



Ricerca di Sistema elettrico

Materiali termoelettrici organici Prove preliminari di stampa di PEDOT

Antonio Imparato

Materiali termoelettrici organici – Prove preliminari di stampa di PEDOT

A. Imparato

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: WP1 Sviluppo di nuovi materiali attivi per lo sviluppo di generatori termoelettrici e piroelettrici

Linea di attività: LA1.1 Materiali termoelettrici - Definizione iniziale dei processi e macchinari di fabbricazione a film sottile

Responsabile del Progetto: Daniele Mirabile Gattia ENEA

Responsabile del Work package: Francesca Di Benedetto ENEA

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE	5
2 MATERIALI TERMOELETTRICI ORGANICI	6
3 PROVE PRELIMINARI DI STAMPA DI PEDOT	8
3.1 SUBSTRATI.....	9
3.2 INCHIOSTRO SERIGRAFICO	10
3.3 INCHIOSTRO HC-PEDOT:PSS TAL QUALE CON VISCOSITÀ 28 MPA.S	12
3.4 INCHIOSTRO HC-PEDOT:PSS STAMPATO CON VISCOSITÀ 75 MPA.S	14
3.4 SVILUPPI FUTURI	17
4 CONCLUSIONI.....	18
5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	19

Sommario

I dispositivi termoelettrici permettono di convertire direttamente l'energia termica in energia elettrica. Infatti, se due materiali termoelettrici opportunamente collegati sono sottoposti ad un gradiente spaziale di temperatura si genera una tensione elettrica il cui valore dipende principalmente dal tipo di materiale e dal gradiente di temperatura applicato. I principali ostacoli alla diffusione su larga scala di dispositivi sono dovuti alla bassa efficienza di conversione, in particolare alle basse temperature di funzionamento, al costo elevato dei materiali e ai complicati processi di produzione che questi richiedono determinando costi per unità di potenza prodotta piuttosto elevati. Inoltre, i materiali termoelettrici maggiormente utilizzati, una volta terminato il loro ciclo di vita, non sono facilmente smaltibili per cui un incremento del utilizzo potrebbe creare seri problemi per l'ambiente. Una notevole riduzione dei costi per la realizzazione di dispositivi termoelettrici può essere ottenuta mediante l'utilizzo di materiali di più facile reperibilità e più facilmente processabili, per esempio mediante processi di stampa da soluzione. I materiali organici sono ottimi candidati ad essere utilizzati come materiali termoelettrici in quanto facilmente processabili da soluzione e facilmente stampabili, anche su larga area, utilizzando processi standard del settore delle arti grafiche quali la serigrafia, la stampa rotocalco e la stampa flessografica.

1 Introduzione

I materiali termoelettrici consentono, in funzione della configurazione circuitale in cui sono inseriti, la conversione diretta dell'energia termica in energia elettrica (generatori termoelettrici o TEG) o viceversa il raffreddamento mediante applicazione di energia elettrica (refrigeratori termoelettrici o TEC). Tali effetti termoelettrici avvengono grazie alla possibilità dei portatori di carica di potersi muovere liberamente nei materiali conduttori e semiconduttori.

Se le estremità di una barretta di un materiale termoelettrico sono mantenute a differenti temperature, i portatori di carica della zona calda hanno energia cinetica superiore a quella dei portatori della zona fredda e tendono quindi a diffondere dalla zona calda verso la zona fredda, figura 1. La diffusione delle cariche continua fino a quando non viene limitata dal campo elettrico che si genera tra le due zone dando luogo ad una condizione di equilibrio in cui è possibile misurare una tensione elettrica tra le due estremità del materiale: tale fenomeno è conosciuto come effetto Seebeck.

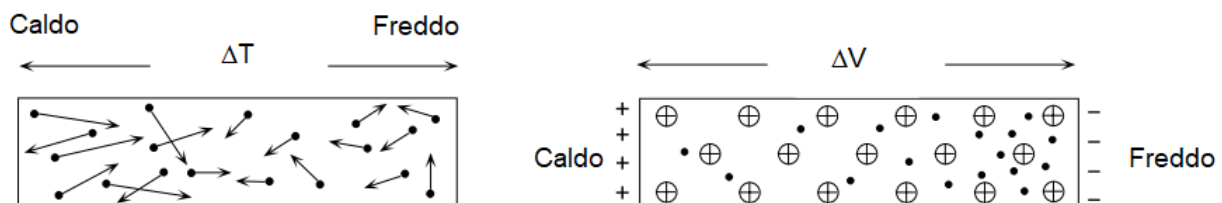


Figura 1. Movimento dei portatori di carica con gradiente spaziale di temperatura

La differenza di potenziale a circuito aperto (dV) che viene generata tra le due estremità mantenute a differenti temperature (dT) dipende dal materiale ed il rapporto:

$$S = \frac{dV}{dT}$$

è denominato coefficiente di Seebeck (S).

Un'altra caratteristica dei materiali termoelettrici è espressa dal parametro adimensionale ZT denominato figura di merito:

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\lambda} T$$

dove T è la temperatura, σ e λ sono rispettivamente la conducibilità elettrica e la conducibilità termica del materiale, mentre il prodotto $S^2 \sigma$ è generalmente denominato fattore di potenza. [1-2]

Mentre la maggior parte dei materiali termoelettrici convenzionali sono conduttori inorganici che non soddisfano i requisiti di bassa tossicità ed elevata abbondanza naturale, i materiali da utilizzare per la realizzazione di generatori termoelettrici mediante tecniche di stampa dovrebbero essere scelti facendo

particolare riferimento a quelli che, oltre a possedere buone proprietà termoelettriche, sono facilmente reperibili e smaltibili. In particolare l'attenzione si dovrebbe concentrare sui materiali organici in virtù del loro basso costo, facilità di lavorazione, rispetto dell'ambiente, peso ridotto e loro abbondanza. [3]

Mentre i processi sottovuoto come sputtering o evaporazione sono possibili con un'ampia varietà di materiali disponibili anche in forme e stati diversi, i metodi di stampa richiedono che gli stessi materiali siano disponibili in uno stato più complesso della materia, cioè un inchiostro liquido o una pasta composta da una miscela più o meno viscosa di particelle funzionali, leganti, solventi e additivi.

