



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



Ministero dello Sviluppo Economico



Ricerca di Sistema elettrico

Studio e test, su scala laboratorio, di
formulazioni di inchiostri per la
realizzazione di film piroelettrici mediante
stampa e/o coating

G. Sico, M. Montanino, F. Loffredo, C. Borriello

STUDIO E TEST, SU SCALA LABORATORIO, DI FORMULAZIONI DI INCHIOSTRI PER LA REALIZZAZIONE DI FILM
PIROELETTRICI MEDIANTE STAMPA E/O COATING

G. Sico, M. Montanino, F. Loffredo, C. Borriello (ENEA)

Aprile 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - II 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: *LA1.5 Implementazione e messa punto dei processi di fabbricazione di materiali piroelettrici*

Responsabile del Progetto: ing. Daniele Mirabile Gattia (ENEA)

Responsabile del Work package: Francesca Di Benedetto (ENEA)

Indice

4		
1	INTRODUZIONE	5
2	CARATTERISTICHE DEGLI INCHIOSTRI PER PROCESSI DI STAMPA	ERRORE. IL SEGNALIBRO NON È DEFINITO.
3	FORMULAZIONI DI INCHIOSTRI A BASE DI PVD	ERRORE. IL SEGNALIBRO NON È DEFINITO.
3.1	EFFETTO DEL SOLVENTE E CONDIZIONI DI ASCIUGATURA	9
3.2	COMPOUNDING CON NANOFILLER	14
4	FORMULAZIONI DI INCHIOSTRI A BASE DI ZNO	ERRORE. IL SEGNALIBRO NON È DEFINITO.
5	CONCLUSIONI.....	20
6	RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	21

Sommario

L'impiego di materiali piroelettrici per il recupero di cascami termici è una delle soluzioni più recenti proposte nell'ambito dell'energy harvesting. Sebbene appaia promettente, pochi risultano ad oggi i materiali investigati per questa specifica applicazione. Nondimeno, le particolari caratteristiche di funzionamento di dispositivi basati su di essi li rendono potenzialmente compatibili con le convenzionali tecniche di stampa per la loro deposizione in forma di film a basso costo. Pertanto, obiettivo di questa ricerca esplorativa è quello di provare a sviluppare materiali piroelettrici potenzialmente idonei ad essere impiegati in processi innovativi di stampa per la realizzazione di futuri dispositivi a basso costo e a basso impatto ambientale.

Oggetto di questo report è stato lo sviluppo di formulazioni di inchiostri multicomponente, contenenti i materiali piroelettrici selezionati durante la precedente annualità (PVDF e ZnO), potenzialmente adatti ad essere processati mediante convenzionali tecniche di produzione industriali come la stampa e coating per la realizzazione di film piroelettrici. In particolare, per ciascun materiale individuato, sono stati provati dapprima opportuni solventi attraverso i quali disciogliere i materiali attivi ed ottenere adeguati valori di tensione superficiale; sono stati poi provati ed aggiunti eventuali disperdenti, allo scopo di ottenere soluzioni omogenee, stabili e processabili. Attraverso la caratterizzazione delle soluzioni preparate, sono state individuate le composizioni appropriate, consentendo la realizzazione di inchiostri con caratteristiche (omogeneità, stabilità, viscosità, tensione superficiale) simili a quelle di inchiostri tipicamente impiegati in convenzionali processi di stampa. Con gli inchiostri preparati sono stati realizzati film mediante tecniche di coating da laboratorio, allo scopo di valutare sia le caratteristiche di film-forming degli inchiostri che quelle morfologiche e strutturali dei film necessarie affinché si possano manifestare eventuali funzionalità piroelettriche. Infatti, queste ultime dipendono fortemente sia dalla composizione che dalla microstruttura del film, il quale deve possedere una significativa polarizzazione spontanea unitamente ad un alto grado di allineamento di dipolo.

1 Introduzione

Una delle proposte più recenti per il recupero di energia termica dall'ambiente riguarda l'impiego di dispositivi basati su materiali piroelettrici. Sebbene questa soluzione appaia promettente, soprattutto su piccola scala, allo stato sono ancora pochi i materiali investigati per quest'applicazione [1-3].

Scopo dell'attività di ricerca, svolta durante il secondo anno di progetto, è stato quello di provare a sviluppare formulazioni di inchiostri, contenenti i materiali piroelettrici selezionati durante la precedente annualità, potenzialmente depositabili mediante convenzionali tecniche di stampa e coating per la realizzazione di film piroelettrici a basso costo. Infatti, le particolari caratteristiche fisiche di questi materiali li rendono particolarmente efficienti in dispositivo se realizzati in forma di film sottile, presentando una notevole area superficiale, utile ad un elevato scambio termico e a realizzare grandi elettrodi, cui risulta proporzionale la corrente generata [1]. Tale architettura risulta potenzialmente compatibile con processi di fabbricazione da soluzione industriali come la stampa; tuttavia, ad oggi, non risultano ancora esempi dell'uso di queste tecnologie nell'ambito applicativo dei materiali piroelettrici. Benché la realizzazione di film contenenti questi materiali appaia relativamente fattibile attraverso la stampa, garantirne al contempo adeguate funzionalità piroelettriche appare piuttosto critico: infatti, le tecniche da soluzione possono non garantire un efficace controllo della microstruttura durante il film-forming [4-6], mentre le prestazioni piroelettriche dipendono fortemente dal grado di allineamento di dipolo del film secondo una specifica direzione [1]. Pertanto, obiettivo di questa ricerca esplorativa è lo sviluppo di materiali piroelettrici potenzialmente depositabili tramite processi di stampa e coating convenzionali, verificandone l'efficacia e la fattibilità di impiego.

