce l'efficienza del generatore termoelettrico, esprimibile in funzione della figura di merito termoelettrica

$$ZT = \frac{\sigma \alpha^2}{\kappa} T$$

dove σ , α e κ sono la conducibilità elettrica, il coefficiente Seebeck e la conducibilità termica mentre T è la temperatura assoluta. L'efficienza di conversione dipende da ZT come

$$\eta = \left(1 - \frac{T_C}{T_H} \right) \frac{\sqrt{1 + Z\bar{T}} - 1}{\sqrt{1 + Z\bar{T}} + T_C / T_H}$$

dove T_H e T_C sono le temperature dei termostati caldo e freddo e $\bar{T} = (T_H + T_C) / 2$. I generatori termoelettrici (TEG) presentano importanti vantaggi rispetto alle macchine termiche convenzionali, principalmente legati alla loro affidabilità e miniaturizzabilità. Questo li rende sistemi di interesse per applicazioni di harvesting di potenza termica sulla scala dei milliwatt (microgeneratori termoelettrici).

Nel corso del primo anno di progetto è stata condotta una attività finalizzata a definire una strategia di selezione dei materiali non convenzionali competitivi sia rispetto all'attuale standard termoelettrico di mercato (Bi_2Te_3) sia rispetto ad altre tecnologie di conversione del calore disponibile a bassa temperatura. tale attività ha individuato tre classi di materiali di interesse per le finalità del progetto: (1) silicio e sue leghe di germanio con densità relative inferiori al 10% molari; (2) compositi di polimeri e materiali inorganici nanostrutturati; e (3) alogenuri di metalli di transizione esterna.

Nel corso del secondo anno di progetto sono stati quindi sviluppati modelli di trasporto di carica in nanocompositi organico-inorganico (Task 1.1) e modelli chimico-fisici in grado di correlare le condizioni di deposizione e la microstruttura di materiali ibridi (inclusi gli ibridi organico-inorganico) anche in considerazione delle caratteristiche dei substrati (Task 1.2).

Il terzo anno è stato focalizzato sull'uso di questi modelli per guidare la realizzazione di materiali termoelettrici utilizzabili per sviluppo di micro-generatori termoelettrici (Task 2.1 e 2.2).

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Nanocompositi ibridi organico-inorganico

Relativamente ai nanocompositi ibridi organico-inorganico è stato sperimentalmente validato il ruolo giocato dal proton scavenger sulle proprietà di trasporto di carica e di energia [1].

Sono stati realizzati film spessi di PEDOT (poli-3,4-etilendioossitiofene) impiegano differenti scavenger (ferro tosilato, imidazolo, piridina e loro miscele) (Figura 1). Si è verificato come, in accordo con i risultati delle modellazioni numeriche riportate nei precedenti semestri, i valori più elevati di power factor siano ottenibili in materiali caratterizzati dalle più elevate polidispersità, ovvero della varianza della lunghezza di catena. Specificamente, sono stati ottenuti valori massimi di power factor $\sigma \alpha^2$ pari a $44 \mu\text{W}/\text{mK}^2$ in film di PEDOT:FeTos₃:Imidazolo (dove FeTos₃ è il ferro tosilato) in cui gli scavenger erano stati introdotti in rapporto stechiometrico rispetto al monomero (1:2.55:2.00) (Tabella 1). Per raffronto, il PEDOT:ToS presenta un power factor di $14 \mu\text{W}/\text{mK}^2$ [2]. Un miglioramento di un fattore tre del power factor, conseguente alla disponibilità di ponti polimerici congiungenti regioni paracrystalline del materiale [3].

Tabella 1: Parametri di trasporto e power factor di PEDOT:Tos al variare dello scavenger utilizzato

Scavenger	Conducibilità elettrica [S/cm]	Coefficiente Seebeck [$\mu\text{V/K}$]	Power factor [$\mu\text{W/K}^2\text{m}$]
--	352.00 ± 58	$19,83 \pm 1$	$14,10 \pm 1$
Piridina sub stechiometrica	128.33 ± 4	22.02 ± 2	6.19 ± 1
Piridina stechiometrica	191.50 ± 17	17.01 ± 1	5.55 ± 1
Imidazolo sub stechiometrico	163.33 ± 30	18.09 ± 1	5.28 ± 2
Imidazolo stechiometrico	913.25 ± 110	22.19 ± 1	44.18 ± 9