Una volta formulata una soluzione stampabile (inchiostro o pasta) contenente le particelle di materiale funzionale, questa deve possedere determinate proprietà reologiche a seconda del metodo di stampa utilizzato. Altro aspetto importante è la riformazione tixotropica dell'inchiostro successiva al trasferimento sul substrato, così come la viscosità dell'inchiostro prima durante e dopo il processo di stampa. Infine un ulteriore requisito importante e non meno impegnativo è che le proprietà elettriche e termoelettriche dell'inchiostro stampato siano il più vicino possibile alle proprietà di massa ideali del materiale termoelettrico.

Infatti l'aggiunta di additivi per rendere stampabile la soluzione comporta un degrado della funzionalità termoelettrica rispetto a quella del materiale bulk presente nell'inchiostro sotto forma di particelle. Non è possibile aumentare la frazione delle particelle funzionali termoelettriche all'interno della soluzione oltre un certo valore in quanto si potrebbero verificare effetti negativi sulla possibilità di stampare la soluzione, sull'adesione al substrato e sulla coesione del film stampato. [4]

I relativi dispositivi hanno una struttura a sviluppo "planare" che prevede un'altezza degli strati di materiale inferiore a quella "verticale" e dell'ordine di alcuni micron, figura 2. [5]

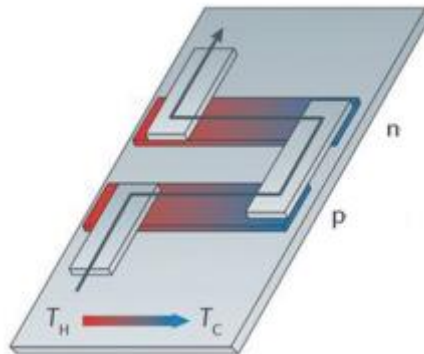


Figura 2. Generatore termoelettrico planare

I processi di stampa da soluzione, innovativi per la fabbricazione su larga scala di dispositivi TE per la loro semplicità e convenienza sono più versatili rispetto alla produzione convenzionale in quanto permettono facilmente il cambiamento del disegno e delle dimensioni del dispositivo anche su grande area, sono compatibili con gran parte dei materiali, riducono sensibilmente lo spreco di materiale e il consumo di energia. Inoltre sono compatibili con la tecnologia roll-to-roll per cui offrono la possibilità di produrre grandi quantità di dispositivi in un tempo minore rispetto ai processi tradizionali.

2 Materiali termoelettrici organici

I materiali termoelettrici più comunemente studiati sono i semimetalli e i semiconduttori, che come riportato in un analogo rapporto relativo ai dispositivi termoelettrici, per poter essere utilizzati per la realizzazione di un generatore termoelettrico devono essere drogati di tipo p e tipo n. Ad oggi sono stati

studiati calcogenuri, siliciurii, clatrati, skutteruditi, leghe semi-Heusler e ossidi, e negli ultimi anni sono stati presentati sviluppi promettenti legati ai tetraedriti.

La maggior parte dei materiali inorganici termoelettrici con le più alte prestazioni ad oggi noti (Bi, Te, Sb e Pb) sono rari oppure tossici ed utilizzabili solo mediante processi di produzione complicati e molto costosi.

I relativi dispositivi sono ampiamente disponibili e utilizzati principalmente per applicazioni localizzate di riscaldamento e raffreddamento ma la scarsità, la tossicità, i costi elevati sia delle materie prime che della loro lavorazione, sono ostacoli alla commercializzazione diffusa di tali dispositivi.

Inoltre, la fragilità di alcuni materiali inorganici TE ne limita anche l'impiego in tutte quelle applicazioni di recupero del calore di scarto che coinvolge superfici in movimento o non planari poiché sono necessarie elevate potenze specifiche e flessibilità.

I materiali polimerici, al contrario, non presentano gli inconvenienti dei materiali inorganici e, in generale, possono essere sintetizzati in soluzione con proprietà modificabili in funzione della particolare applicazione cui sono dedicati mediante processi chimici semplici. Tali caratteristiche li rendono sicuramente ottimi candidati per la realizzazione di dispositivi elettronici anche utilizzando processi e tecnologie di fabbricazione Roll to Roll e quindi anche per stampa.

I materiali termoelettrici dovrebbero essere dotati di conducibilità elettrica elevata e allo stesso tempo conducibilità termica bassa in modo tale che un'estremità del dispositivo possa rimanere nel tempo significativamente più freddo dell'altra senza raggiungere l'equilibrio termico, ciò in quanto l'energia prodotta è direttamente legata alla differenza di temperatura tra zona calda e zona fredda. In generale, però, un buon conduttore elettrico lo è altrettanto anche dal punto di vista termico: questa è una delle problematiche che bisogna risolvere.

I materiali organici sono a basso costo, a bassa densità, meccanicamente flessibili, atossici, processabili in soluzione e, caratteristica peculiare per l'utilizzo in dispositivi termoelettrici, hanno conducibilità elettrica inferiore rispetto ai materiali tradizionali e conducibilità termiche intrinseche molto basse.

I materiali organici possono essere processati a temperature generalmente inferiori ai 200 °C, per cui il loro impiego è limitato ad applicazioni per il recupero di calore solo a bassa temperatura. Un vantaggio non trascurabile, invece, è la possibilità di realizzare dispositivi flessibili ed economici.

Le prime ricerche sui materiali organici TE si sono concentrate su polimeri coniugati tra cui il poliacetilene, le polianiline, i polipirroli, policarbazoli, i politiofenici, ma questi polimeri soffrono di conducibilità elettrica relativamente bassa. Le miscele di poli (3,4-etilendioxythiophene) (PEDOT) e polistirene solfonato (PSS) o tosilato hanno invece un'elevata conducibilità elettrica. Il drogaggio con solventi organici o trattamenti con sali particolari, zwitterioni, acidi carbossilici o inorganici, composti organici polari o co-solventi può aumentare ulteriormente la conducibilità elettrica. Tali polimeri hanno proprietà termoelettriche peggiori rispetto ai materiali tradizionali perché sono elettricamente meno conduttivi; infatti la figura di merito ZT di tali materiali è molto più bassa (anche di due ordini di grandezza) rispetto a i valori che ne renderebbero interessante la commercializzazione ($ZT \sim 1$).