Durante la precedente annualità, sono stati selezionati il PVDF (Polivinilidenfluoruro) e lo ZnO (Ossido di Zinco) come i materiali piroelettrici più promettenti per essere processati per stampa in termini di economicità, ridotto impatto ambientale, intervallo di temperatura di esercizio e possibilità di essere dispersi/disciolti in soluzione.

Nel corso della seconda annualità, oggetto di questo report, sono state eseguite prove di laboratorio rivolte alla preparazione di inchiostri, contenenti i materiali piroelettrici individuati (PVDF e ZnO), aventi caratteristiche idonee ad essere potenzialmente impiegabili in convenzionali processi di stampa e coating. In particolare, per quanto riguarda il PVDF, sono state preparate soluzioni utilizzando alcuni solventi polari, in varie proporzioni, al fine di ottenere da un lato la completa dissoluzione del polimero e dall'altro modificare la viscosità dell'inchiostro per raggiungere i valori tipici di inchiostri processabili per stampa e/o coating. Utilizzando alcune di queste soluzioni preparate, sono stati realizzati dei film mediante bar coating con lo scopo di studiare sia le loro caratteristiche di film-forming che quelle strutturali necessarie ad assicurare adeguate funzionalità piroelettriche ai film. L'attività sperimentale si è quindi focalizzata sul provare a incrementare il contenuto di fasi cristalline elettroattive (β e γ) dei film di PVDF, attraverso: evaporazione del solvente, post-trattamento termico di annealing e compounding con nanofiller cristallini piezoelettrici (ZnO e BaTiO₃). Per quanto riguarda lo ZnO, sono state preparate diverse dispersioni sia di nanoparticelle che di nanofili, provando diversi solventi, concentrazioni ed eventuali disperdenti, allo scopo di ottenere inchiostri omogenei, stabili e processabili. Utilizzando alcune di queste dispersioni preparate, sono stati realizzati dei film mediante drop-casting allo scopo di studiare le loro caratteristiche morfologiche e di film-forming.

2 Caratteristiche degli inchiostri per processi di stampa

Le particolari caratteristiche fisiche dei materiali piroelettrici sono tali da rendere particolarmente vantaggiosa la fabbricazione di dispositivi basati su di essi in forma di film sottili, presentando, infatti, una notevole area superficiale, utile ad un elevato scambio termico ed alla quale risulta proporzionale la corrente generata, indipendentemente dallo spessore del film [1]. Tra le varie tecniche per la deposizione di film, la stampa appare un metodo innovativo particolarmente attraente da esplorare, in virtù della sua semplicità, basso costo e alta produttività [7]. Dal momento che, allo stato, non risultano esempi dell'uso delle tecnologie di stampa nell'ambito applicativo dei materiali piroelettrici, l'obiettivo di questa ricerca è quello di sviluppare materiali piroelettrici potenzialmente idonei ad essere processati mediante tecniche di stampa per la possibile realizzazione di futuri dispositivi a basso costo.

Tipicamente, un processo di stampa diretto può essere considerato come una sequenza di fasi, quali: l'*inchiostrazione* della forma, il *trasferimento* dell'inchiostro sul supporto, lo *spreading* dell'inchiostro, l'*asciugatura*. Pertanto, affinché il materiale attivo di interesse possa essere depositato attraverso stampa è necessario che venga applicato per mezzo di un sistema fluido, multicomponente, chiamato *inchiostro*, avente opportune caratteristiche a seconda della specifica tecnica di stampa considerata [8]. Nel formulare, quindi, correttamente un inchiostro diversi parametri chimico-fisici, quali la solubilità, la concentrazione, la viscosità, il comportamento reologico e la tensione superficiale devono essere tenuti in debita considerazione, al fine di garantire sia la giusta processabilità della specifica tecnica di stampa impiegata sia le opportune proprietà funzionali al film che verrà a crearsi.