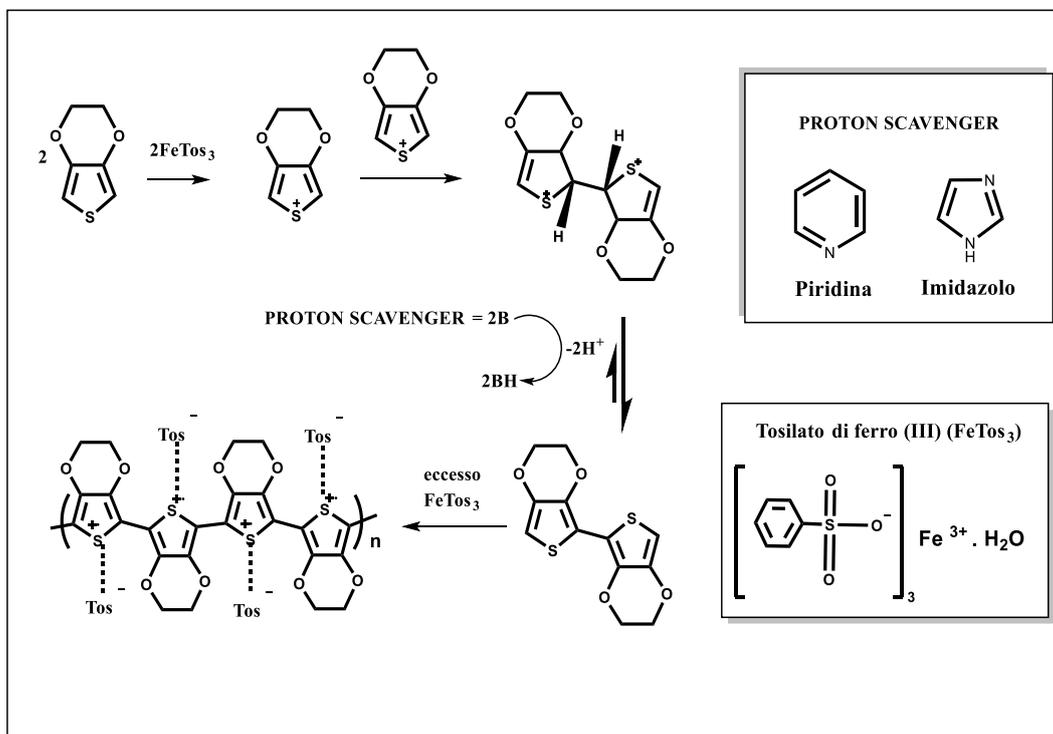


Figura 1: Meccanismo di polimerizzazione ossidativo del PEDOT. Gli scavenger sono responsabili della eliminazione dei protoni.

La correlazione tra condizioni di crescita del polimero (inclusiva della natura chimica del proton scavenger) e sua struttura è stata quindi validata sperimentalmente. Attraverso misure di PDF (pair distribution function) condotte presso ELETTRA (Trieste) in collaborazione con IMM-CNR di Bologna è stata verificata la differenza tra le PDF dei campioni di PEDOT (Figura 2). Mentre la struttura locale è sostanzialmente invariante al variare dello scavenger (ferro tosilato, imidazolo, piridina e loro miscela), la distribuzione atomica a media distanza presenta differenze ascrivibili alle diverse polidispersità (varianza della lunghezza di catena) (Figura 3).