Comunque in questi ultimi anni sono stati svolti molteplici studi su nuovi materiali polimerici e sulla modifica funzionale di quelli già noti con il risultato di raggiungere valori della figura di merito $ZT=0.25$.

Come detto le prestazioni dei materiali organici TE sono limitate da fattori di bassa potenza rispetto alle controparti inorganiche. La strada più promettente per migliorare il fattore di potenza è aumentare la mobilità. Ciò può essere fatto mediante dispersione di nanotubi di carbonio o scaglie di grafene in una matrice organica, per esempio in PEDOT:PSS (nanocompositi organici di polimeri conduttori) e mediante dispersione sempre in matrice organica (PEDOT:PSS) di nanoparticelle inorganiche come Bi_2Te_3 , Sb_2Te_2 e $Ca_3Co_4O_9$ (nanocompositi ibridi organico-inorganici). L'inclusione di nanoparticelle organiche o inorganiche nella conduzione dei polimeri possono aumentare sostanzialmente il coefficiente di Seebeck e la conducibilità elettrica pur avendo scarso effetto sulla conducibilità termica. [6-7-8-9-10]

3 Prove preliminari di stampa di PEDOT

Lo studio di materiali polimerici conduttori da utilizzare per applicazioni termoelettriche è partita da conoscenze sviluppate ed approfondite, presso i laboratori PROMAS-NANO dell'ENEA Portici, per la realizzazione di dispositivi optoelettronici (OLED e OPV). In particolare l'attenzione si è concentrata sull'utilizzo del poli(3,4-etilendirossiofene) drogato con poli(stirenesulfonato), più comunemente denominato PEDOT:PSS, un materiale utilizzato come elettrodo in dispositivi optoelettronici.

Il PEDOT:PSS, essendo facilmente lavorabile da soluzione acquosa, può essere reso disponibile sotto forma di inchiostro con viscosità variabile in funzione del processo di stampa che si intende utilizzare. In particolare se disponibile sotto forma di pasta, può essere depositato mediante stampa serigrafica. Altre proprietà sono l'eccellente stabilità termica e se opportunamente trattato presenta valori di conducibilità compatibili con applicazioni termoelettriche. Infatti, la conducibilità può essere notevolmente migliorata aggiungendo alla soluzione polimerica piccole quantità di solventi con temperatura di ebollizione elevata, come il dimetilformammide (DMF), il dimetilsolfossido (DMSO), il glicerolo, il sorbitolo, ecc..

Presso i laboratori NANO di Portici, con riferimento alla realizzazione di dispositivi optoelettronici partendo da una dispersione commerciale di PEDOT:PSS, sono stati ottenuti film mediante tecnica spin-coating che mostrano una trasparenza di circa il 90% e una conducibilità elettrica di circa 0.8 S/cm. Aggiungendo alla dispersione percentuali variabili in peso di dimetilsolfossido (DMSO), un solvente tra i più altobollenti (189°C) e meno nocivi alla salute, e cioè drogando opportunamente il polimero, le proprietà di trasparenza alla luce visibile sono rimaste inalterate mentre la conducibilità elettrica è stata incrementata fino a 700 S/cm come è possibile ricavare dalle curve tensione corrente riportate in figura 3.

Sono noti analoghi trattamenti con altri polimeri conduttivi con risultati meno promettenti.

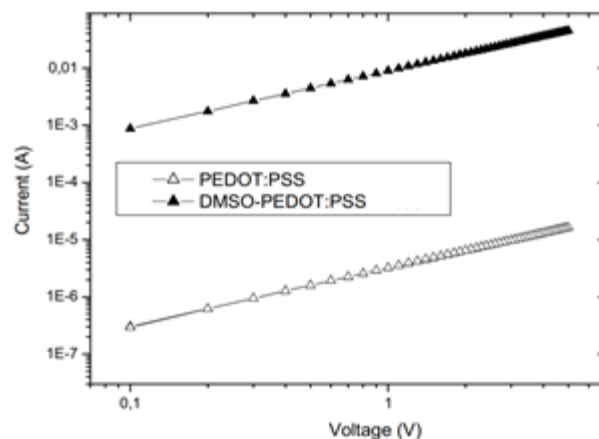


Figura 3. Caratteristiche I-V di film di PEDOT:PSS e DMSO-PEDOT:PSS realizzati presso i laboratori PROMAS-NANO di Portici

Per la realizzazione dei dispositivi elettronici i materiali polimerici che compongono i vari componenti, sotto forma di film sovrapposti e/o affiancati, sono in genere depositati mediante varie tecniche ben consolidate e di realizzazione più o meno complesse quali spin-coating, evaporazione sotto vuoto, sputtering, e-beam ecc. Tali tecniche di deposizione, presentano però alcuni inconvenienti, primo fra tutti lo spreco di materiale polimerico, che, per esempio nel caso di spin coating, avviene a causa dell'elevata velocità di rotazione cui è soggetto il substrato ma necessaria per ottenere strati uniformi. Analogamente nel caso di evaporazione sotto vuoto non tutto il materiale evaporato si deposita sul substrato ma gran parte di esso si

disperde sulle pareti della camera creando non pochi problemi di pulizia e contaminazione. Inoltre, per la realizzazione di geometrie e contorni ben definiti del film depositato, è indispensabile l'utilizzo di tecniche fotolitografiche costose che determinano ulteriore spreco di materiale e problemi di smaltimento di sostanze nocive per l'ambiente. Per questi motivi è auspicabile sviluppare tecniche di deposizione alternative e sostenibili per ovviare agli inconvenienti appena descritti.

Come già descritto la stampa serigrafica è una tecnica comunemente usata nelle industrie per depositare in maniera veloce e poco costosa inchiostri con valori di viscosità tra 50-50000 mPa.s. Con tale tecnica si riescono inoltre a definire molto bene la geometria e i contorni del film stampato senza aver bisogno di utilizzare successive e costose tecniche fotolitografiche.