In primo luogo, il materiale solido attivo da trasferire direttamente sul supporto di stampa deve essere disciolto/disperso e diluito opportunamente in un sistema solvente, che dovrà essere successivamente rimosso [9]. Il parametro fondamentale da considerare è quindi innanzitutto la capacità di solubilità o di dispersione del solido nel sistema solvente, in maniera tale che questi risultino compatibili in ampi rapporti. La solubilità è un parametro che definisce quanto solido può essere disciolto in un determinato solvente fornendo una soluzione stabile ed omogenea e riguarda esclusivamente quel solido in quel particolare solvente ad una temperatura definita. Inoltre, è importante che i componenti rimangano in soluzione e non interagiscano spontaneamente, anche quando il solvente viene rimosso, onde evitare una disomogenea distribuzione del materiale nel film stampato. A tale scopo, le forze intermolecolari devono agire nel senso di favorire la solubilità o dispersione, onde evitare disomogeneità nel film stampato; in particolare, nel caso di dispersioni, l'aggiunta di un componente disperdente è di solito messa in pratica per stabilizzare la soluzione, evitando la formazione di aggregati e sedimenti che impatterebbero negativamente sulla processabilità dell'inchiostro, generando blocchi o residui nelle attrezzature di stampa [9]. Tipicamente, la migliore soluzione si ha quando i parametri di solubilità del solvente e del soluto sono uguali. I solventi, così come i soluti, possono essere classificati come polari e non polari; i solventi polari sono a loro volta suddivisi in solventi protici e solventi aprotici, a seconda se sono capaci o meno di cedere uno ione H^+ , rispettivamente. La polarità di un solvente si misura in base alla costante dielettrica. Nel caso in cui il valore sia inferiore a 15 si parla di solvente apolare; se questo valore è più elevato si parla di solvente polare [10]. I solventi che hanno un alto contenuto di gruppi OH sono fortemente polari ed hanno un'alta costante dielettrica, mentre gli idrocarburi hanno una bassa costante dielettrica essendo apolari. Il carattere polare o apolare di un solvente determina i composti che il solvente può sciogliere e la natura degli altri solventi con cui si può miscelare. Tipicamente, il simile scioglie il simile, ovvero solventi polari sciolgono i composti polari, mentre i solventi non polari sciolgono i composti non polari. Per aumentare la solubilità di un composto scarsamente solubile in un solvente, si può intervenire sulla sua polarità, modificandola con l'aggiunta di un terzo componente: infatti, poiché l'equilibrio delle interazioni fisiche tra soluto ed una miscela di solventi è governato dalle

interazioni dei componenti, spesso due o più solventi, se miscelati in opportune proporzioni, possono disciogliere il solido, secondo il fenomeno della co-solvenza; anche piccole variazioni in questi rapporti possono risultare di grande utilità, facilitando la formazione del film di inchiostro per evaporazione.

In secondo luogo, la concentrazione dell'inchiostro deve essere sufficientemente elevata in maniera tale da garantire un'adeguata coprenza del substrato ed una fitta interconnessione tra le particelle di solido depositate, da cui dipendono fondamentalmente le proprietà elettriche e di trasporto termico, o di comportamento ad eventuale sintering successivo, del film finale [9]. Tuttavia, la concentrazione di un inchiostro va opportunamente ricercata, dal momento che questa contribuisce a determinare anche la viscosità dell'inchiostro, unitamente alle interazioni caratteristiche solvente-solvente e solvente-solido. Infatti, le proprietà reologiche dell'inchiostro vanno adattate alla specifica tecnica di stampa da impiegarsi. In tabella 1 sono riportati i valori tipici di viscosità di inchiostri solitamente impiegati nelle principali tecniche di stampa industriali [11-14]. Pertanto, è fondamentale stabilire quale tecnologia di stampa è necessario impiegare prima di considerare la reologia dell'inchiostro e definire in seguito il suo grado di diluizione alla ricerca della viscosità ottimale di stampa. Una viscosità troppo elevata può comportare un flusso inadeguato di inchiostro dal sistema di trasferimento dell'inchiostro sul supporto, dando luogo ad un film di stampa "secco" e non perfettamente coprente, mentre una viscosità troppo bassa può generare una stampa non nitida, con una area di deposito oltre i limiti della forma da stampare.

Tabella 1. Valori di viscosità tipici di inchiostri impiegati nelle principali tecniche di stampa industriali.

Tecnica di stampa	Viscosità inchiostro (cP = mPa*s)
<i>Rotocalco</i>	1-100
<i>Flessografia</i>	1-50
<i>Offset</i>	10-1000
<i>Inkjet</i>	1-20
<i>Serigrafia</i>	50-5000

Inoltre, il sistema solvente consente di regolare oltre che la viscosità dell'inchiostro anche la sua tensione superficiale, da cui dipende la bagnabilità dell'inchiostro sia sul substrato di stampa che sul sistema di trasferimento dell'inchiostro della specifica tecnica di stampa considerata. In particolare, 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 difettosità nel film di inchiostro generate da fenomeni di ritiro (*dewetting*). Pertanto, la qualità di un film stampato dipende anche in maniera rilevante dall'interazione tra la superficie del substrato e l'inchiostro [15]. Tuttavia, va detto che 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.

Infine, un altro parametro fondamentale da tenere in considerazione per la corretta formulazione dell'inchiostro è la velocità di evaporazione del sistema solvente. Questa controlla la fase di asciugatura del film d'inchiostro, che è una delle fasi più critiche del processo di stampa, determinando la morfologia e la microstruttura finale del film solido. La velocità di evaporazione di un solvente viene solitamente espressa come relativa ad altri solventi; tipicamente, nel settore della stampa si utilizza il butil acetato come solvente di riferimento cui viene attribuito un valore uguale ad 1; i solventi più rapidi avranno valore maggiore di 1, mentre i più lenti minore di 1. L'umidità ambientale può influenzare l'evaporazione dei solventi miscibili con

acqua (come ad esempio gli alcoli), mentre non condiziona l'evaporazione dei solventi alifatici insolubili in acqua. In generale, per i sistemi ideali, come nel caso di miscele di solventi abbastanza simili, la tensione di vapore e la velocità di evaporazione sono governate dalla legge di Raoult, secondo la quale la pressione parziale di un componente nella miscela sarà proporzionale alla sua concentrazione molare ed alla sua tensione di vapore allo stato puro. Nel caso degli inchiostri da stampa il fattore che maggiormente può influenzare l'evaporazione del solvente è la presenza di polimeri disciolti. Infatti, la velocità di evaporazione all'inizio è molto simile a quella del solvente puro (e quindi è controllata dalla sua volatilità), mentre successivamente la velocità di evaporazione rallenta rapidamente; in questa fase, il processo di evaporazione è regolato dalla diffusione del solvente attraverso il film polimerico, che può dar luogo al fenomeno della ritenzione del solvente nel film stampato.

