



Ricerca di Sistema elettrico

Studio preliminare sui materiali piroelettrici potenzialmente impiegabili nei processi convenzionali di stampa

Giuliano Sico, Maria Montanino

STUDIO PRELIMINARE SUI MATERIALI PIROELETTRICI POTENZIALMENTE IMPIEGABILI NEI PROCESSI CONVENZIONALI DI STAMPA

Giuliano Sico, Maria Montanino (ENEA)

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: LA1.4 - 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 SELEZIONE DEI MATERIALI PIROELETTRICI PER LA DEPOSIZIONE MEDIANTE STAMPA	6
2.1 IL POLIVINILIDENFLUORURO (PVDF)	9
2.2 L'OSSIDO DI ZINCO (ZNO)	10
3 ASPETTI ESSENZIALI PER LA REALIZZAZIONE DI FILM PIROELETTRICI MEDIANTE PROCESSI DI STAMPA	12
4 APPROCCIO SPERIMENTALE PER LA PREPARAZIONE DI FILM PIROELETTRICI MEDIANTE STAMPA CON I MATERIALI SELEZIONATI	13
5 CONCLUSIONI.....	15
6 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	16

Sommario

L'impiego di materiali piroelettrici appare una soluzione molto promettente per il recupero di cascami termici. Tra le soluzioni di energy harvesting, è una delle più recenti e, ad oggi, pochi materiali sono stati investigati per quest'applicazione. Dal momento che le particolari caratteristiche di funzionamento di dispositivi basati su materiali piroelettrici li rendono potenzialmente compatibili con le convenzionali tecniche di stampa per la loro deposizione in forma di film, l'obiettivo di questa ricerca esplorativa è quello di individuare e quindi sviluppare materiali piroelettrici potenzialmente idonei ad essere processati mediante processi innovativi di stampa per la realizzazione di futuri dispositivi versatili, a basso costo e a basso impatto ambientale.

In questo report, a partire dalla conoscenza dei principali materiali piroelettrici riportati in letteratura, sono stati approfonditi ed acquisiti quelli ritenuti più promettenti in termini di economicità, ridotto impatto ambientale ed idoneo intervallo di temperatura di esercizio, per essere processati mediante tecniche di produzione industriali come la stampa e coating. In particolare, sono stati selezionati il PVDF, per applicazioni a bassa temperatura ($< 80^{\circ}\text{C}$), e lo ZnO , per applicazioni a più alta temperatura (anche oltre i 200°C). Sono state quindi esaminate le loro specifiche caratteristiche, individuando le possibili problematiche di funzionalità di loro film depositati per stampa e/o coating, da realizzarsi nei successivi anni di progetto, e presentando i metodi che si sperimenteranno per provare a farvi fronte. Infatti, le potenziali prestazioni piroelettriche dei film che si produrranno potrebbero risultare limitate a causa del fatto che tecniche di fabbricazione come la stampa possono essere poco efficaci nel controllo dell'orientazione e composizione della microstruttura nella deposizione di materiali policristallini. Invece, affinché un film di materiale piroelettrico possa esibire adeguate funzionalità piroelettriche, è necessario che vi sia un alto grado di allineamento di dipolo del film.

1 Introduzione

A causa della sempre crescente richiesta di energia, il tema cosiddetto dell'*energy harvesting* per il recupero di energia è divenuto negli ultimi anni un argomento di intensa attività di ricerca. L'*energy harvesting* riguarda la capacità di raccogliere energia dall'ambiente convertendola tipicamente in energia elettrica, allo scopo di alimentare micro- e nano-dispositivi richiedenti potenze molto basse (μW - mW) [1]. A seconda delle sorgenti di energie alternative che si vogliono recuperare, la conversione dell'energia può avvenire in diverse modalità.

Tra le diverse soluzioni di *energy harvesting* proposte di recente, una nuova linea di ricerca riguarda i dispositivi basati su materiali termoelettrici e piroelettrici per il recupero dell'energia termica, la quale rappresenta una fonte di energia onnipresente ed abbondante in moltissimi ambienti [2, 3]. Tra queste due soluzioni, quella basata sui materiali piroelettrici è la più recente, e quindi è anche la meno studiata e, ad oggi, pochi sono i materiali investigati per quest'applicazione [1, 4, 5]. Tuttavia, l'impiego di materiali piroelettrici dedicati all'*energy harvesting* appare estremamente promettente e in alcuni casi più vantaggioso dell'utilizzo di dispositivi termoelettrici: infatti, alcuni materiali piroelettrici possono resistere fino a 1000°C o più, permettendo di racimolare energia con una maggiore efficienza termodinamica (fino a 10 volte) laddove sono presenti sorgenti ad elevate temperature [6]; inoltre, su piccola scala, i materiali piroelettrici sono potenzialmente più efficaci di quelli termoelettrici, dal momento che richiedono un gradiente termico temporale piuttosto che uno spaziale, che è molto più difficile da realizzare su scala micro/nanometrica [1].

L'obiettivo della ricerca, svolta durante il primo anno di attività di progetto, è stato quello di selezionare ed approfondire materiali piroelettrici potenzialmente depositabili tramite processi innovativi di stampa e coating convenzionali, allo scopo di contribuire allo sviluppo sia dei materiali piroelettrici che delle relative tecnologie di fabbricazione. Infatti, anche se ad oggi non risultano esempi dell'uso delle tecnologie di stampa nell'ambito applicativo dei materiali piroelettrici, le particolari caratteristiche fisiche di questi ultimi li rendono potenzialmente compatibili con i convenzionali processi di stampa per la loro deposizione in forma di film sottili multistrato con notevoli vantaggi, in termini di versatilità (geometrie arbitrarie, larghe aree), basso costo e potenziale rapida scalabilità industriale. Difatti, geometrie planari a film sottili appaiono sostanzialmente semplici da realizzare mediante processi di stampa e possono risultare particolarmente efficienti, dal momento che presentano una notevole area superficiale utile ad un elevato scambio termico e a realizzare grandi elettrodi, cui risulta proporzionale la corrente generata [1]. Di contro, tecniche di produzione da soluzione come la stampa possono non garantire un efficace controllo della microstruttura del film durante la sua formazione [7-9]. Per questo motivo, la realizzazione di film stampati aventi adeguate funzionalità piroelettriche appare particolarmente sfidante, visto che le loro prestazioni dipendono fondamentalmente dal grado di allineamento di dipolo del film secondo una specifica direzione [1].

Pertanto, tenendo presente criteri di sostenibilità dei materiali e dei processi di fabbricazione dei film piroelettrici, sono stati esaminati ed acquisiti, tra quelli indicati in letteratura, i materiali piroelettrici ritenuti più promettenti in termini di economicità, ridotto impatto ambientale ed ampio intervallo di temperatura di esercizio, per essere processati mediante tecniche industriali a basso costo come la stampa, individuandone le possibili problematiche di funzionalità dei film depositabili per stampa e/o coating, da realizzarsi nei successivi anni di progetto, ed avanzando gli approcci che si useranno per la loro possibile risoluzione.

2 Selezione dei materiali piroelettrici per la deposizione mediante stampa

Dal momento che l'obiettivo della ricerca è quello di sviluppare materiali piroelettrici potenzialmente depositabili tramite processi di stampa e coating convenzionali, ad oggi inesplorati per quest'applicazione, la selezione dei materiali è stata effettuata tra quelli già noti in letteratura, in modo tale da poter ottenere un utile futuro confronto per valutare l'efficacia e la fattibilità di impiego delle tecniche di stampa come processo produttivo alternativo, rapido, versatile ed economicamente vantaggioso, per la deposizione diretta di film piroelettrici rispetto ad altre tecniche riportate.

I materiali *piezoelettrici* sono una sottoclasse dei *piezoelettrici* [1, 10] e sono costituiti da cristalli polari che esibiscono una *polarizzazione spontanea* non nulla in assenza di un campo elettrico applicato [11, 12]. La polarizzazione spontanea P_s è definita come il momento di dipolo per unità di volume del materiale a temperatura ambiente in assenza di un campo elettrico applicato [1, 12]. La maggior parte dei materiali piroelettrici appartiene alla sottoclasse dei *ferroelettrici*. A differenza dei piroelettrici puri che esibiscono una polarizzazione spontanea in una sola direzione determinata dalla loro struttura cristallina anisotropa (non-centrosimmetrica), i materiali ferroelettrici contengono molte singole unità aventi un dipolo elettrico (se queste regioni condividono la direzione di polarizzazione si parla di domini [11]), esibendo una polarizzazione reversibile se si applica un campo elettrico al materiale [6]. Nei polimeri ferroelettrici la polarizzazione è conseguenza dell'allineamento di legami covalenti polarizzati [11].