Dai dati di letteratura si evince che lo spessore dei film polimerici per applicazioni termoelettriche è in genere dell'ordine dei micron. Dato lo stretto legame, nel caso di stampa serigrafica, tra spessore del film e viscosità dell'inchiostro, che in genere si presenta sotto forma di pasta, è necessario utilizzare inchiostri serigrafici realizzati ad hoc oppure modificare quelli commerciali in modo tale da ottenere strati stampati dello spessore desiderato.

3.1 Substrati

L'uso di substrati flessibili nella realizzazione di dispositivi elettronici è particolarmente vantaggiosa in quanto consente di ottenere moduli leggeri e a basso costo. I substrati flessibili generalmente utilizzati sono il polietilene tereftalato (PET) e il polietilene naftalato (PEN).

Gli inchiostri per la stampa di materiali per la realizzazione di dispositivi elettronici sono formulati con solventi che devono evaporare al termine del processo mediante trattamenti termici a temperature superiori ai 100°C. Il PEN si è mostrato migliore del PET dal punto di vista della stabilità termica: mentre il PET fonde a circa 140 °C il PEN resiste, anche se per tempi brevissimi, fino a circa 200°C senza deformarsi. Per questo motivo si è scelto di usare il PEN come substrato per le prove sperimentali e in particolare sono stati utilizzati fogli dello spessore di 125 µm forniti dalla DuPont Teonex® Q65HA.

In tabella 1 sono riportate le caratteristiche fisiche e chimiche del substrato utilizzato.

PROPRIETA'	PEN
Temperatura di transizione vetrosa (film) [°C]	155
Punto di fusione [°C]	269
Tensione di rottura dielettrica [kv/mm]	300
Costante dielettrica	2.9

Tabella 1: Caratteristiche fisiche e chimiche del substrato di PEN

I fogli di PEN, Teonex® Q65HA, hanno uno dei due lati pretrattato per favorire l'adesione. Prima di stampare l'inchiostro, i substrati di PEN sono stati trattati ulteriormente con un sistema ad effetto corona (150W e 1.5KV) per 10 secondi per migliorare ulteriormente la bagnabilità e l'adesione dell'inchiostro che viene depositato.

Nelle figure 4 e 5 sono riportate le immagini relative alla caratterizzazione della superficie del PEN mediante profilometro ottico. Si osserva che tale substrato polimerico ha già una rugosità di base di circa 4.5 nm.

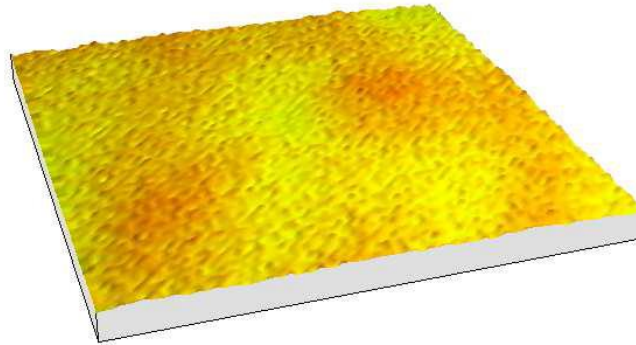


Figura 4: Immagine della superficie del substrato di PEN mediante profilometro ottico

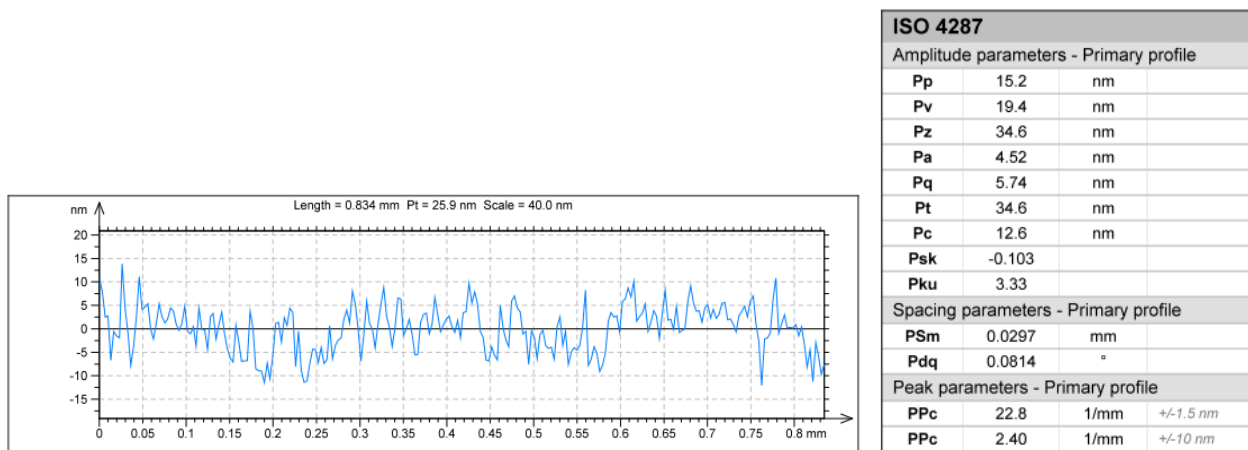


Figura 5: grafico e tabella rugosità del substrato di PEN

3.2 Inchiostro serigrafico

L'inchiostro di PEDOT utilizzato per realizzare il contatto anodico è un PEDOT:PSS fornito dalla Clevios (Clevios PH1000) e opportunamente drogato con dimetilsolfossido (DMSO) (5%) (HC-PEDOT:PSS). Tale drogaggio è necessario per aumentare la conducibilità del polimero. La soluzione è stata tenuta in agitazione una notte a temperatura ambiente prima di essere utilizzata.

Per ottenere un inchiostro di HC-PEDOT:PSS a diverse viscosità, la soluzione di HC-PEDOT:PSS è stata mantenuta in un bagno ad olio su piastra riscaldante a 100° per tempi crescenti con l'obiettivo di far evaporare parte dell'acqua che è il solvente in cui è sciolto il PEDOT:PSS. Ad intervalli di tempo regolari è stata misurata la viscosità della soluzione i cui valori sono stati riportati nel grafico mostrato in figura 6.