Da quanto esposto, appare chiaro che la corretta formulazione di un inchiostro da stampa risulta un compito complesso, coinvolgendo numerosi parametri chimico-fisici, dalla cui combinazione dipende criticamente la qualità del film di inchiostro stampato. Prove preliminari di stampa risultano quindi necessarie al fine di individuare le opportune finestre operative di regolazione dei diversi parametri coinvolti, sia dell'inchiostro che dello specifico processo di stampa, allo scopo di 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 a garantire una buona funzionalità del film piroelettrico stampato in un dispositivo. Infatti, affinché un film di materiale piroelettrico esibisca funzionalità piroelettriche, è necessario che vi sia primariamente un livello significativo di polarizzazione spontanea nel film e che poi vi sia anche un alto grado di allineamento di dipolo del film [16]. Controllare quest'allineamento è 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.

Nei paragrafi seguenti, viene esposta l'attività sperimentale svolta con l'intento di formulare inchiostri, contenenti i materiali piroelettrici selezionati (PVDF e ZnO), aventi caratteristiche regolabili all'interno di intervalli di valori tipici delle principali tecniche di stampa e coating.

3 Formulazioni di inchiostri a base di PVDF

Nei paragrafi seguenti, sono riportati i principali risultati sperimentali riguardanti la formulazione di inchiostri a base di PVDF adatti a convenzionali processi di stampa industriali, in termini di concentrazione, viscosità, tensione superficiale e stabilità; in particolare, l'attività ha riguardato: la selezione dell'opportuno sistema solvente, l'individuazione delle condizioni di asciugatura ed eventuale post-trattamento, il compounding con nanofiller. Con questi inchiostri sono stati realizzati film in laboratorio mediante bar coating, allo scopo di valutare, mediante caratterizzazione morfologica e strutturale, sia la capacità di film-forming dell'inchiostro che il contenuto di fasi elettroattive dei film di PVDF, responsabili della sua eventuale funzionalità piroelettrica. Come noto, infatti, soltanto le fasi β e γ sono cristalline polari [17] e possono dare luogo ad una risposta piroelettrica [18, 19]; tuttavia, sono termodinamicamente meno stabili della fase α e difficili da ottenere [20].

3.1 Effetto del solvente e condizioni di asciugatura

Il primo obiettivo perseguito è stato quello di rendere adeguatamente “inchiostroabile” il PVDF, ovvero discioglierlo in una soluzione, omogenea e stabile, in maniera tale che questa abbia idonei range di concentrazione, viscosità e tensione superficiale a seconda della specifica tecnica di stampa desiderata.

Da quanto esposto nel paragrafo 2, la scelta del sistema solvente risulta cruciale per la corretta formulazione di un inchiostro, 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 e la sua tensione superficiale, da cui dipendono la coprenza e la bagnabilità del substrato di stampa e la sua essiccazione finale.

A causa delle sue forti interazioni intermolecolari, pochi solventi risultano in grado di sciogliere adeguatamente ed in tempi ragionevoli il PVDF [21]. Inoltre, una volta disciolto, il PVDF tende a cristallizzare nella sua fase non-polare α , che è quella termodinamicamente più stabile [17]; tuttavia, è stata osservata la possibilità di indurre delle transizioni di fase utilizzando opportune quantità di solventi polari in cui disciogliere il PVDF [20, 22, 23]. In particolare, allo stato, l'N-metil-2-pirrolidone (NMP) e l'N,N-dimetilformammide (DMF) sono i solventi più utilizzati, sebbene siano costosi ed ad elevato impatto ambientale [24-27].

Nell'ottica di promuovere la stampa come processo produttivo innovativo e sostenibile per la produzione di dispositivi piroelettrici a basso costo e basso impatto ambientale, si è scelto di utilizzare come solvente primario il dimetilsolfossido (DMSO). Il DMSO è un solvente aprotico caratterizzato da un'elevata polarità ed è meno nocivo e costoso rispetto al DMF e NMP; inoltre, è miscibile con una vasta gamma di solventi ed è largamente impiegato in numerosi settori, tra cui adesivi, inchiostri e vernici.