La maggior parte dei materiali piroelettrici ferroelettrici sperimenta una diminuzione della polarizzazione spontanea all'aumentare della temperatura. Nell'intorno della loro *temperatura di Curie* (T_c), la polarizzazione spontanea tende a zero per effetto della transizione cristallografica di fase del materiale. Una volta superata la T_c , il materiale perde la sua attività piroelettrica e necessita di essere sottoposto ad un processo di allineamento elettrico (*poling*) per esibire nuovamente una polarizzazione spontanea al di sotto di T_c [1].

La presenza di una polarizzazione spontanea nel materiale porta alla presenza di una carica su ogni superficie del materiale, cosicché cariche libere, come ioni ed elettroni, vengono attratte dalle superfici cariche del materiale (figura 1a). Se il materiale piroelettrico viene posto tra due elettrodi conduttivi configurandosi come un condensatore, questo si carica fino a neutralizzare la carica superficiale del materiale piroelettrico e si genera un potenziale elettrico. Se il condensatore viene connesso ad un circuito elettrico esterno, avviene la scarica [12]. Poiché la polarizzazione nei materiali piroelettrici varia al variare della temperatura, l'*effetto piroelettrico* si manifesta come un temporaneo accumulo di cariche elettriche di segno opposto sulle facce opposte di questi particolari cristalli in risposta ad un cambiamento di temperatura (figura 1b), cosicché questi cristalli possono generare elettricità in presenza di fluttuazioni temporali di temperatura (dT/dt) [2, 13].

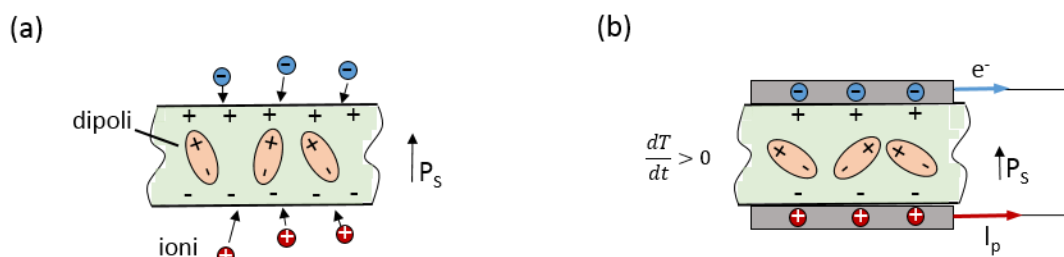


Figura 1. a) modello di materiale piroelettrico; b) materiale piroelettrico tra due elettrodi di un condensatore.

Si definisce *coefficiente piroelettrico* p di un materiale la variazione della polarizzazione spontanea P_s a causa della variazione di temperatura T . Il coefficiente piroelettrico di un materiale indica le potenziali prestazioni di trasformazione di un generatore basato su di esso [14]. Dal momento che l'effetto piroelettrico è di solito una combinazione dell'attività piezo- e piro-elettrica in un cristallo a causa della dilatazione termica, il coefficiente piroelettrico $p_o(T)$ in condizioni di stress σ costante viene espresso come somma di due termini, quello primario $p_e(T)$ a deformazione ϵ costante e quello secondario $p_2(T)$ [15]; ovvero, assumendo che la polarizzazione avvenga lungo un unico asse, si ha:

$$p_o(T) = \left(\frac{dP_s}{dT} \right)_{\sigma} = \left(\frac{\partial P_s}{\partial T} \right)_{\epsilon} + \sum_i \left(\frac{\partial P_s}{\partial \epsilon_i} \right)_T \left(\frac{\partial \epsilon_i}{\partial T} \right)_{\sigma} = p_e(T) + p_2(T) \quad (1)$$

dove il primo termine rappresenta la polarizzazione permanente, mentre il secondo termine rappresenta la polarizzazione indotta dalla piezoelettricità [13]; in particolare, se il cristallo non è libero di espandersi o contrarsi termicamente, si ha un effetto piroelettrico secondario dovuto alla deformazione del cristallo che altera la distribuzione elettrica per effetto piezoelettrico [1]. Nei materiali piroelettrici ferroelettrici domina il primo termine, mentre nei non-ferroelettrici i due contributi possono diventare confrontabili ad alte temperature [15]. Di fatto, risulta estremamente difficile misurare sperimentalmente i due contributi separatamente, e pertanto ciò che tipicamente viene misurato è l'effetto totale. Dal momento che la polarizzazione elettrica diminuisce al crescere della temperatura, i coefficienti piroelettrici p sono in genere negativi [4]. In tabella 1 sono riportate alcune caratteristiche dei principali materiali piroelettrici riportati in letteratura [1, 13, 14].

La selezione del materiale piroelettrico da impiegarsi in una specifica applicazione è un processo critico durante la fase di progettazione di un generatore piroelettrico. Pertanto, in letteratura sono state definite diverse *figure di merito* (*FOM*) per classificare i materiali potenziali o disponibili, allo scopo di poter ottenere le migliori prestazioni del dispositivo per la fonte di calore disponibile. La maggior parte delle *FOM* riguarda applicazioni per sensori piroelettrici, mentre la più usata per applicazioni di generazione elettrica è definita come $F_E = p^2 / \epsilon_{33}^{\sigma}$, dove ϵ_{33}^{σ} è la componente della costante dielettrica nella direzione di polarizzazione a stress costante [1]. Tuttavia, va rimarcato che le definizioni statiche dei *FOM* riportate, non tengono conto della natura transitoria del trasferimento di calore e delle perdite dielettriche e pertanto si prestano solo ad effettuare una preselezione [16].

Tabella 1. Caratteristiche dei principali materiali piroelettrici riportati in letteratura [1, 13, 14].

<i>Materiale</i>	<i>ferroelettrico</i>	p ($\mu C m^{-2} K^{-1}$)	T_C ($^{\circ}C$)	k ($W m^{-1} K^{-1}$)	$F_E = p^2 / \epsilon_{33}^{\sigma}$ ($10^{-11} J m^{-3} K^2$)
Piombo-Zirconato di Titanio (PZT)	sì	-380	200	1,10	56,26
Triglicina Solfato (TGS)	sì	-280	49	0,65	233,13
Titanato di Bario ($BaTiO_3$)	sì	-200	120	3,00	3,77
Tantalato del Litio ($LiTaO_3$)	sì	-176	665	3,90	74,47
Niobato di Litio ($LiNbO_3$)	sì	-83	1210	1,1	27,12
Polivinilidenfluoruro (PVDF)	sì	-27	180	0,14	9,15
Ossido di Zinco (ZnO)	no	-9,4	-	147	0,91
Nitrato di Alluminio (AlN)	no	-6	-	140	0,55
Nitrato di Gallio (GaN)	no	-4,8	-	150	0,24

Solfuro di Cadmio (CdS)	no	-4	-	40	0,18
-------------------------	----	----	---	----	------

Come si può osservare dai dati riportati in tabella 1, i materiali ferroelettrici hanno un coefficiente piroelettrico maggiore di quello dei non-ferroelettrici; tuttavia, i ferroelettrici non possono essere impiegati oltre la loro temperatura di Curie, andando incontro a transizione di fase che annulla la loro polarizzazione spontanea: ad esempio, il Triglicina Solfato (TGS) è potenzialmente un eccellente materiale per la generazione piroelettrica, ma la sua bassissima T_c , unita alla sua scarsa resistenza meccanica ed ambientale, lo escludono da possibili applicazioni pratiche [1].

Invece, grazie essenzialmente alle sue caratteristiche piezoelettriche, la famiglia del Piombo-Zirconato di Titanio (PZT) è già largamente impiegata nella fabbricazione di alcuni componenti elettronici, quali attuatori, trasduttori ultrasonici ed anche sensori termici per via della sua piroelettricità [1]. Tuttavia, nonostante sia utilizzato già in molte applicazioni, il PZT è un materiale altamente tossico, cancerogeno, e inquinante [17].

Più di recente, grazie alle sue migliori caratteristiche piezo- e piro-elettriche anche la famiglia del Niobato di piombo e magnesio-titanato di piombo (PMN-PT) a singolo cristallo è stata esplorata per applicazioni di energy harvesting [1]; ciononostante, condivide con il policristallino PZT l'essere duro, fragile e soprattutto a base di piombo [18].