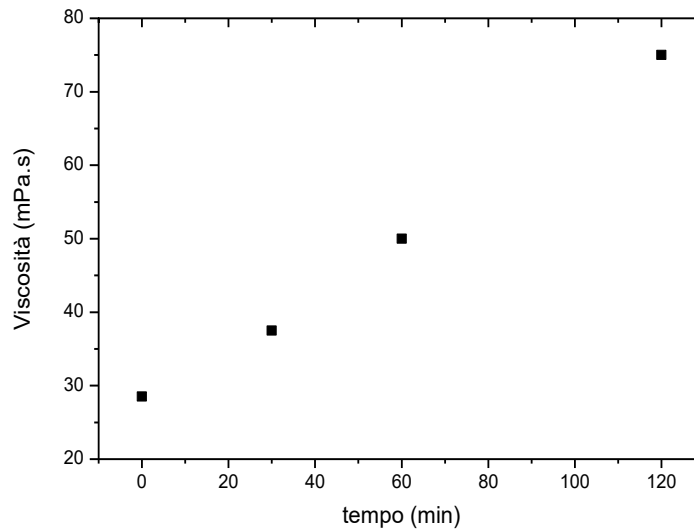


Figura 7: Valori di viscosità dell'inchiostro HC-PEDOT:PSS in funzione del tempo di evaporazione della soluzione in un bagnetto ad olio a 100°C

Per tempi superiori a 120 minuti, l'inchiostro è diventato disomogeneo a causa della completa evaporazione dell'acqua e conseguente precipitazione del contenuto secco di PEDOT:PSS: queste condizioni rendono l'inchiostro non stampabile.

Dato che, per il buon funzionamento di un dispositivo termoelettrico, è necessario ottenere strati stampati uniformi e poco rugosi, al fine di ottimizzare tali parametri sono stati testati due diversi inchiostri conduttivi.

- HC-PEDOT:PSS tal quale cioè stampato senza ulteriori trattamenti successivi alla preparazione e con viscosità di 28 mPa.s
- HC-PEDOT:PSS trattato termicamente, successivamente alla preparazione, con viscosità di 75mPa.s

Le stampe sono state effettuate con la macchina serigrafica AUREL Mod. VS1520A con controllo della stampa gestito totalmente tramite a personal computer che permette l'impostazione e la memorizzazione di tutti i parametri di serigrafia (figura 7).



Figura 7. Apparecchiatura di stampa serigrafica

3.3 Inchiostro HC-PEDOT:PSS tal quale con viscosità 28 mPa.s

La stampa è stata realizzata su substrato di PEN utilizzando PEDOT:PSS PH1000 drogato tal quale cioè appena preparato e senza aumentare la viscosità dell'inchiostro. La viscosità misurata è di 28 mPa.s. Per aumentare l'adesione tra lo strato di PEDOT e la superficie del substrato PEN, quest'ultima è stata trattata mediante effetto corona per 10 secondi (potenza scarica 150 W – tensione scarica 1.4 kV).

Il telaio utilizzato per la stampa, data la bassa viscosità dell'inchiostro, è stato del tipo 180 mesh (numero di fili per centimetro) con diametro del filo della tela di 32 μm e apertura tra due fili di 24 μm . Nelle figure 8 e 9 sono riportate una foto del telaio serigrafico utilizzato e l'immagine ingrandita della tela ottenuta al microscopio ottico.

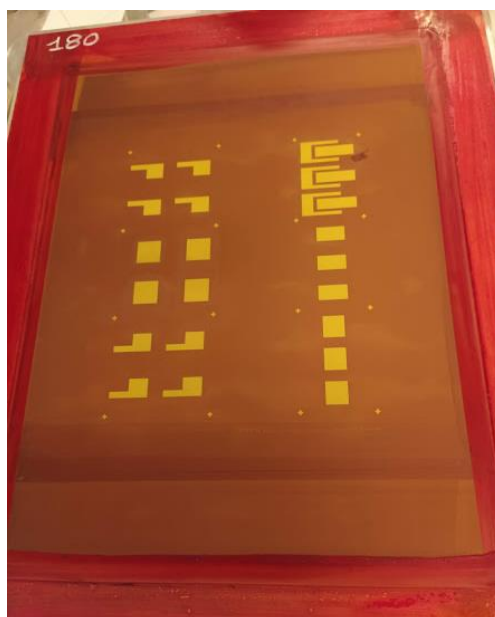


Figura 8: Telaio utilizzato per stampare i film di PEDOT con viscosità 25 mPa.s

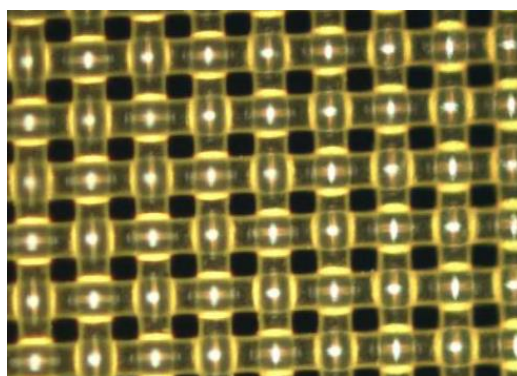


Figura 9: Particolare della tela utilizzata per stampare film di PEDOT con viscosità 25 mPa.s

Sono state effettuate numerose prove di stampa variando i parametri principali del processo quali velocità della racla, snap-off (distanza tra tela e substrato prima del passaggio della racla), numero di strati stampati sovrapposti (figura 10). Al termine di ogni prova sono stati valutati l'uniformità, lo spessore e i contorni dello strato depositato.

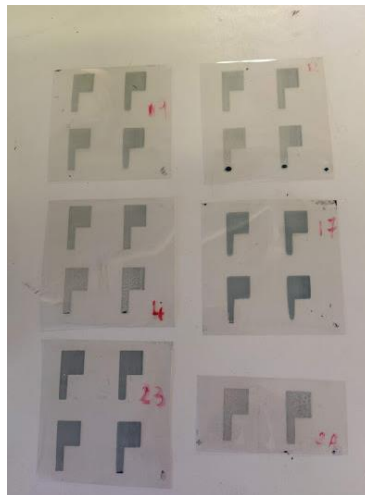


Figura 10: Film di HC-PEDOT:PSS su PEN stampato per screen printing

I film migliori sono stati quelli ottenuti con un solo passaggio di stampa con velocità della racla di 40 mm/sec e uno snap-off di 0,3 mm. Con i parametri di stampa indicati si ottiene un film abbastanza omogeneo di spessore circa 120-150 nm (sheet resistance 100 Ω /sq), con basso valore di rugosità (circa 8 nm) e con buona conducibilità (660 S/cm) paragonabile a quella di un film depositato per spin coating (700 S/cm).