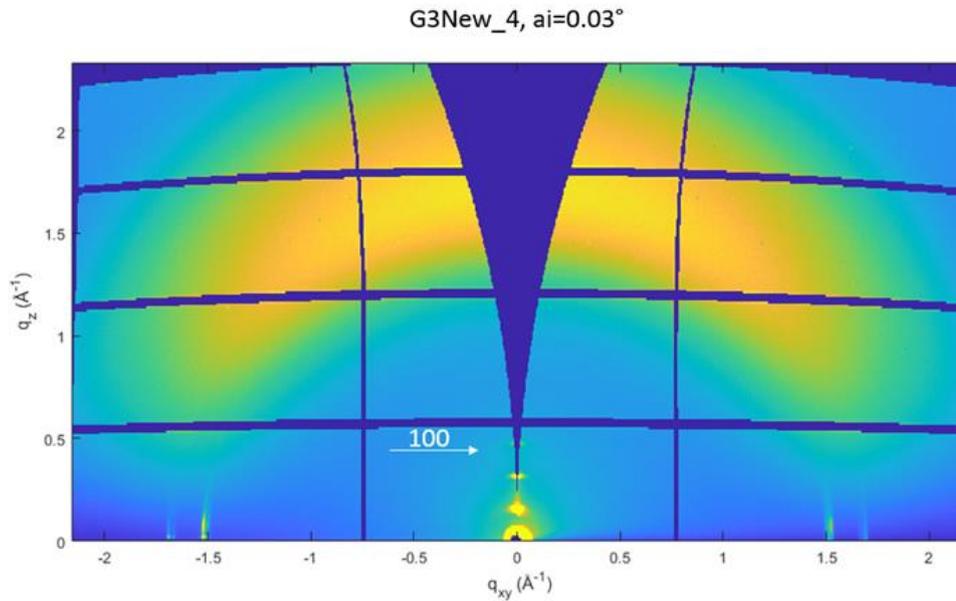


Figura 2: Diffrattogramma GIWAX del campione di PEDOT:ToS:Pridina con un angolo di incidenza di 0.03 °

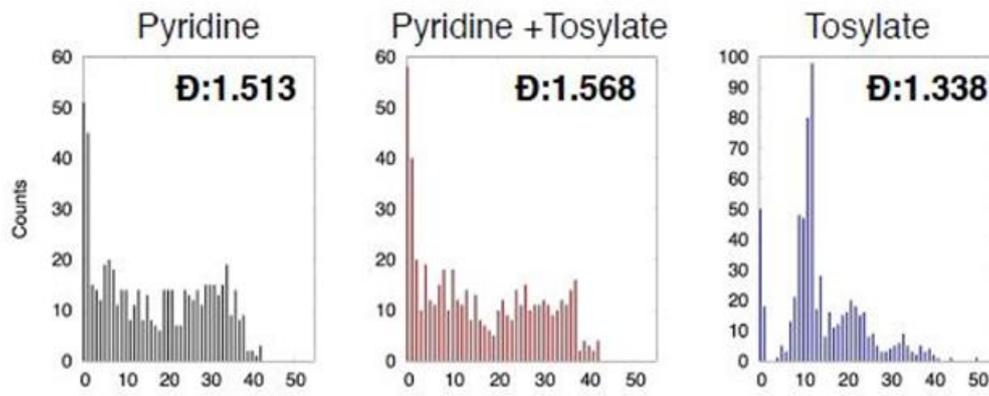


Figura 3: Distribuzione delle lunghezze di catena generata dalla reazione di polimerizzazione in presenza di basi diverse come determinata con tecniche di dinamica molecolare (MD).

Ciò risulta convergente con le differenze di coefficiente Seebeck e conducibilità elettrica osservate, e conseguentemente della importante variazione osservata nei valori di power factor, compresi tra 14 $\mu\text{W}/\text{mK}^2$ e 44 $\mu\text{W}/\text{mK}^2$.

La conferma del ruolo giocato dai ponti polimerici congiungenti regioni paracrystalline del materiale costituisce uno dei risultati attesi per l'attività progettuale (Figura 4).