I piroelettrici aventi struttura tipo perovskite (ABO_3) sono un'altra classe di materiali aventi caratteristiche di interesse per la generazione piroelettrica. Il Tantalato del Litio ($LiTaO_3$) a singolo cristallo è già impiegato in rilevatori commerciali ed è stato provato in combinazione con cemento per la generazione piroelettrica da pavimentazioni [1, 13]; per applicazioni a più alta temperatura il Niobato di Litio ($LiNbO_3$) appare anche più performante, vista la sua alta T_c . Nondimeno, il loro costo risulta abbastanza elevato per scoraggiarne l'impiego in microgeneratori aventi basso output di potenza come quelli piroelettrici.

Tra i materiali piroelettrici ferroelettrici non ceramici, risultano degni di nota il polivinilidenfluoruro (PVDF) ed i suoi copolimeri. Rispetto ai ceramici, questi hanno un'elevata tenacità e tensione a rottura, flessibilità, bassa densità, buona biocompatibilità, trasparenza e basso costo che li rendono attraenti per la raccolta di energia piroelettrica, ma anche per applicazioni combinate di recupero di energia piroelettrica e piezoelettrica [6]; inoltre, i polimeri elettroattivi possono essere prodotti semplicemente in strati, film e fili trasparenti molto sottili. I dipoli molecolari possono essere spontaneamente polarizzati ed orientati attraverso l'applicazione di un campo elettrico, stretching meccanico ed interazioni con nanoparticelle. Le performance elettriche sono fortemente dipendenti dalla loro struttura macromolecolare, conformazione delle catene polimeriche, orientazione dei dipoli nelle regioni cristalline verso il campo elettrico di poling, condizioni di processo e metodi di post-trattamento [11]. Nonostante anche l'elevata stabilità chimica, il PVDF ha una bassa temperatura di fusione e di T_c che ne limitano la gamma di applicazioni. Tuttavia, l'uso del PVDF come materiale per il recupero di energia piroelettrica risulta interessante potendo sviluppare generatori grandi, quindi con potenze elevate nonostante la bassa efficienza energetica, leggeri, flessibili ed economici [6].

Tra i materiali piroelettrici non-ferroelettrici si distinguono quelli a base di wurzite come AlN, GaN, CdS e ZnO che, sebbene mostrino un basso coefficiente piroelettrico rispetto ai ferroelettrici, esibiscono una più alta conducibilità termica che consente loro una rapida risposta alle variazioni ambientali, potendo sviluppare la variazione di temperatura completamente attraverso il loro spessore, massimizzando quindi il loro output [1, 14]. Inoltre, miglioramenti nelle prestazioni in dispositivi sono stati dimostrati grazie all'ingegnerizzazione su scala nanometrica di questi materiali, impiegando strutture a cristallo singolo e a basso contenuto di difetti [1, 12].

Sulla base di quanto esposto, è stata quindi effettuata una selezione di materiali piroelettrici potenzialmente depositabili mediante tecniche di produzione industriali alternative a basso costo, quali i convenzionali processi di stampa e/o coating, allo scopo di poter contribuire allo sviluppo sia dei materiali piroelettrici che delle relative tecnologie di fabbricazione. Infatti, considerate le basse potenze generate, la possibilità di realizzare nano/microgeneratori piroelettrici elementari a basso costo, può contribuire ad una loro diffusione massiva in diversi ambiti, industriali e domestici, tali da produrre comunque un impatto in termini di contenimento dei consumi energetici. Di conseguenza, i criteri di selezione dei materiali piroelettrici allo studio sono stati l'economicità, il ridotto impatto ambientale, un idoneo intervallo di temperatura di esercizio e la semplicità ad essere dispersi/disciolti in soluzioni aventi proprietà (viscosità, tensione superficiale, concentrazione) tipiche di inchiostri adatti ad essere processati con convenzionali tecniche di stampa per la realizzazione di film piroelettrici. Pertanto, tra i materiali piroelettrici riportati in letteratura da svilupparsi, sono stati identificati il PVDF e i suoi copolimeri, per applicazioni a bassa temperatura ($<80^{\circ}\text{C}$), e lo ZnO, per applicazioni a più alta temperatura (anche oltre i 200°C). Da quanto sopra presentato, tra i piroelettrici ferroelettrici non inquinanti, il PVDF appare il più indicato ad essere trasformato in un inchiostro potenzialmente idoneo ad essere processato con convenzionali tecniche di stampa. Infatti, oltre ad avere un opportuno coefficiente piroelettrico, ulteriormente incrementabile attraverso copolimerizzazione o additivazione con materiali inorganici [6], possiede i vantaggi tipici dei polimeri come la processabilità a bassa temperatura, la flessibilità, la resistenza meccanica e chimica ed il basso costo. Tra i non-ferroelettrici, è stato preso in considerazione lo ZnO, in quanto possiede il più alto coefficiente piroelettrico tra quelli a base di wurzite, è un materiale estremamente sostenibile, essendo non tossico, abbondante in natura e anche recuperabile da riciclo, può resistere ad elevate temperature e può essere depositato in forma di film sottile con diverse tecniche da soluzione a bassa temperatura. Inoltre, la possibilità di produrre film funzionali a base di ZnO mediante stampa è già stata dimostrata di recente per altre applicazioni [19, 20]. La verifica della funzionalità e dell'efficacia dei materiali piroelettrici che si otterranno attraverso stampa sarà oggetto di studio e sviluppo nel corso del progetto. Ci si aspetta infatti che le potenziali prestazioni piroelettriche di film realizzati con tecniche da soluzione come la stampa o coating possano risultare limitate, in quanto tali tecniche possono essere poco efficaci nel controllo dell'orientazione e composizione della microstruttura di materiali policristallini durante il processo di film-forming [7-9]. Invece, affinché un film piroelettrico possa esibire adeguate funzionalità piroelettriche, questo necessita che la sua polarizzazione spontanea risulti significativa, ovvero ci sia un alto grado di allineamento di dipolo, e possibilmente orientata in una direzione specifica [16].

Di seguito, sono approfonditi i materiali selezionati allo studio, individuando le possibili problematiche di processo e funzionalità dei film depositati per stampa e/o coating da realizzarsi e i metodi che si proveranno per la loro risoluzione.

2.1 Il polivinilidenfluoruro (PVDF)

Il PVDF, polivinilidenfluoruro ($-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$), è polimero termoplastico ferroelettrico semicristallino (intorno al 50%), flessibile, biologicamente inerte, con elevata inerzia chimica, elevata resistenza ai raggi UV, discreto campo termico di applicabilità ($-40/80^{\circ}\text{C}$) e basso costo [1, 18]; possiede differenti strutture molecolari e cristalline, che dipendono dalle condizioni in cui viene processato [6]. Tra i materiali polimerici, il PVDF ed i suoi copolimeri posseggono le migliori proprietà elettroattive. A causa della sua flessibilità e delle sue proprietà piezoelettriche e ferroelettriche, è stato molto studiato negli ultimi anni per potenziali applicazioni nei sensori, memorie ferroelettriche e accumulo di energia [21]. La presenza degli atomi di

fluoro più grandi rispetto a quelli dell'idrogeno e dell'elettronegatività nelle catene polimeriche comportano un momento di dipolo perpendicolare a ciascun monomero costituente la catena polimerica. A seconda della conformazione molecolare delle catene, si possono avere cinque differenti fasi polimorfe: α , β , γ , δ e ϵ [6, 11]. Tra queste, le fasi β e γ sono cristalline polari [22], ovvero contenenti un momento di dipolo intrinseco (figura 2); tra le due, la fase β è quella che possiede il più alto momento di dipolo per monomero ($8 \cdot 10^{-30}$ C m) [6, 23] ed è quindi la più interessante per applicazioni piroelettriche [11, 24]; la polarizzazione elettrica nel cristallo è poi generata dall'impacchettamento delle catene polimeriche tali da non cancellare i momenti interni. La temperatura di Curie della fase β è tipicamente intorno a 165-170°C [25]; tuttavia, è stato dimostrato che oltre gli 80°C le proprietà polari degradano [1, 13] e pertanto tale temperatura resta il suo limite operativo.