Se per aumentare lo spessore dello strato si effettuano più stampe sovrapposte, si provoca il peggioramento delle caratteristiche del film depositato quali rugosità, uniformità di spessore e geometria.

Nelle figura 11 e 12 sono mostrate le immagini al profilometro ottico della superficie del film di HC-PEDOT:PSS e il relativo profilo per il calcolo dello spessore, che è risultato essere di circa 140 nm.

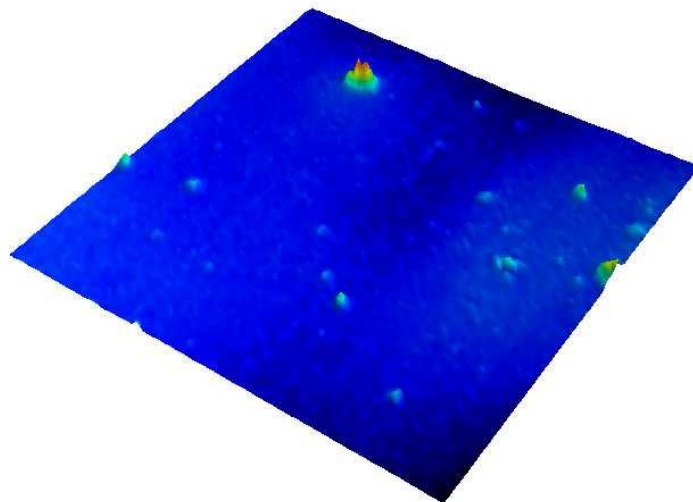


Figura 11: Immagine al profilometro ottico di un film di HC-PEDOT:PSS stampato su PEN

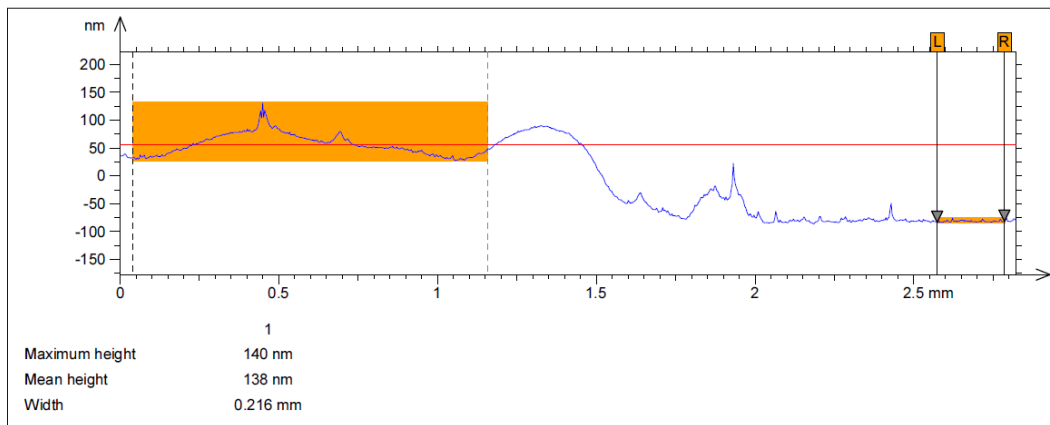


Figura 12: profilo del film per il calcolo dello spessore

3.4 Inchiostro HC-PEDOT:PSS stampato con viscosità 75 mPa.s

Il telaio utilizzato per la stampa è stato del tipo 140 mesh (numero di fili per centimetro) con diametro del filo della tela di 35 μm e apertura tra due fili di 35 μm .

Essendo la viscosità dell'inchiostro più elevata rispetto a quello tal quale, è stato necessario utilizzare una mesh di valore più basso compatibilmente con quanto disponibile in laboratorio, la cui apertura fosse maggiore, rispetto al caso precedente, in modo da evitare che il film depositato riproduca la trama della tela con conseguente superficie ondulata e disuniforme (effetto trama).

Nelle figure 13 e 14 sono riportate una foto del telaio serigrafico utilizzato e l'immagine ingrandita della tela ottenuta al microscopio ottico.



Figura 13: Telaio utilizzato per stampare i film di PEDOT con viscosità 25 mPa.s

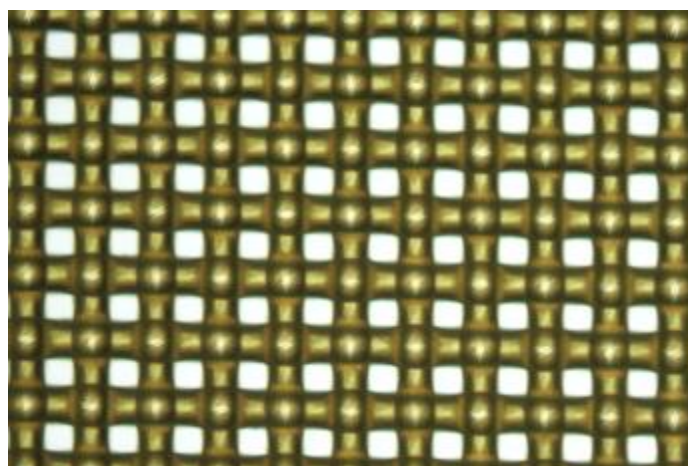


Figura 14: Particolare della tela utilizzata per stampare film di PEDOT con viscosità 75 mPa.s

Analogamente a quanto fatto nel caso dell' inchiostro tal quale, sono state realizzate numerose prove di stampa variando sia i parametri di stampa quali velocità della racla e snap-off sia il numero di stampe sovrapposte, figura 15.