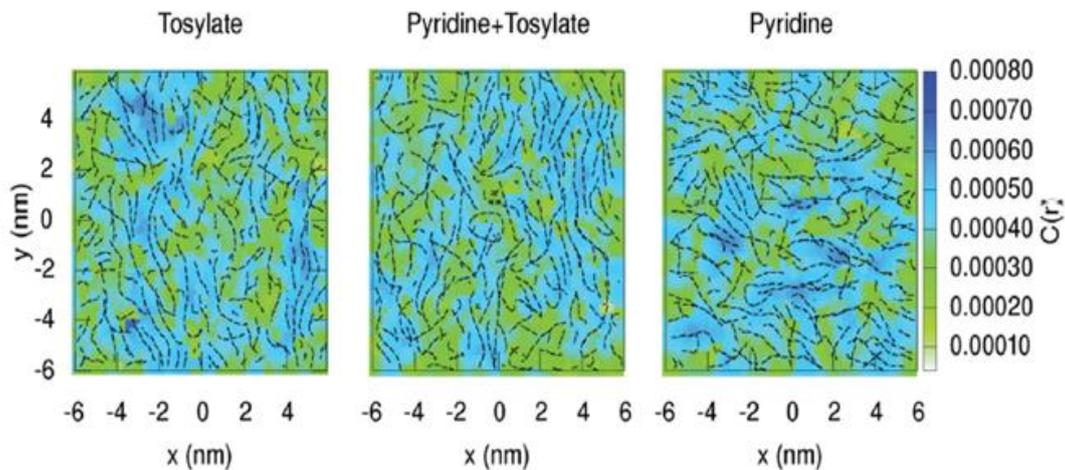


Figura 4: Mappe di correlazione strutturale (cristallinità). Le catene di PEDOT sono rappresentate da linee nere

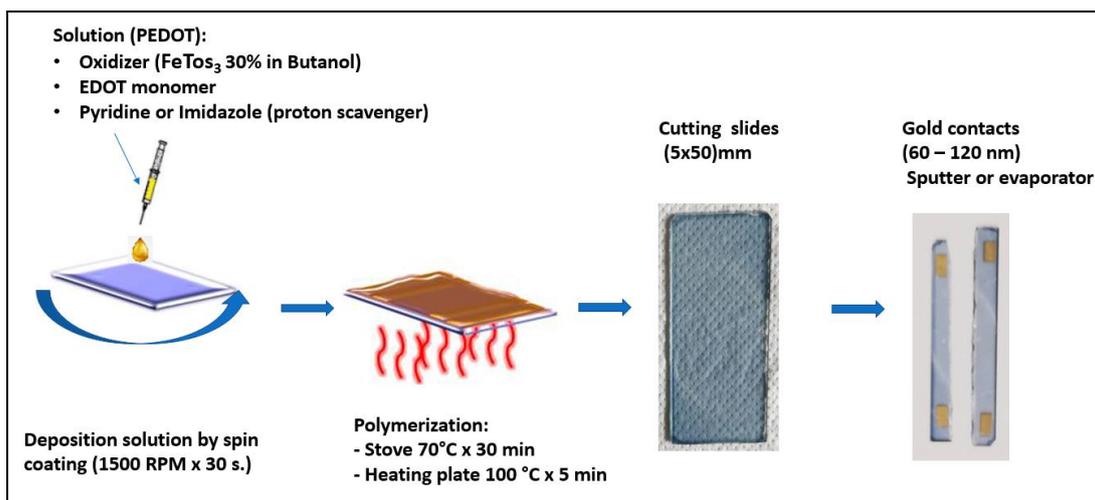


Figura 5: Schema della procedura di reazione.

Relativamente alla possibilità di utilizzare PEDOT nel recupero di calore a bassa temperatura, il valore di figura di merito calcolato (assumendo una conducibilità termica di ≈ 0.1 W/mK, tipico di PEDOT) e pari a 0.13 risulta senz'altro di interesse, anche se non competitivo con quello dei materiali inorganici comunemente impiegati (Bi_2Te_3 e sue leghe) e di nanocompositi di silicio nanocristallino (vide infra), apre prospettive di interesse per lo sviluppo di microgeneratori termoelettrici di grande area [4], data la semplicità e il basso costo del processo di deposizione del materiale (spin coating, Figura 5).

2.2 Sistemi nanostrutturati inorganici

Sulla scorta dell'attività di modellazione dei processi di precipitazione di boro ai bordi grano in silicio nanocristallino [5] è stata condotta un'analisi comparativa della evoluzione del power factor in funzione dei trattamenti termici post-deposizione (intesi a promuovere la precipitazione della seconda fase SiB_x) e della concentrazione di idrogeno nel film (determinata con misure di spettroscopia infrarossa in riflessione). È stata verificata l'attesa correlazione tra i due indicatori, con un incremento del power factor al diminuire della concentrazione di idrogeno (Figura 6). È stata conseguentemente attivata una doppia attività di sperimentazione, da un lato indirizzata a verificare l'impatto della deidrogenazione sul power factor in film

cresciuti via chemical vapor deposition (CVD) da silano; e dall'altro a crescere film di silicio con tecniche di co-sputtering quindi in assenza di idrogeno.