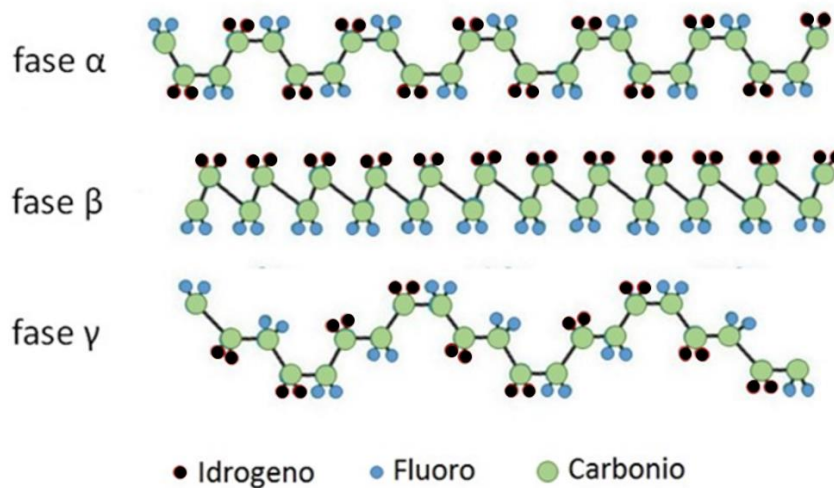


Figura 2. Conformazione molecolare delle fasi α , β , γ del PVDF.

La formazione della fase non-polare α (figura 2) è quella termodinamicamente più stabile [21], mentre quella polare β è meno stabile e difficile da ottenere. Ovviamente, il grado di allineamento di dipolo ha un ruolo di cruciale importanza in generatori basati sul PVDF: maggiore risulterà quest'allineamento, maggiore sarà l'output del generatore [26]. La fase α può essere trasformata in quella β attraverso lo stretching meccanico a temperature di 80-140°C [6], il poling elettrico utilizzando un campo elettrico di almeno 100 kV mm⁻¹ a temperature di 80-165°C e l'elettrospinning [23]; tra questi, lo stretching meccanico è il più usato per la produzione di film commerciali. Altri metodi proposti in letteratura per aumentare la frazione di fase β nel PVDF sono la copolimerizzazione con altri monomeri, il blending con altri polimeri, compositi con nanofiller e cristallizzazione da soluzione [11, 21, 24]. Chiaramente, dal momento che lo stretching meccanico non è adattabile alla deposizione diretta di film su substrati [27], si proveranno soluzioni più compatibili con i processi di stampa per cercare di ottenere un'opportuna frazione di fase polare β , come si esporrà nel seguito.

2.2 L'Ossido di Zinco (ZnO)

L'ossido di zinco (ZnO) è un composto inorganico a basso costo, bassa tossicità e biocompatibile che è ampiamente utilizzato nell'industria come additivo in numerosi materiali e prodotti [28]. Inoltre, è un

semiconduttore estremamente promettente per applicazioni optoelettroniche e in micro/nano dispositivi elettromeccanici grazie alla sua ampia larghezza di banda, buona trasparenza, elevata mobilità elettronica e forte luminescenza a temperatura ambiente [29]. In aggiunta, le proprietà piezoelettriche e piroelettriche lo rendono anche un potenziale candidato come generatore di energia [29], in particolare per applicazioni ad alta temperatura, dal momento che non ha una temperatura di Curie alla quale la polarizzazione spontanea si perde [15]; inoltre, a differenza dei ferroelettrici la sua piroelettricità si manifesta senza dover ricorrere a processi di allineamento elettrico (poling) del materiale [17]. Ciononostante, pochi studi sono stati sinora eseguiti per la cattura del calore attraverso il suo effetto piroelettrico, sebbene il primo microgeneratore piroelettrico presentato in letteratura in tempi recenti (anno 2012) sia stato a base di ZnO [30].

In condizioni ambientali di temperatura e pressione, lo ZnO cristallizza nella struttura esagonale di wurzite (figura 3), che è quella termodinamicamente più stabile [31]. Questa struttura può essere descritta come costituita da piani alternati di ioni di Zn^{++} e O_2^{--} coordinati tetraedricamente ed impilati alternativamente lungo l'asse c [29]. Una proprietà unica della struttura di wurzite è la sua polarità: la differenza di elettronegatività, unita alla minor simmetria rispetto alla struttura cubica, fanno sì che il centro di carica positivo e negativo non coincidano esattamente; questo porta alla presenza di un dipolo elettrostatico permanente lungo l'asse c (coincidente con la direzione [0001]), anche in assenza di un campo elettrico applicato. Questi dipoli si sommano su tutto il volume del cristallo generando una macroscopica polarizzazione elettrostatica spontanea.

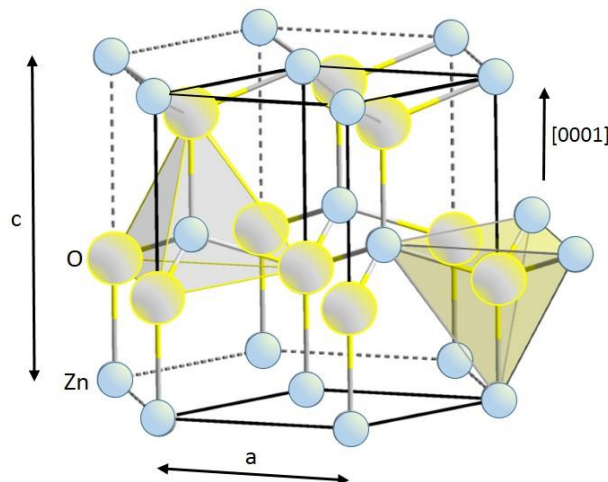


Figura 3. Struttura esagonale del cristallo di wurzite.

Quando lo ZnO è soggetto a variazioni di temperatura, i dipoli cambiano la loro orientazione a causa dell'agitazione termica, provocando una variazione nella sua polarizzazione interna tale da produrre un campo elettrico [28].

Tra i semiconduttori, lo ZnO è probabilmente il materiale che presenta la famiglia più ricca di possibili nanostrutture. A causa della loro diversità, le loro proprietà possono variare anche notevolmente [29]. In particolare, il coefficiente piroelettrico p dello ZnO bulk è riportato essere $9,4 \mu\text{C m}^{-2} \text{K}^{-1}$, mentre quello di nanofili varia tra $12\text{-}15 \mu\text{C m}^{-2} \text{K}^{-1}$ [32, 33], mostrando le migliori proprietà elettroattive rispetto alle altre forme nanometriche [13]. Rispetto al film bulk di ZnO, l'incremento del coefficiente piroelettrico misurato per i nanofili di ZnO è dovuto alla loro natura a singolo cristallo (a minor densità di dislocazioni e difetti [10]), disposti con la stessa orientazione preferenziale lungo il loro asse c [30].

Film bulk di ZnO vengono tipicamente ottenuti attraverso processi di sputtering, mentre numerose tecniche sono state proposte di recente per fabbricare film nanostrutturati, quali vapor phase transport, metal-organic chemical vapor deposition, chemical vapor deposition, thermal evaporation, pulsar laser deposition, electrodeposition, chemical bath deposition, solvothermal e hydrothermal growth [34–36]. La qualità dei film di ZnO ottenuti dipende dalle specifiche condizioni e metodi di crescita, così come l'orientazione preferenziale [28]. Nonostante le caratteristiche raggiunte, molti dei metodi sintetici elencati hanno una scarsa prospettiva industriale per la fabbricazione di nanostrutture, coinvolgendo numerosi passaggi e procedure complesse, attrezzature costose, scarsa produttività, alto vuoto, alte temperature e bassa uniformità delle nanostrutture [37–40]. Di contro, le tecniche da soluzione sono ad oggi i metodi più utilizzati per la crescita di nanostrutture di ZnO grazie alla loro convenienza e semplicità [38]. Tuttavia, questi avvengono in sistemi chiusi con lunghi tempi di reazione e di preparazione totale [41]; inoltre, è necessario effettuare trattamenti di post-annealing per migliorare la cristallinità [42–46], le cui alte temperature limitano la scelta del substrato da utilizzare, escludendo così ad esempio i substrati polimerici [47, 48]. Un ulteriore problema di tali metodi risiede nella fase aggiuntiva, successiva alla crescita, necessaria ad ottenere il patterning delle nanostrutture (richiesto da molteplici applicazioni), mediante un costoso e complesso processo di fotolitografia [49, 50]. Per tale motivo, l'uso di nanomateriali cristallini già sintetizzati può offrire notevoli vantaggi nella loro successiva processabilità a bassa temperatura, poiché la loro sintesi risulta disaccoppiata dalla loro deposizione [51]. Per quanto riguarda quest'ultima, l'impiego di processi di stampa appare estremamente promettente, grazie alla loro potenziale scalabilità industriale, basso costo e possibilità di patterning nella stessa fase di deposizione [52, 53]. Per queste ragioni, si è scelto di esplorare l'uso delle tecniche di stampa come tecnologia di fabbricazione di film piroelettrici.