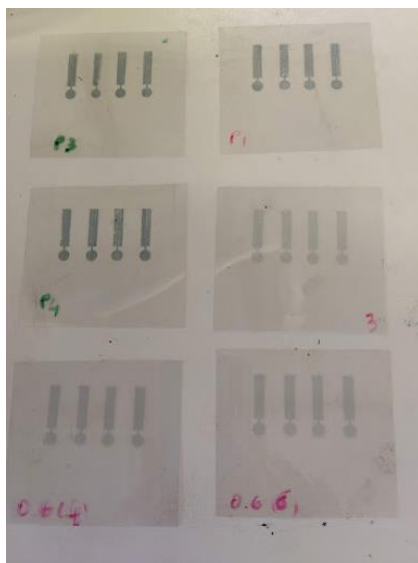
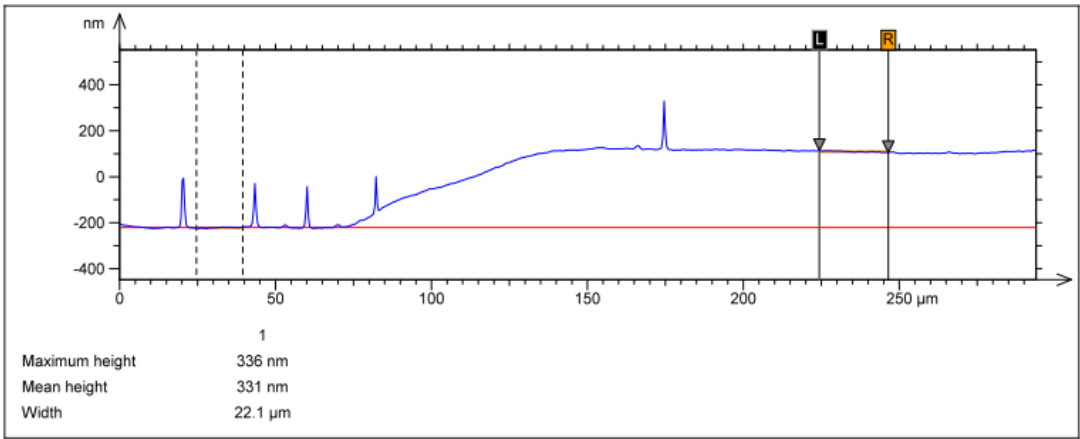


Figura 15: Foto di alcuni film di HC-PEDOT:PSS stampato su PEN partendo da un inchiostro con viscosità 75 mPa.s

In questo caso il film con le caratteristiche migliori (fig.10) è stato ottenuto ancora con un solo passaggio di stampa e con velocità della racla di 50 mm/sec e con snap off di 0,3 mm. Il film ha uno spessore di 330 nm e rugosità di circa 20 nm (figure 16 e 17).



ISO 4287			
Amplitude parameters - Primary profile			
Pp	251	nm	
Pv	85.6	nm	
Pz	337	nm	
Pa	21.2	nm	
Pq	34.4	nm	
Pt	337	nm	
Pc	73.9	nm	
Psk	2.63		
Pku	14.5		
Spacing parameters - Primary profile			
PSm	0.00535	mm	
Pdq	2.75	°	
Peak parameters - Primary profile			
PPc	239	1/mm	+/-1.5 nm
PPc	148	1/mm	+/-10 nm

Figura 16: Profilo dello spessore e tabella dei valori di rugosità ottenuti mediante misure al profilometro ottico del film di HC-PEDOT:PSS stampato partendo da un inchiostro con viscosità 75 mPa.s

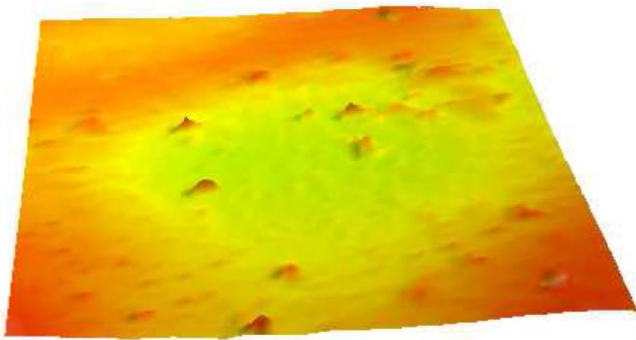


Figura 17: Immagine al profilometro ottico del film di HC-PEDOT:PSS preparato

Con un sistema di 4 punte è stata misurata la sheet resistance dei film, che, noto lo spessore, ha permesso di calcolare la conducibilità che è risultata essere di 500 S/cm, in linea con i dati letteratura.

3.4 Sviluppi futuri

Le tabelle 2 e 3 riassumono rispettivi parametri del processo serigrafico e le caratteristiche principali dei film stampati per i due inchiostri di PEDOT preparati.

Inchiostro	Viscosità mPa.s	Telaio mesh	Velocità di stampa mm/sec	Snap off* mm	Pressione racle kg
PEDOT:PSS-DMSO	25	180	40 mm/sec	0,3 mm	2 kg
PEDOT:PSS-DMSO	75	140	50 mm/sec	0,3 mm	2 kg

Tabella 2: Parametri di stampa serigrafica inchiostri PEDOT con diversa viscosità

Inchiostro	Viscosità mPa.s	Sheet res ohm	Spessore nm	Resistività ohm*cm	Conducibilità S/cm	Rugosità
PEDOT:PSS-DMSO	25	100	150	0.00150	660	8
PEDOT:PSS-DMSO	75	60	330	0,00168	500	20

Tabella 3: Caratteristiche film stampato con inchiostri PEDOT con diversa viscosità

In entrambi i casi la conducibilità dei film, di circa 600 S/cm, è pari al valore ottenuto con altre tecniche di deposizione quali spin-coating e in linea con i dati di letteratura. Lo spessore dei film stampati è invece notevolmente inferiore a quello necessario per applicazioni termoelettriche che deve essere di alcuni micron. Ciò è dovuto principalmente alla bassa viscosità dell'inchiostro utilizzato che non è stato possibile rendere più viscoso. Per ottenere film con spessore di alcuni micron devono essere utilizzati metodi di preparazione alternativi che permettano di ottenere inchiostri, o più propriamente paste, con viscosità elevate e proprietà reologiche compatibili con il processo serigrafico.