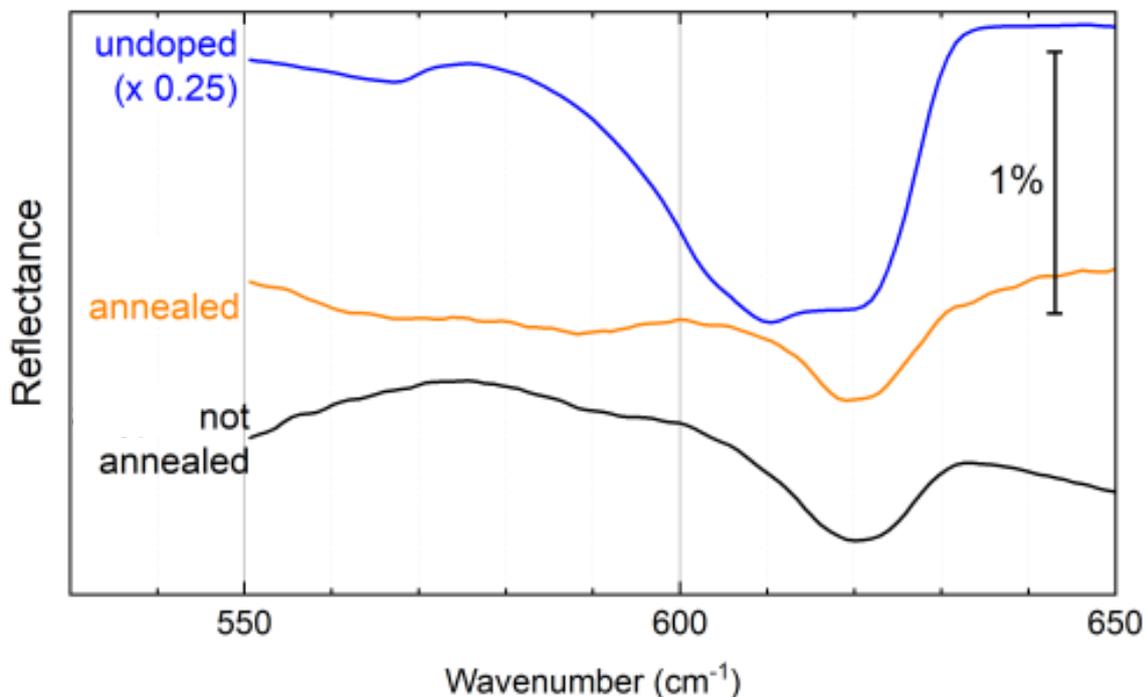


Figura 6: Spettri IR in riflettanza di campioni di silicio nanocristallino non impiantati e impiantati, prima e dopo il trattamento termico.

Sul primo versante la sperimentazione condotta ha consentito di ottimizzare le condizioni di post-trattamento del materiale (annealing a 1000 °C per 2 ore in atmosfera inerte) di modo da incrementarne di un fattore tre il già elevato valore di power factor [6]. Il modello sviluppato prevedeva la possibilità di precipitare boro ai bordi di grano a seguito di trattamenti termici tali da garantire una lunghezza di diffusione del boro stesso comparabile con la taglia dei grani (≈ 50 nm); e che tali precipitati potessero promuovere la generazione di barriere di potenziale ai bordi grano di altezza adeguata ad implementare l'energy filtering (Figura 7: Meccanismo di energy filtering di elettroni [7]). Le barriere di potenziale generate dai precipitati ai bordi di grano selezionano i portatori di carica, localizzando i portatori freddi e consentendo solo a quelli con energia cinetica superiore a ϵ_0 di diffondere nel materiale. La riduzione della densità dei portatori comporta un incremento di α mentre la riduzione della densità è compensata all'aumento della mobilità, sostanzialmente conservando i valori di conducibilità elettrica. Figura 7) dei portatori maggioritari. Misurazione di effetto Hall in funzione della temperatura hanno consentito di verificare l'effettiva attivazione di un meccanismo di energy filtering, testimoniata dalla dipendenza della mobilità delle lacune in funzione della temperatura che presenta un andamento comparabile con quello noto nel materiale monocristallino (Figura 8).