Per quanto esposto, sono stati quindi selezionati sia nanoparticelle che nanofili di ZnO da trasformare in inchiostri idonei alla deposizione mediante stampa. In particolare, le nanoparticelle sono state scelte in quanto risultano più semplici da disperdere in un solvente ed essere trasferite sul supporto di stampa, potendo dar luogo a strutture porose capaci di aumentare la capacità di assorbimento della radiazione termica, grazie alla maggiore superficie di scambio [17, 28]. Per quanto riguarda i nanofili, questi sono stati scelti poiché mostrano il miglior coefficiente piroelettrico tra le diverse nanostrutture dello ZnO.

3 Aspetti essenziali per la realizzazione di film piroelettrici mediante processi di stampa

Come detto in precedenza, le particolari caratteristiche fisiche dei materiali piroelettrici sono tali da far risultare particolarmente vantaggiosa la fabbricazione di dispositivi basati su di essi in forma di film sottili [1]. Tra le varie tecniche per la deposizione di film sottili, i processi da soluzione risultano estremamente attraenti, sia per il mondo della ricerca che per quello industriale, in virtù della loro semplicità, del basso costo e dell'alta produttività [54]. In particolare, negli ultimi anni, la stampa ha suscitato un notevole interesse per la deposizione di film funzionali, specialmente per applicazioni in dispositivi elettronici ed optoelettronici [55–58]. Per questi motivi, anche se ad oggi non risultano esempi significativi dell'uso delle tecnologie di stampa nell'ambito applicativo dei materiali piroelettrici, la stampa appare un metodo innovativo particolarmente attraente da esplorare per la potenziale fabbricazione a basso costo di film e dispositivi piroelettrici.

Nello specifico, le tecnologie di stampa richiedono che il materiale attivo da depositare sul substrato sia disciolto o disperso in un sistema solvente, arrivando a formulare un inchiostro con caratteristiche

adeguate alla specifica tecnica di stampa considerata, in termini di tensione superficiale, di concentrazione, di viscosità, di comportamento reologico, di aggressività e rapidità di evaporazione del solvente [59]. La scelta del sistema solvente risulta quindi cruciale, non solo per la capacità di solubilizzare tutti gli elementi funzionali costituenti il contenuto solido dell'inchiostro, ma anche per controllare la viscosità dell'inchiostro da applicare e la sua tensione superficiale, da cui dipendono la coprenza e la bagnabilità del substrato di stampa. Infatti, affinché l'inchiostro "bagni" adeguatamente la superficie del substrato, la sua tensione superficiale deve essere inferiore all'energia superficiale del substrato, altrimenti si possono verificare fenomeni di ritiro (dewetting) del film di inchiostro. Pertanto, la qualità di un film stampato dipende in maniera rilevante dall'interazione tra la superficie del substrato e l'inchiostro [60]. Tuttavia, una buona interazione substrato-inchiostro costituisce solo un prerequisito per ottenere una buona qualità del film stampato, in quanto questa risulta poi fortemente dipendente da un'opportuna scelta di tutti i parametri coinvolti nello specifico processo di stampa.

Un processo di stampa può essere considerato come una sequenza di vari sotto-processi (tipicamente, per i processi di stampa diretta essi sono: inchiostrazione della forma, trasferimento dell'inchiostro sul supporto, spreading dell'inchiostro, asciugatura), ciascuno con il suo regime ideale di funzionamento, che va opportunamente controllato al fine di evitare possibili difettosità durante il film-forming. In particolare, l'asciugatura (evaporazione del solvente), durante la quale si determina la morfologia e la microstruttura finale del film, è una delle fasi più critiche del processo. Questa può essere controllata attraverso la temperatura di ebollizione del solvente e il modo in cui esso viene rimosso. La combinazione di tali parametri deve assicurare un adeguato livellamento del film sul supporto di stampa [61] ed evitare l'insorgere di flussi all'interno del film liquido, causa di possibili disomogeneità di deposito del materiale [62, 63]. Pertanto, prove preliminari di stampa risultano necessarie allo scopo di individuare le opportune finestre operative di regolazione dei parametri di processo entro cui raggiungere la qualità di stampa desiderata. Tuttavia, va affermato che una buona qualità del film stampato, in termini di omogeneità e bassa difettosità, non basta ad ottenere una buona funzionalità del film piroelettrico stampato in un dispositivo, presumibilmente a causa del fatto che le tecniche di stampa non garantiscono un controllo accurato della microstruttura del film stesso durante la deposizione dell'inchiostro [8]. Infatti, affinché un film di materiale piroelettrico esibisca proprietà piroelettriche, è necessario che vi sia primariamente un livello significativo di polarizzazione spontanea nel film, ovvero che vi sia un alto grado di allineamento di dipolo del film [16]. In un film policristallino questo significa che le proprietà piroelettriche dipendono in maniera cruciale dall'orientamento dei singoli cristalli: se questi sono orientati in modo casuale non vi sarà alcuna polarizzazione macroscopica netta in nessuna direzione, comportando l'assenza di proprietà piroelettriche del film [64]. Controllare quest'allineamento appare quindi un fattore particolarmente critico in un processo di stampa, dal momento che le tecniche di stampa, per loro natura, processano e realizzano materiali policristallini, producendo film omogenei aventi tipicamente orientazioni casuali dei cristalli, o indesiderate per l'applicazione piroelettrica. Pertanto, oggetto della ricerca nell'arco del triennio, sarà anche quello di provare a controllare questa orientazione, tramite metodi compatibili con i processi di stampa, in maniera tale da cercare di ottenere, per quanto possibile, la microstruttura desiderata per ciascun materiale piroelettrico selezionato (PVDF e ZnO).

4 Approccio sperimentale per la preparazione di film piroelettrici mediante stampa con i materiali selezionati

L'attività sperimentale riguarderà innanzitutto la messa a punto di inchiostri contenenti i materiali piroelettrici selezionati (PVDF e ZnO), aventi caratteristiche adatte a convenzionali processi di stampa e/o coating industriali in termini di stabilità, concentrazione, viscosità, e tensione superficiale. Con questi inchiostri saranno realizzati inizialmente film mediante tecniche di coating da laboratorio (quali ad esempio, doctor blade o bar coating), più semplici rispetto ai processi di stampa; la loro qualità sarà poi valutata mediante caratterizzazione morfologica e funzionale. Sulla base dei risultati che si otterranno, successivamente si procederà all'ottimizzazione della formulazione degli inchiostri, sia per migliorare le loro caratteristiche di film-forming, sia per provare ad incrementare la risposta piroelettrica dei film che si produrranno, controllandone, per quanto possibile, la microstruttura.

Di seguito, vengono descritti più nel dettaglio l'approccio e le azioni che si intendono seguire per ciascun materiale selezionato.

Per quanto riguarda il PVDF, il primo obiettivo è quello di renderlo adeguatamente "inchiostrabile", ovvero discioglierlo in una soluzione in maniera tale che abbia idoneo range di concentrazione, viscosità e tensione superficiale a seconda della specifica tecnica di stampa o coating desiderata. Tipicamente, una volta disciolto, il PVDF tende a cristallizzare nella fase non-polare α , che è quella termodinamicamente più stabile [22]; tuttavia, utilizzando opportune quantità di solventi polari in cui disciogliere il PVDF, è stata osservata la possibilità di indurre delle transizioni di fasi [65]. Perciò, nel corso delle successive annualità di progetto, si proverà innanzitutto a sciogliere il PVDF in alcuni solventi polari e/o misti, controllandone l'evaporazione e conducendo diversi trattamenti di annealing sul polimero essiccato, allo scopo di provare ad imporre cineticamente la cristallizzazione della fase β . Il verificarsi di questa fase sarà analizzato mediante tecniche XRD e/o FTIR su film di PVDF realizzati con tecniche di coating da laboratorio.