Sono stati quindi effettuati test preliminari allo scopo di verificare la solubilizzazione del PVDF nel DMSO, mettendo in forte agitazione alcune miscele a diverso contenuto di PVDF (dal 10 al 20wt%). Tuttavia, a temperatura ambiente, è stato osservato soltanto rigonfiamento del polimero, a causa delle forti interazioni intermolecolari del polimero che non permettono al liquido di penetrare adeguatamente nelle regioni cristalline del polimero [21]. Aumentando la temperatura fino a 60°C, è stata osservata la dissoluzione del PVDF, anche se in tempi relativamente lunghi (3-4 ore); temperature superiori hanno sì dato luogo ad una più rapida dissoluzione, ma anche a fenomeni di alterazione chimico-fisica delle soluzioni e, pertanto, non sono state prese in considerazione.

Come detto in precedenza, le proprietà del solvente vanno ad impattare fortemente sulle caratteristiche di un inchiostro che si andrà ad utilizzare. In particolare, alcune di queste appaiono poco adatte a convenzionali processi rapidi e a basso costo come la stampa, specialmente l'elevata temperatura di evaporazione (189°C) del DMSO, che richiederebbe elevate potenze termiche o lunghi tempi per la completa asciugatura del film stampato. Elevate temperature di asciugatura possono inoltre favorire la cristallizzazione del PVDF nella fase non-polare α , che è quella termodinamicamente più stabile e pertanto sono da evitare.

Allo scopo, quindi, di ridurre sia i tempi di dissoluzione del PVDF che l'elevata temperatura di evaporazione della soluzione PVDF-DMSO, si è scelto di impiegare acetone come co-solvente. Infatti, oltre ad essere anch'esso un solvente polare e poco tossico, l'acetone possiede una temperatura di evaporazione molto bassa (56°C). A queste caratteristiche si aggiunge l'ulteriore vantaggio di poter abbassare la tensione superficiale della soluzione PVDF-DMSO, dal momento che l'acetone ha una bassa tensione superficiale (25 mN/m) confrontata a quella del DMSO (43 mN/m); questo aspetto risulta fondamentale per regolare la bagnabilità dell'inchiostro e quindi controllare la fluido-dinamica dei processi di stampa. Pertanto, fissato l'ammontare di PVDF (15wt%), sono state provate diverse miscele alla ricerca del miglior rapporto DMSO/acetone in termini di tempo di dissoluzione, tempo di asciugatura e contenuto di fasi elettroattive del film di inchiostro. Le soluzioni con basso contenuto di acetone hanno dato luogo a lunghi tempi di

dissoluzione, simili al DMSO puro, e pertanto sono state scartate, mentre con le altre soluzioni preparate si sono ottenuti tempi di dissoluzione inferiori; in particolare, il minor tempo, pari ad 1h, è stato ottenuto con la soluzione al 50/50 di DMSO/acetone.

Al fine di valutare l'omogeneità e la stabilità nel tempo delle soluzioni preparate è stata misurata la loro variazione di trasmittanza ottica al variare del tempo. Tutti i campioni analizzati hanno mostrato il medesimo spettro trascorso un tempo di oltre 30 min, come riportato a titolo di esempio in figura 1, dimostrando omogeneità e stabilità in tempi compatibili con i convenzionali processi di stampa.

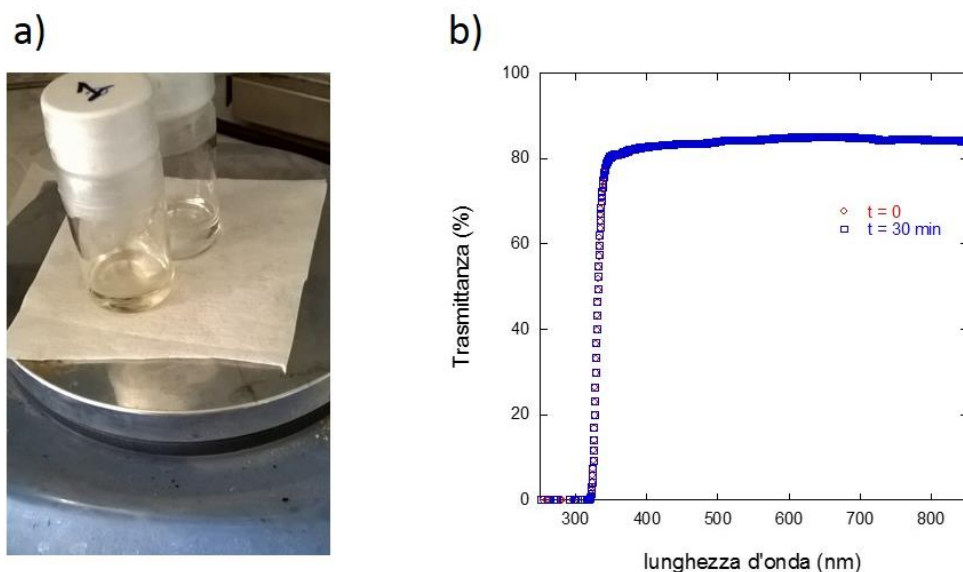


Figura 1. a) inchiostro di PVDF diluito con DMSO e acetone al 50/50wt%; b) trasmittanza ottica dell'inchiostro al variare del tempo.