Parallelamente all'attività sperimentale è stata effettuata anche un'indagine di mercato circa la possibilità di approvvigionamento di paste serigrafiche commerciali con caratteristiche adatte al raggiungimento degli obiettivi del progetto. Tra i vari prodotti in commercio è stata acquistata la pasta denominata E-LP5015 prodotta dalla AGFA di cui si riportano nella tabella 4 le caratteristiche principali.

Produttore	Codice	% solida	Viscosità Pa.S	Temperatura Curing °C	Tempo Curing min	Sheet R ($\Omega/\square$)
AGFA	EL-P5015	2,5-5,5	50	130 - 120	2 - 3	190

Tabella 4: Caratteristiche pasta di PEDOT AGFA

Inoltre, poiché non disponibile presso i nostri laboratori, è stato anche acquistato un telaio serigrafico compatibile sia con la pasta serigrafica E-LP5015 sia con quella, di pari viscosità, che sarà realizzata presso i nostri laboratori. Le caratteristiche dei telai utilizzati nelle prove oggetto del presente report e del nuovo telaio sono riportate nella tabella 5.

Mesh	Diametro filo μm	Apertura mm
180	32	24
140	35	35
90	30	80

Tabella 5: Caratteristiche telai serigrafici

Come si può notare il nuovo telaio ha una mesh inferiore, cioè dotato di fili di diametro inferiore e aperture di dimensioni maggiori in modo da essere compatibile con le nuove paste con viscosità più elevata. Sia la pasta serigrafica che il telaio, figura 18, sono stati resi disponibili solo al termine del primo anno di attività per cui potranno essere utilizzati nel corso del 2020 (secondo anno di attività).



Figura 18: Pasta serigrafica AGFA e nuovo telaio

4 Conclusioni

I dispositivi termoelettrici ad oggi impiegati utilizzano materiali non facilmente smaltibili a fine vita e metodi di fabbricazione basati su processi complicati e costosi. Tuttavia, le loro particolari caratteristiche di funzionamento li rendono potenzialmente compatibili con i convenzionali processi di stampa per la loro fabbricazione in forma di film sottili. La possibilità di realizzare su larga scala e a basso costo generatori termoelettrici elementari attraverso la stampa può promuoverne la diffusione in ogni ambiente ove sia presente dissipazione di calore, fornendo una fonte di energia sostenibile, conveniente ed ecologica.

Sulla base delle specifiche caratteristiche delle principali tecniche convenzionali di stampa, è stata quindi identificata, nella serigrafia, la tecnica di stampa ritenuta più idonea in termini di qualità dei film stampati, spessori realizzabili, economicità e capacità industriale, per la potenziale realizzazione di generatori termoelettrici a basso costo.

Inoltre sono state effettuate alcune prove preliminari di stampa di materiale organico PEDOT:PSS drogato che da letteratura risulta essere molto promettente per applicazioni termoelettriche. Sono stati ottenuti film di materiale organico mediante una pasta realizzata presso i nostri laboratori a partire da PEDOT:PSS acquoso commerciale. In futuro oltre a modificare le proprietà reologiche della pasta serigrafica prodotta per permettere la stampa di film di spessore compatibile con applicazioni termoelettriche, saranno acquisite e testate paste serigrafiche di PEDOT:PSS commerciali o di altri materiali organici.

5 Riferimenti bibliografici

1. D. Beretta, N. Neophytou, J. M. Hodges, M. G. Kanatzidis, D. Narducci, M. M. Gonzalez, M. Beekman, B. Balke, G. Cerretti, W. Tremel, A. Zevalkink, A. I. Hofmann, C. Müller, B. Dörling, M. Campoy-Quiles, M. Caironi, "Thermoelectrics: From history, a window to the future", *Materials Science & Engineering R* 138 (2019), 210-255.
2. A. Zevalkink, D. M Smiadak, J. L. Blackburn, A. J. Ferguson, M. L. Chabiny, O. Delaire, J. Wang, J. Martin, L. T. Schelhas, T. D. Sparks, S D. Kang, M T. Dylla, G. J Snyder, B R. Ortiz, E. S. Toberer, "A practical field guide to thermoelectrics: Fundamentals, synthesis, and Characterization", *Appl. Phys. Rev.* 5 (2018), 021303.
3. D. Beretta, A Perego, G. Lanzani, M.Caironi, "Organic flexible thermoelectric generators: from modeling, a roadmap toward applications", *Sustainable Energy Fuels* 1 (2017), 174-190.
4. Y. Zhang, Y. J. Heo, M. Park, S. J. Park, "Recent Advances in Organic Thermoelectric Materials: Principle Mechanisms and Emerging Carbon-Based Green Energy Materials", *Polymers* 11 (2019), 167-188.
5. E. W. Zaia, Madelein P. Gornon, P. Yuan, J. Urban, "Progress and Perepective: Soft Thermoelectric Materials for Wearable and Internet-of Things Applications", *Adv. Electron Mater* 5 (2019).
6. R. R. Søndergaard, M. Hösel, N. Espinosa, M. Jørgensen, F. C. Krebs, "Practical evaluation of organic polymer thermoelectrics by large-area R2R processing on flexible substrates", *Energy Science and Engineering* 1 (2013), 81-88.
7. L. M. Cowen, J. Atoyo, M. J. Carnie, D. Baran, B. C. Schroeder, "Organic Materials for Thermoelectric Energy Generation", *ECS Journal of Solid State Science and Technology* 6 (2017), N3080-N3088.
8. Z. Fan, J. Ouyang, "Thermoelectric Properties of PEDOT:PSS", *Adv. Electron. Mater.* (2019), 1800769.
9. Z. Cao, E. Koukharenko, R.N. Torah, J. Tudor and S.P. Beeby "Flexible screen printed thick film thermoelectric generator with reduced material resistivity", *Journal of Physics, Conference Series* 557, (2014), 12-16.
10. K. Ankireddy, A. K. Menon, B. Iezzi, S. K. Yee, M. D. Losego & J. S. Jur J., "Electrical conductivity, Thermal Behavior, and Seebeck Coefficient of conductive films for Printed Thermoelectric Energy Harvesting Systems", *Journal of Electronic Materials* 45 (2016), 5561–5569.