Si proverà inoltre ad aumentare il contenuto di fase β anche attraverso l'opportuno uso di additivi nella soluzione. Infatti, è stato osservato che l'aggiunta di nanoparticelle può aumentare la fase β imponendo il confinamento spaziale delle catene polimeriche ed amplificando le interazioni interfacciali carica-dipolo [23, 24]. In particolare, l'aggiunta di piccole quantità di nanoparticelle di ZnO può determinare sia un incremento del coefficiente piroelettrico sia una riduzione del campo elettrico necessario per il poling del PVDF [6, 23], che quindi può essere ridotto evitando di danneggiare il film stesso [24]; l'uso di particelle inorganiche ferroelettriche come il BaTiO₃, appare invece poter aumentare il potenziale piezoelettrico e di conseguenza il coefficiente piroelettrico [11].

In parallelo, si proverà anche a disciogliere ed ottenere inchiostri di copolimeri del PVDF, già impiegati in applicazioni piezoelettriche. Infatti, l'introduzione di un co-monomero all'interno della catena di PVDF può facilitarne la formazione della sua fase ferroelettrica β , grazie all'effetto da ostacolo sterico. Sebbene la loro struttura unitaria sia tipicamente meno polare di quella del PVDF puro, i copolimeri possono raggiungere una cristallinità molto più elevata che di fatto migliora la risposta piezoelettrica. Tra questi, i più comunemente usati sono il P(VDF-trifluoroetilene) ed il P(VDF-tetrafluoroetilene). Sono stati anche proposti terpolimeri del PVDF, ad esempio con il clorotrifluoroetilene, dove l'introduzione casuale di questo voluminoso monomero interrompe l'ordinamento a lungo raggio della fase polare ferroelettrica, determinando la formazione di domini nano-polari disordinati che incrementano alcune proprietà del PVDF quando viene applicato un campo elettrico [6]. Tra i vari copolimeri investigati, è stato preso in maggior considerazione per la futura sperimentazione il P(VDF-HPF), in quanto l'integrazione con l'esafuoro di polipropilene (HPF), con i suoi gruppi CF₃ nelle catene polimeriche, introduce più spazio per permettere ai dipoli di riorientarsi, ottenendo valori elevati di polarizzazione [11]. In particolare, è già stato osservato che l'accoppiamento con HPF può favorire la formazione di fase β del PVDF [66, 67]; chiaramente, la polarizzazione residua del PVDF-HFP dipende dalla percentuale del copolimero presente: oltre il 5% molare, la polarizzazione residua si riduce a zero [68]. Inoltre, è già stato provato che l'aggiunta di nanofiller è in

grado di aumentare le performance piroelettriche del PDVF-HPF [69]. Infine, rispetto al PVDF, ha una costante dielettrica più elevata e presenta migliori proprietà meccaniche, in termini di flessibilità e tenacità [70, 71].

Una volta che si individueranno le migliori condizioni sperimentali per massimizzare il contenuto di fase polare dei film a base di PVDF che si otterranno, si proveranno anche eventuali metodi di allineamento dei dipoli compatibili con i processi di stampa, come ad esempio il trattamento corona.

Per quanto riguarda lo ZnO, si proveranno inizialmente ad ottenere inchiostri, omogenei e stabili nel tempo, contenenti sia nanoparticelle che nanofili di ZnO attraverso un'opportuna scelta dei solventi, delle concentrazioni e di eventuali disperdenti. Successivamente, si proverà a controllare l'orientazione delle nanostrutture di ZnO in film depositati inizialmente mediante tecniche di coating da laboratorio. Tipicamente, deposizioni da soluzione di nanofili inducono generalmente orientazioni casuali o prevalentemente parallele al substrato di stampa [72, 73]. Dal momento che la configurazione che massimizza la risposta piroelettrica di un dispositivo a base di nanofili di ZnO sarebbe quella secondo la quale i cristalli di wurzite hanno il loro asse c perpendicolare al substrato [74], ovvero agli elettrodi, l'attività di ricerca delle prossime annualità si concentrerà sullo sperimentare metodi, compatibili con i processi di stampa, con i quali riuscire ad ottenere orientazioni verticali. In particolare, intervenendo su parametri di processo quali la concentrazione, viscosità e temperatura di ebollizione di possibili solventi, si proverà, attraverso la fase di evaporazione del solvente, a controllare cineticamente l'orientazione dei nanofili e quindi la polarizzazione del film stampato. A tale scopo, sono stati acquisiti nanofili aventi due lunghezze diverse da sperimentare, in quanto, se da un lato nanofili troppo lunghi e sottili possono incurvarsi durante il processo di evaporazione e quindi disturbarne un'orientazione ordinata [75], dall'altro si possono orientare più facilmente nella direzione del flusso evaporativo del solvente [72].

Infine, per quanto riguarda la deposizione di nanoparticelle di ZnO, si potranno provare anche metodi post-stampa di annealing, tipicamente usati per migliorare la qualità di film sottili di ZnO [17], allo scopo di promuoverne un'ulteriore ricristallizzazione polare.

5 Conclusioni

L'impiego di materiali piroelettrici per il recupero di energia termica è una recente soluzione molto promettente ma ancora poco investigata. Poiché le particolari caratteristiche di funzionamento di dispositivi basati su materiali piroelettrici li rendono potenzialmente compatibili con le convenzionali tecniche di stampa per la loro deposizione in forma di film, l'obiettivo di questa ricerca esplorativa è quello di individuare e quindi sviluppare materiali piroelettrici potenzialmente idonei ad essere processati mediante tecniche di stampa per la possibile realizzazione di futuri dispositivi versatili e a basso costo.

Nel corso della prima annualità del progetto, a partire dalla conoscenza dei principali materiali piroelettrici riportati in letteratura, sono stati approfonditi ed acquisiti quelli ritenuti più promettenti in termini di economicità, ridotto impatto ambientale ed idoneo intervallo di temperatura di esercizio, per essere processati mediante tecniche industriali di stampa e/o coating. In particolare, sono stati selezionati il PVDF, per applicazioni a bassa temperatura ($< 80^{\circ}\text{C}$), e lo ZnO, per applicazioni a più alta temperatura (anche oltre i 200°C). Sono state quindi esaminate le loro specifiche caratteristiche, individuando anche le possibili problematiche di funzionalità di loro film depositati per stampa e/o coating da realizzarsi nei successivi anni di progetto. Infatti, tecniche di produzione da soluzione come la stampa possono non garantire un'efficace

controllo della microstruttura durante il processo di film-forming, mentre invece è necessario raggiungere un sufficiente grado di allineamento di dipolo affinché un film esibisca adeguate funzionalità piroelettriche. Pertanto, oggetto della successiva annualità sarà la messa a punto di inchiostri contenenti i materiali piroelettrici allo studio aventi caratteristiche adatte a convenzionali processi di stampa e/o coating industriali in termini di stabilità, concentrazione, viscosità, e tensione superficiale. Con questi inchiostri saranno realizzati, inizialmente mediante semplici tecniche di coating da laboratorio, film piroelettrici, valutandone la qualità mediante caratterizzazione morfologica e funzionale. Sulla base dei risultati che si otterranno, si procederà poi all'ottimizzazione della formulazione degli inchiostri, sia per migliorare le loro caratteristiche di film-forming, sia per provare ad incrementare la risposta piroelettrica dei film che si produrranno, controllandone, per quanto possibile, la microstruttura.