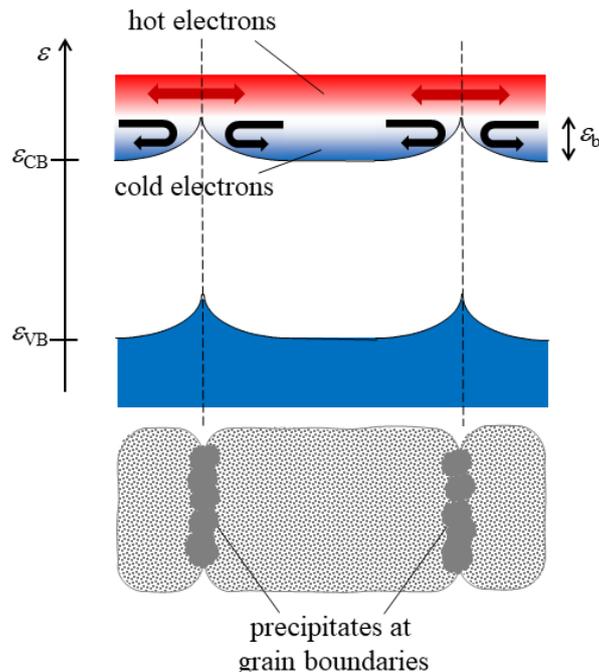


Figura 7: Meccanismo di energy filtering di elettroni [7]. Le barriere di potenziale generate dai precipitati ai bordi di grano selezionano i portatori di carica, localizzando i portatori freddi e consentendo solo a quelli con energia cinetica superiore a ϵ_b di diffondere nel materiale. La riduzione della densità dei portatori comporta un incremento di α mentre la riduzione della densità è compensata all'aumento della mobilità, sostanzialmente conservando i valori di conducibilità elettrica.

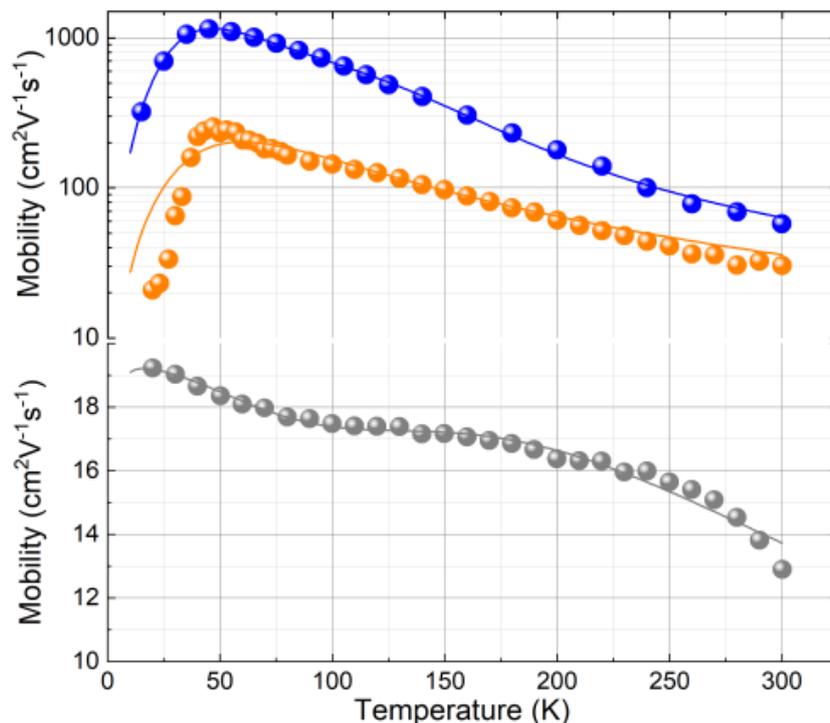


Figura 8: Mobilità Hall delle lacune in funzione della temperatura nei film di silicio nanocristallino non trattati termicamente (grigio) e dopo il trattamento termico a 1000 °C, 2 ore prima (arancione) e dopo (blu) invecchiamento.