Con le soluzioni preparate (aventi viscosità di circa 70 mPa*s a 25°C) sono stati realizzati film su substrato di alluminio mediante bar coating (figura 2) per valutare la capacità di film-forming delle soluzioni preparate ed il contenuto di fasi elettroattive dei film di PVDF. In particolare, per la stesura è stata impiegata una barra avente profondità pari a 24 μm . Macroscopicamente, non sono state osservate differenze nella stesura delle diverse soluzioni, che è apparsa per tutte uniforme e priva di difetti. I film depositati sono stati quindi asciugati in stufa a 50°C per un'ora prima di essere caratterizzati. Tale temperatura è stata scelta in quanto è stato riportato che al di sopra di 60°C si favorisce la cristallizzazione della fase α che diviene sempre più preponderante all'aumentare della temperatura di annealing [20].

In figura 3 è riportato un tipico spettro Raman dei film di PVDF preparati misurato nella regione 300-1400 cm^{-1} , dove è possibile osservare numerose bande associate in letteratura alla presenza di fasi cristalline nel polimero (485, 514, 609, 799, 812, 840, 881 cm^{-1} [23, 28-31]), le cui assegnazioni alle specifiche vibrazioni nella catena polimerica sono riportate in tabella 2. A causa della difficoltà di isolare le singole forme cristalline e la somiglianza tra i loro spettri, l'attribuzione di queste bande alle specifiche forme cristalline è ancora spesso oggetto di discussione, ma buona parte della letteratura concorda ad attribuire le bande a 514 cm^{-1} [28, 29] alla forma β , 799 cm^{-1} della forma α [23, 28-31], 812 cm^{-1} alla γ [23, 30], 840 cm^{-1} [23, 29, 30] sia alla forma β che γ . Pertanto, solo queste bande sono state considerate nello studio. Per stimare come varia il contenuto delle singole fasi nei diversi film preparati e capire se le procedure adottate fossero in grado di incrementare il contenuto di fasi polari presenti nei film, si è scelto di riportare l'intensità dei picchi maggiormente rappresentativi delle singole fasi (α , β , γ) alla banda centrata a 840 cm^{-1} , generalmente attribuita alla presenza di campione in fase β e/o γ , in linea con la letteratura.

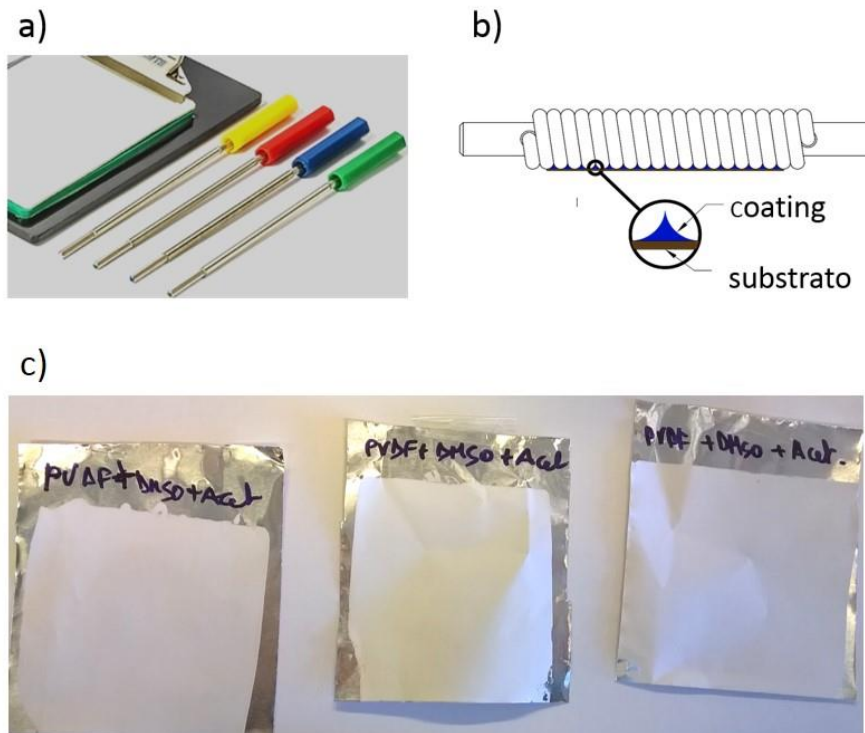


Figura 2. a) sistema di bar coating utilizzato; b) principio di funzionamento della tecnica di bar coating; c) campioni di film di PVDF realizzati mediante bar coating su foglio di alluminio.