6 Riferimenti bibliografici

1. C. R. Bowen, J. Taylor, E. LeBoulbar, D. Zabek, A. Chauhan, R. Vaish, "Pyroelectric materials and devices for energy harvesting applications", *Energy & Environmental Science*, 7 (2014), pp. 3836-3856.
2. Y. Chen, Y. Zhang, F. Yuan, F. Ding, O. G. Schmidt, "A flexible PMN-PT ribbon-based piezoelectric-pyroelectric hybrid generator for human-activity energy harvesting and monitoring", *Advanced Electronic Materials*, 3 (2017), pp. 1600540-7.
3. Z. Zhang, B. Hanrahan, C. Shi, A. Khaligh, "Management and storage of energy converted via a pyroelectric heat engine", *Applied Energy*, 230 (2018), pp. 1326-1331.
4. Y. J. Ko, B. K. Yun, J. H. Jung, "A $0.7\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - 0.3PbTiO_3 -based pyroelectric generator and temperature sensor", *Journal of the Korean Physical Society*, 66 (2015), pp. 713-716.
5. S. Lee, N. Singh, P. E. Phelan, C.-J. Wu, "Harvesting CPU waste heat through pyroelectric materials", *ASME 2015 International Technical Conference and Exhibition on Packaging and Integration of Electronic and Photonic Microsystems*, San Francisco CA USA, ASME, 2015, pp. 1-9.
6. P. Costa, J. Nunes-Pereira, N. Pereira, N. Castro, S. Goncalves, S. Lanceros-Mendez, "Recent progress on piezoelectric, pyroelectric, and magnetoelectric polymer-based energy-harvesting devices", *Energy Technology*, 7 (2019) pp. 1800852-19.
7. H. Wang, Y. Xu, X. Yu, R. Xing, J. Liu, Y. Han, "Structure and morphology control in thin films of conjugated polymers for an improved charge transport", *Polymers*, 5 (2013), pp.1272-1324.
8. Y. Diao, L. Shaw, Z. Bao, S. C. B. Mannsfeld, "Morphology control strategies for solution-processed organic semiconductor thin films", *Energy & Environmental Science*, 7 (2014), pp. 2145-2159.
9. Y. Diao, Y. Zhou, T. Kurosawa, L. Shaw, C. Wang, S. Park, Y. Guo, J. A. Reinspach, K. Gu, X. Gu, B. C. K. Tee, C. Pang, H. Yan, D. Zhao, M. F. Toney, S. C. B. Mannsfeld, Z. Bao, "Flow-enhanced solution printing of all-polymer solar cells", *Nature Communications*, 6 (2015), pp. 1-10.
10. A. Sultana, M. M. Alam, T. R. Middya, D. Mandal, "A pyroelectric generator as a self-powered temperature sensor for sustainable thermal energy harvesting from waste heat and human body", *Applied Energy*, 221 (2018), pp. 299-307.
11. C. Wan, C. R. Bowen, "Multiscale-structuring of polyvinylidene fluoride for energy harvesting: the impact of molecular-, micro- and macro-structure", *Journal of Materials Chemistry A*, 5 (2017), pp. 3091-3128.
12. R. A. Kishore, S. Priya, "A review on low-grade thermal energy harvesting: materials, methods and devices", *Materials*, 11 (2018), pp. 1-45.

13. D. Lingam, A. R. Parikh, J. Huang, A. Jain, M. Minary-Jolandan, "Nano/microscale pyroelectric energy harvesting: challenges and opportunities", *International Journal of Smart and Nano Materials*, 4 (2013), pp. 229-245.
14. D. Zabek, J. Taylor, C. R. Bowen, "Performance of thin film polyvinylidene fluoride (PVDF) for pyroelectric energy harvesting", *Joint IEEE International Symposium on the Applications of Ferroelectric, International Workshop on Acoustic Transduction Materials and Devices & Workshop on Piezoresponse Force Microscopy*, State College PA USA, IEEE, 2014, pp. 1-4.
15. J. Liu, M. V. Fernandez-Serra, P. B. Allen, "First-principles study of pyroelectricity in GaN and ZnO", *Physical Review B*, 93 (2016), pp. 081205-6.
16. A. Thakre, A. Kumar, H.-C. Song, D.-Y. Jeong, J. Ryu, "Pyroelectric energy conversion and its applications - flexible energy harvesters and sensors", *Sensors*, 19 (2019), pp. 1-25.
17. C.-C. Hsiao, S.-Y. Yum, "Rapid deposition process for zinc oxide film applications in pyroelectric devices", *Smart Materials and Structures*, 21 (2012), pp. 105012-7.
18. G. Sebal, E. Lefeuvre, D. Guyomar, "Pyroelectric energy conversion: optimization principles", *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, 55 (2008), pp. 538-549.
19. C. Zhang, Q. Luo, H. Wu, H. Li, J. Lai, G. Ji, L. Yan, X. Wang, D. Zhang, J. Lin, L. Chen, J. Yang, C. Ma, "Roll-to-roll micro-gravure printed large-area zinc oxide thin film as the electron transport layer for solution-processed polymer solar cells", *Organic Electronic*, 45 (2017), pp. 190-197.
20. G. Sico, M. Montanino, C. T. Prontera, A. De Girolamo Del Mauro, C. Minarini, "Gravure printing for thin film ceramics manufacturing from nanoparticles", *Ceramics International*, 44 (2018), pp. 19526-19534.
21. X. Li, Y. Wang, T. He, Q. Hu, Y. Yang, "Preparation of PVDF flexible piezoelectric film with high β -phase content by matching solvent dipole moment and crystallization temperature", *Journal of Materials Science: Materials in Electronic*, 30 (2019), pp. 20174-20180.
22. F. Wang, X. Zhao, J. Li, "PVDF energy-harvesting devices: film preparation, electric poling, energy-harvesting efficiency", 2015, pp. 80-83.
23. C.-M. Wu, M.-H. Chou, T. F. Chala, Y. Shimamura, R.-I. Murakami, "Infrared-driven poly(vinylidene difluoride)/tungsten oxide pyroelectric generator for non-contact energy harvesting", *Composites Science and Technology*, 178 (2019), pp. 26-32.
24. K. S. Tan, W. C. Gan, T. S. Velayutham, W. H. Abd Majid, "Pyroelectricity enhancement of PVDF nanocomposites thin films doped with ZnO nanoparticles", *Smart Materials and Structures*, 23 (2014), pp. 125006-11.
25. P. Hojati-Talemi, M. Delaigue, P. Murphy, M. Fabretto, "Flexible polymer-on-polymer architecture for piezo/pyroelectric energy harvesting", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7 (2015), pp. 8465-8471.
26. J. Kim, J. H. Lee, H. Ryu, J.-H. Lee, U. Khan, H. Kim, S. S. Kwak, S.-W. Kim, "High-performance piezoelectric, pyroelectric, and, triboelectric nanogenerators based on P(VDF-TrFE) with controlled crystallinity and dipole alignment", *Advanced Functional Materials*, 27 (2017), pp. 1700702-8.
27. X. Guo, J. Wang, J. Ding, Y. Jiang, "Study on preparation and polarization process of PVDF thin film", 9284 (2014), pp. 92841F-7.
28. C.-C. Hsiao, S.-Y. Yu, "Improved response of ZnO films for pyroelectric devices", *Sensors*, 12 (2012), pp. 17007-17022.
29. Z. L. Wang, "Splendid one-dimensional nanostructures of zinc oxide: a new nanomaterial family for nanotechnology", *ACS Nano*, 2 (2008), pp. 1987-1992.
30. Y. Yang, W. Guo, K. C. Pradel, G. Zhu, Y. Zhou, Y. Zhang, Y. Hu, L. Lin, Z. L. Wang, "Pyroelectric nanogenerator for harvesting thermoelectric energy", *Nano Letters*, 12 (2012), pp. 2833-2838.