La completa eliminazione dell'idrogeno presente nei film a seguito della procedura di deposizione ha reso disponibile una maggiore concentrazione di boro, accrescendo la densità di precipitati di SiB_x ai bordi di

grano. La correlazione tra densità dei precipitati e power factor è stata sperimentalmente verificata, ottenendo valori massimi di power factor $> 30 \text{ mW/mK}^2$. Il risultato conseguito ha caratteri di eccezionalità, dato che il valore di figura di merito calcolabile assumendo prudenzialmente un valore di conducibilità termica del materiale di 10 W/mK risulta essere pari ad 1, quindi uguale a quello di Bi_2Te_3 – materiale attualmente dominante il mercato dei dispositivi termoelettrici [8]. Conseguentemente è legittimo concludere che i film di silicio nanocristallino studiati e realizzati nell’ambito di questo progetto costituiscano una alternativa concreta e reale ai tellururi nella microgenerazione elettrica, con i vantaggi di costo valutati in premessa nel primo anno di attività

3 Conclusioni

Nel complesso sono stati conseguiti tutti i risultati attesi per l’intero progetto:

- (1) è stato stabilito e validato un criterio di selezione di materiali termoelettrici utilizzabili nella regione delle basse temperature (300 K – 500 K) non solo in rapporto alle efficienze di conversione/densità di potenza elettrica generabile e al costo per watt elettrico ma anche in relazione alla stabilità del dispositivo in condizioni operative e alla complessità di realizzazione del dispositivo stesso. Sia per i nanocompositi organico-inorganico (a base PEDOT) sia inorganici (Si nanocristallino iperdrogato con boro) sono stati ottenuti materiali con efficienze di conversione competitiva con gli standard tecnologici correnti.
- (2) sono state valutate comparativamente geometrie circuitali convenzionali ed innovative, anche in rapporto alla possibile semplificazione del processo di fabbricazione del generatore termoelettrico. In particolare, è stato verificato come le geometrie antarafacciali consentano di ottenere generatori termoelettrici con efficienza comparabili con quelli basati sulla tradizionale geometria Π , con il vantaggio di abilitare processi di fabbricazione pienamente compatibili con gli standard planari.
- (3) è stata determinata la competitività tecnologica ed economica di dispositivi ad alta area realizzati con PEDOT:Tos e di dispositivi planari basati su silicio nanocristallino iperdrogato con boro. Entrambi si qualificano come tecnologie abilitanti nello sviluppo di wireless sensor networks come sistemi di alimentazione rinnovabile. Tali wireless sensor networks saranno in grado di razionalizzare il consumo di potenza elettrica da parte dell’utente finale della rete elettrica.

E’ attualmente in corso una ulteriore attività di ricerca finalizzata a validare i risultati conseguiti su silicio nanocristallino utilizzando tecniche di co-sputtering, tecniche che non implicano la presenza di idrogeno nell’ambiente di crescita dei film. E’ auspicabile che tale attività possa essere proseguita anche al fine di estendere i risultati conseguiti a film di silicio di tipo n.

4 Riferimenti bibliografici

1. Cappai A, Antidormi A, Bosin A, Galliani D, Narducci D, Melis C (2019) Interplay between synthetic conditions and micromorphology in poly(3,4-ethylenedioxythiophene):tosylate (PEDOT:Tos): An atomistic investigation. *Phys Chem Chem Phys* 21:8580–8586 . <https://doi.org/10.1039/c9cp00970a>
2. Galliani D, Battiston S, Ruffo R, Trabattoni S, Narducci D (2018) Modulation of charge transport properties in poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanocomposites for thermoelectric applications. *J Phys D Appl Phys* 51:034002. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aa9ae2>
3. Noriega R, Rivnay J, Vandewal K, Koch FPV, Stingelin N, Smith P, Toney MF, Salleo A (2013) A general relationship between disorder, aggregation and charge transport in conjugated polymers. *Nat Mater* 12:1038–1044 . <https://doi.org/10.1038/nmat3722>

4. Xu Y, Jia Y, Liu P, Jiang Q, Hu D, Ma Y (2021) Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) as promising thermoelectric materials and devices. *Chem Eng J* 404:126552. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126552>
5. Narducci D, Frabboni S, Zianni X (2015) Silicon de novo: Energy filtering and enhanced thermoelectric performances of nanocrystalline silicon and silicon alloys. *J Mater Chem C* 3:12176–12185 . <https://doi.org/10.1039/c5tc01632k>
6. Narducci D, Zulian L, Lorenzi B, Giulio F, Villa E (2021) Exceptional Thermoelectric Power Factors in Hyperdoped, Fully Dehydrogenated Nanocrystalline Silicon Thin Films. *Appl Phys Lett* accepted
7. Neophytou N, Zianni X, Kosina H, Frabboni S, Lorenzi B, Narducci D (2013) Simultaneous increase in electrical conductivity and Seebeck coefficient in highly boron-doped nanocrystalline Si. *Nanotechnology* 24:205402 . <https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/20/205402>
8. Beretta D, Neophytou N, Hodges JM, Kanatzidis MG, Narducci D, Martin-Gonzalez M, Beekman M, Balke B, Cerretti G, Tremel W, Zevalkink A, Hofmann AI, Müller C, Dörfling B, Campoy-Quiles M, Caironi M (2019) Thermoelectrics: From history, a window to the future. *Mater Sci Eng R Reports* 138:210–255 . <https://doi.org/10.1016/j.mser.2018.09.001>