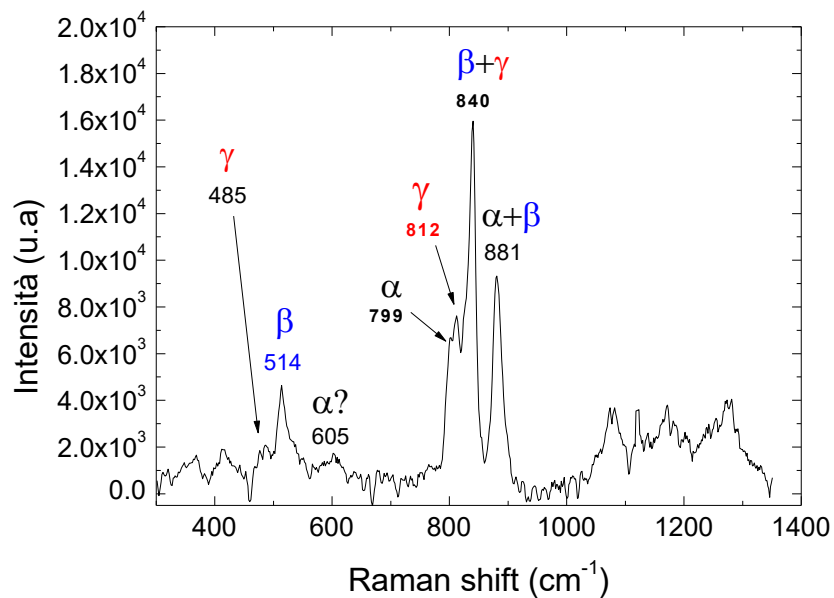


Figura 3. Tipico spettro Raman di un film di PVDF ottenuto mediante bar coating di un inchiostro a base di PVDF disciolto in una miscela di DMSO/acetone; in evidenza le bande attribuite alla presenza di diverse forme cristalline del PVDF.

Tabella 2. Assegnazione per bande Raman individuate per il PVDF

bande Raman	assegnazione delle specifiche vibrazioni nella catena polimerica
485	α -CF ₂ rocking [28], γ - vibration [30]
514	β - CF ₂ bending [28, 29]
605	α -CF ₂ scissoring/CCC scissoring [28-31]
799	α -CH ₂ rocking [23, 28-31]
812	γ - CH ₂ wagging [23, 30]
840	β - CH ₂ rocking/CF ₂ antisymmetric stretching [23, 29, 30]
881	α e β - antisymmetric stretching CC, α symmetric stretching CF ₂ ns [23, 29, 31]

In figura 4, si riporta l'andamento delle intensità delle varie fasi del PVDF al variare del rapporto DMSO/acetone. Come si può osservare, mentre il contenuto di fase β appare pressoché costante al variare della composizione del solvente misto, le frazioni di fasi α e γ aumentano nel caso del DMSO puro. È opportuno ricordare che tra le due fasi elettroattive β e γ , la seconda possiede un momento di dipolo che è pressoché trascurabile rispetto a quello della fase β , mentre la fase α non dà alcun contributo alla risposta piroelettrica del PVDF [32-34]. Pertanto, in considerazione dei lunghi tempi di dissoluzione e asciugatura nel caso di utilizzo del solo DMSO puro, si è deciso di proseguire l'attività sperimentale con l'inchiostro al 50/50wt di DMSO/acetone, che tra tutte le soluzioni investigate possiede le migliori proprietà di processo, mostrando il minor tempo di dissoluzione del PVDF e una rapida asciugatura del film di inchiostro.

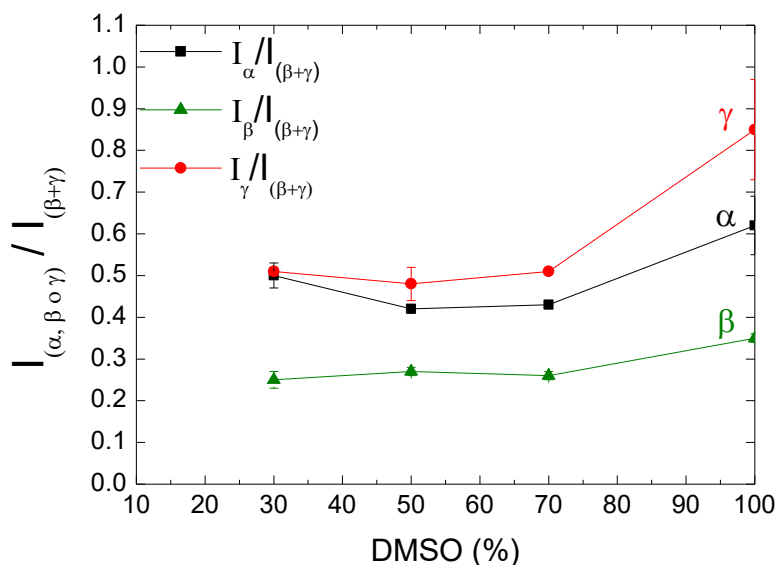


Figura 4. Rapporti tra le intensità delle bande centrate a 799cm⁻¹ (forma α), 514 cm⁻¹ (forma β), 812 cm⁻¹ (forma γ) e la banda posizionata a 840cm⁻¹ (attribuita alle forme polari β e γ) misurati nei diversi film di PVDF prodotti a partire da miscele a base di DMSO/acetone contenenti diverse percentuali di DMSO.

I film di PVDF preparati con quest'inchiostro sono stati caratterizzati anche ai raggi X, allo scopo di valutare e confermare i contributi delle fasi cristalline del PVDF. Come si può osservare dal grafico di figura 5, il diffrattogramma di un film di PVDF depositato su substrato di alluminio da miscela DMSO/acetone 50/50 presenta un picco dominante a $2\theta = 20.4^\circ$ (200/110) attribuito soprattutto alla fase β , che conferma un'elevata frazione di tale fase nei campioni così preparati. E' tuttavia presente una spalla sulla sinistra del segnale dovuto alla copresenza delle fasi α e γ . La prima è caratterizzata da tre picchi in quella zona a circa $2\theta = 17.7, 18.6$ and 19.9° ed un picco a circa 35.9° [35], mentre la fase γ ha un picco più alto a 20.2° e due più bassi a circa 18.5° e 39° [36]. Anche nell'area compresa tra 34° e 43° si ha quindi la coesistenza delle tre fasi cristalline. Nella figura 5, sono inoltre indicati i picchi dovuti al substrato di Alluminio.