31. T. Cossuet, E. Appert, J.-L. Thomassin, V. Consonni, "Polarity-dependent growth rates of selective area grown ZnO nanorods by chemical bath deposition", *Langmuir*, 33 (2017), pp. 6269-6279.
32. H. Karim, M. R. Sarker, S. Shahriar, M. A. I. Shuvo, D. Delfin, D. Hodges, T.-L. Tseng, D. Roberson, N. Love, Y. Lin, "Feasibility study of thermal energy harvesting using lead free pyroelectrics", *Smart Materials & Structures*, 25 (2016), pp. 055022-8.
33. H. Ryu, S.-W. Kim, "Emerging pyroelectric nanogenerators to convert thermal energy into electrical energy", *Small*, 2019, pp. 1903469-21.
34. B. Panigrahy, M. Aslam, D. S. Misra, D. Bahadur, "Polymer-mediated shape-selective synthesis of ZnO nanostructures using a single-step aqueous approach", *CrystEngComm*, 11 (2009), pp. 1920-1925.
35. G. Nam, Y. Park, I. Ji, B. Kim, S.-H. Lee, D. Y. Kim, S. Kim, S.-O Kim, J.-Y. Leem, "Facile synthesis and enhanced ultraviolet emission of ZnO nanorods prepared by vapor-confined face-to-face annealing", *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7 (2015), pp. 873-879.
36. J. Archana, M. Navaneethan, Y. Hayakawa, "Morphological transformation of ZnO nanoparticle to nanorods via solid-solid interaction at high temperature", *Scripta Materialia*, 113 (2016), pp. 163-166.
37. W. G. Zhao, Q. Zhang, Z. Q. Ma, "Hydrothermal growth of ZnO nanowires on patterned seed layer", *Material Science Forum*, 685 (2011), pp. 65-70.
38. S. K. Arya, S. Saha, J. E. Ramirez-Vick, V. Gupta, S. Bhansali, S. P. Singh, "Recent advances in ZnO nanostructures and thin films for biosensor applications: review", *Analytica Chimica Acta*, 737 (2012), pp. 1-21.
39. P. Ranjan, L. S. Kumar, H. Suematsu, S. R. Chakravarthy, R. Jayaganthan, R. Sarathi, "Thermodynamic analysis of ZnO nanoparticle formation by wire explosion process and characterization", *Ceramic International*, 43 (2017), pp. 6709-6720.
40. C. I. Ossai, N. Raghavan, "Nanostructure and nanomaterial characterization, growth mechanisms, and applications", *Nanotechnology Reviews*, 7 (2017), pp. 209-231.
41. P. Rong, S. Ren, Q. Yu, "Fabrications and applications of ZnO nanomaterials in flexible functional devices - a review", *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 49 (2019), pp. 336-349.
42. J. Sun, T. Yang, G. Du, H. Liang, J. Bian, L. Hu, "Influence of annealing atmosphere on ZnO thin films grown by MOCVD", *Applied Surface Science*, 253 (2006), pp. 2066-2070.
43. A. B. Djuricic, A. M. C. Ng, X. Y. Chen, "ZnO nanostructures for optoelectronics: material properties and device applications", *Progress in Quantum Electronics*, 34 (2010), pp. 191-259.
44. W. K. Tan, K. A. Razak, K. Ibrahim, Z. Lockman, "Formation of ZnO nanorod arrays on polytetrafluoroethylene (PTFE) via a seeded growth low temperature hydrothermal reaction", *Journal of Alloys and Compounds*, 509 (2011), pp. 820-826.
45. J. L. Gomez, O. Tigli, "Zinc oxide nanostructures: from growth to application", *Journal of Materials Science*, 48 (2013), pp. 612-624.
46. P. Wei, D. Zhu, S. Huang, W. Zhou, F. Luo, "Effects of the annealing temperature and atmosphere on the microstructures and dielectric properties of ZnO/Al₂O₃ composite coatings", *Applied Surface Science*, 285P (2013), pp. 577-582.
47. T. A. N. Peiris, H. Alessa, J. S. Sagu, I. A. Bhatti, P. Isherwood, K. G. U. Wijayantha, "Effect of ZnO seed layer thickness on hierarchical ZnO nanorod growth on flexible substrates for application in dye-sensitized solar cells", *Journal Nanoparticles Research*, 15 (2013), pp. 2115-10.
48. C. P. Burke-Govey, N. O. V. Plank, "Review of hydrothermal ZnO nanowires: toward FET applications", *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 31 (2013), 06F101-11.

49. S.-Y. Chang, N.-H. Yang, Y.-C. Huang, S.J. Lin, T. Z. Kattamis, C.-Y. Liu, "Spontaneous growth of one-dimensional nanostructures from films in ambient atmosphere at room temperature: ZnO and TiO₂", *Journal of Materials Chemistry*, 21 (2011), pp. 4264-4271.
50. J. S. Lloyd, C. M. Fung, D. Deganello, R. J. Wang, T. G. G. Maffei, S. P. Lau, K. S. Teng, "Flexographic printing-assisted fabrication of ZnO nanowire devices", *Nanotechnology*, 24 (2013), pp. 195602-7.
51. W. Scheideler, V. Subramanian, "Printed flexible and transparent electronics: enhancing low-temperature processed metal oxides with 0D and 1D nanomaterials", *Nanotechnology*, 30 (2019), pp. 272001-15.
52. M. Laurenti, A. Verna, M. Fontana, M. Quaglio, S. Porro, "Selective growth of ZnO nanowires on substrates patterned by photolithography and inkjet printing", *Applied Physics A*, 117 (2014), pp. 901-907.
53. M. Orrill, S. LeBlanc, "Printed thermoelectric materials and devices: fabrication techniques, advantages, and challenges", *Journal of Applied Polymer Science*, 134 (2017), pp. 44256-15.
54. S. J. Kim, S. Yoon, H. J. Kim, "Review of solution-processed oxide thin-film transistors", *Japanese Journal of Applied Physics*, 53 (2014), pp. 02BA02-10.
55. F.C. Krebs, "Fabrication and processing of polymer solar cells: a review of printing and coating techniques", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93 (2009), pp. 394-412.
56. W. Wu, "Inorganic nanomaterials for printed electronics: a review", *Nanoscale*, 9 (2017), pp. 7342-7372.
57. R. R. Søndergaard, M. Hosel, F. C. Krebs, "Roll-to-Roll Fabrication of Large Area Functional Organic Materials", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 51 (2013), pp. 16-34.
58. R. Abbel, Y. Galagan, P. Groen, "Roll-to-roll fabrication of solution processed electronics", *Advanced Energy Materials*, (2018), pp. 1701190-30.
59. Q. Huang, Y. Zhu, "Printing conductive nanomaterials for flexible and stretchable electronics: a review of materials, processes, and applications", *Advanced Materials Technologies*, (2019), pp. 1800546-41.
60. M. A. Kamarudin, S. R. Sahamir, R. S. Datta, B. D. Long, M. F. M. Sabri, S. M. Said, "A review on fabrication of polymer-based thermoelectric materials and fabrication methods", *The Scientific World Journal*, 2013 (2013), pp. 1-17.
61. G. Hernandez-Sosa, N. Bornemann, I. Ringle, M. Agari, E. Dörsam, N. Mechau, U. Lemmer, "Rheological and drying considerations for uniformly gravure-printed layers: towards large area flexible organic light-emitting diodes", *Advanced Functional Materials*, 23 (2013), pp. 3164–3171.
62. E. Hendarto, Y. B. Gianchandani, "Size sorting of floating spheres based on Marangoni forces in evaporating droplets", *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 23 (2013), pp. 075016-7.
63. Y. Y. Tarasevich, I. V. Vodolazskaya, L. V. Sakharova, "Mathematical modeling of pattern formation caused by drying of colloidal film under a mask", *The European Physical Journal E*, 39 (2016), pp. 1-6.
64. R. Dorey, "Microstructure–property relationships: How the microstructure of the film affects its properties", *Ceramic Thick Films for MEMS and Microdevices*, 2012, pp. 85-112, William Andrew, Waltham USA.
65. M. Mai, V. Fridkin, B. Martin, A. Leschhorn, H. Kliem, "The thickness dependence of the phase transition temperature in PVDF", *Physica B*, 421 (2013) pp.23-27.
66. X. He, K. Yao, B. K. Gan, "Phase transition and properties of a ferroelectric poly (vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) copolymer", *Journal of Applied Physics*, 97 (2005), pp. 084101-6.
67. P. Martins, A. C. Lopes, S. Lanceros-Mendez, "Electroactive phases of poly(vinylidene fluoride): Determination, processing and applications", *Progress in Polymer Science*, 39 (2014), pp. 683-706.

68. Y. Tajitsu, A. Hirooka, A. Yamagishi, M. Date, "Ferroelectric Behavior of Thin Films of Vinylidene Fluoride/Trifluoroethylene/Hexafluoropropylene Copolymer", *Japanese Journal of Applied Physics*, 36 (1997), pp. 6114-6117.
69. H. Parangusan, D. Ponnamma, M. A. A. Al-Maadeed, "Stretchable electrospun pvdh-hfp/co-zno nanofibers as piezoelectric nanogenerators", *Scientific Reports*, 8 (2018), pp. 1-11.
70. S. N. F. Yusuf, A. K. Arof, "Polymer electrolyte application in electrochemical devices", *Polymer electrolytes: characterization techniques and energy applications*, 2020, pp. 137-186, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim Germany.
71. S. Fletcher, "Screen-printed carbon electrodes", *Electrochemistry of carbon electrodes*, 2015, pp. 425-444, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim Germany.
72. J. L. Baker, A. Widmer-Cooper, M. F. Toney, P. L. Geissler, A. P. Alivisatos, "Device-scale perpendicular alignment of colloidal nanorods", *Nano Letters*, 10 (2010), pp. 195-201.
73. S.-Y. Zhang, M. D. Regulacio, M.-Y. Han, "Self-assembly of colloidal one-dimensional nanocrystals", *Chemical Society Reviews*, 43 (2014), pp. 2301-2323.
74. C.-C. Hsiao, S.-W. Huang, R.-C. Chang, "Temperature field analysis for ZnO thin-film pyroelectric devices with partially covered electrode", *Sensors and Materials*, 24 (2012), pp. 421-441.
75. J.-W. Liu, H.-W. Liang, S.-H. Yu, "Macroscopic-scale assembled nanowire thin films and their functionalities", *Chemical Reviews*, 112 (2012), pp. 4770-4799.