5 Curriculum scientifico del gruppo di lavoro

Dario Narducci è nato a Milano nel 1960. Laureato in chimica presso l'Università di Milano nel 1984, dal 1985 al 1988 ha condotto il suo dottorato di ricerca in chimica presso lo stesso ateneo, dove ha svolto una tesi sulle proprietà di trasporto di carica in sistemi disordinati. Durante il periodo di dottorato è stato ospite per tre mesi del Laboratorio di spettroscopie di risonanza dell'Università di Amsterdam, dove ha studiato la risonanza di spin elettronico di difetti e impurezze in silicio. Dal 1988 al 1990 è stato *post-doctoral fellow* presso l'*IBM Thomas J. Watson Research Center* di Yorktown Heights, NY, dove ha condotto studi sulle proprietà elettriche di diamante semiconduttore. Nel 1990 è rientrato all'Università di Milano, Dipartimento di chimica fisica ed elettrochimica, come ricercatore universitario, spostandosi nel 1997 presso il Dipartimento di scienza dei materiali dell'Università di Milano Bicocca, dove è diventato professore associato di chimica fisica nel 2000.

Gli interessi di ricerca di Dario Narducci sono concentrati sin dall'inizio della sua attività sulla chimica fisica dei solidi e dei materiali, e in particolare sulla chimica fisica del silicio. I suoi studi sono focalizzati sulle proprietà di trasporto di materiali disordinati, anche in vista delle loro applicazioni in ambito energetico; e sulla scienza della superficie, dove è stato attivo sia su problematiche di base (chimica fisica degli ossidi e delle loro superfici, ricostruzione chimica delle superfici di silicio monocristallino, auto-assemblaggio di molecole organiche su silicio, e interazioni supramolecolari gas-superficie) sia su questioni più orientate alle applicazioni tecnologiche (sensori chimici a base di silicio e biosensori).

Dal 2008 Narducci ha sviluppato un'intensa attività di ricerca sulla termoelettricità e sulle sue applicazioni per il recupero di calore, focalizzando la sua attività su silicio nanostrutturato *top-down* (nanofili e nanostrati) e *bottom-up*. Nel 2010 è stato nominato *Chief Technical Officer* (CTO) e membro del consiglio di amministrazione di una *start-up* cofinanziata da ERG SpA e LFoundry, finalizzata allo sviluppo di generatori termoelettrici a base di silicio. Come CTO ha promosso collaborazioni tra partner industriali e centri di ricerca europei in Italia, Grecia, Austria e Regno Unito. Narducci è stato *workpackage leader* all'interno del consorzio SiNERGY (FP7), lavorando allo sviluppo di tecnologie di *energy harvesting* basate su silicio. I suoi interessi si sono successivamente estesi alle proprietà termoelettriche di polimeri, sistemi multifase e nanocompositi.

Dario Narducci è stato membro fondatore del comitato scientifico del centro interuniversitario nanotecnologico di Como (L-NESS), del progetto SISSA (Trieste) e ha servito per due mandati come membro del consiglio regionale lombardo della Società Chimica Italiana. È anche membro del Consorzio Nazionale Interuniversitario per la Scienza dei Materiali (CNISM), della *European Materials Research Society* e della *Materials Research Society*. Narducci è socio fondatore della Associazione Italiana di Termoelettricità, di cui è Presidente, ed è vicepresidente della *European Thermoelectric Society* e membro del *Board of Directors* della *International Thermoelectric Society*.

Autore di più di 150 pubblicazioni scientifiche, Narducci è anche autore di un libro sulla nanotecnologia, di un libro sui generatori solari ibridi fotovoltaico-termoelettrico e di quindici brevetti.