Allo scopo di verificare l'effetto di eventuali post-trattamenti termici, i film di PVDF sono stati sottoposti, dopo asciugatura, a trattamenti di annealing per 5h al variare della temperatura. In letteratura è stato riportato la possibilità di promuovere un'ulteriore cristallizzazione di fasi elettroattive con questo tipo di trattamenti [23]. Tuttavia, in base alla caratterizzazione Raman effettuata (figura 6), non sono stati osservati particolari effetti positivi; al contrario, è emerso un deterioramento della fase cristallina nei film trattati alle temperature più elevate e pertanto questa soluzione non è stata adottata per il prosieguo delle attività sperimentali.

Infine, la medesima preparativa è stata adottata anche per realizzare film del copolimero P(VDF-HPF); tra i vari copolimeri del PVDF, è stato osservato che l'integrazione con l'esafluoro di polipropilene (HPF) può favorire la formazione di fase β e consentire di ottenere elevati valori di polarizzazione [18, 37, 38]. Tuttavia, come emerso da caratterizzazione Raman (figura 7), il copolimero ha mostrato un contenuto di fase α superiore al PVDF; altre condizioni di processo (asciugatura a $T < 50^\circ\text{C}$, uso del DMSO come unico solvente) sono state scartate per ragioni di fattibilità del processo, come espresso in precedenza, e pertanto, questo copolimero non è stato approfondito ulteriormente.

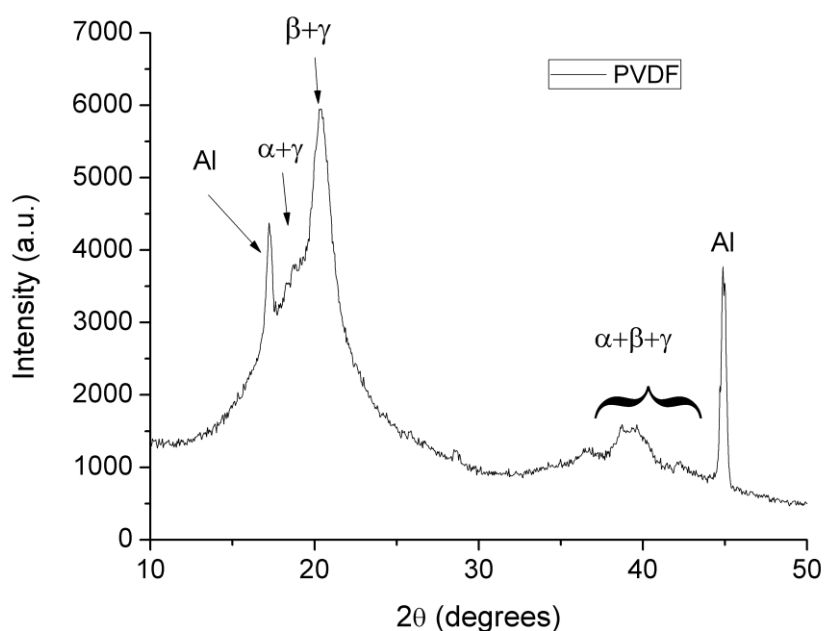


Figura 5. Spettro a raggi X di un film di PVDF depositato su substrato di alluminio

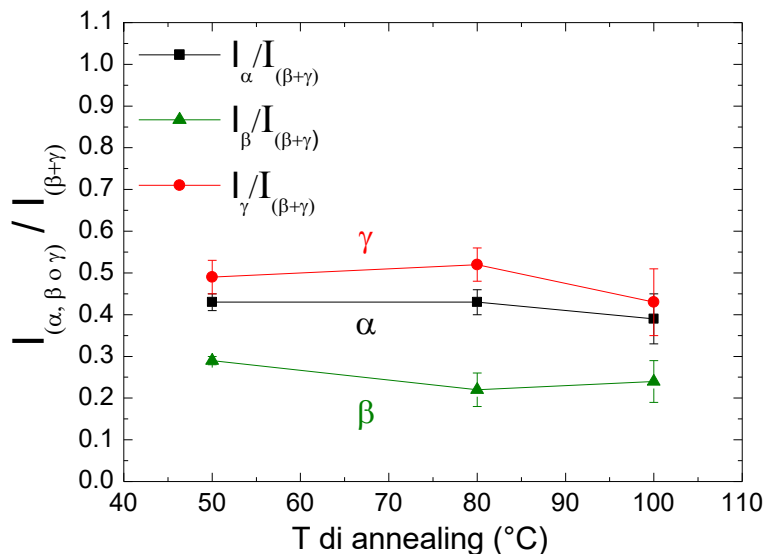


Figura 6. Rapporti tra le intensità delle bande centrate a 799cm^{-1} (forma α), 514 cm^{-1} (forma β), 812 cm^{-1} (forma γ) e la banda posizionata a 840cm^{-1} (attribuita alle forme polari β e γ) misurati nei diversi film di PVDF prodotti da miscela a base di DMSO/acetone 50/50 asciugati a diversa temperatura.

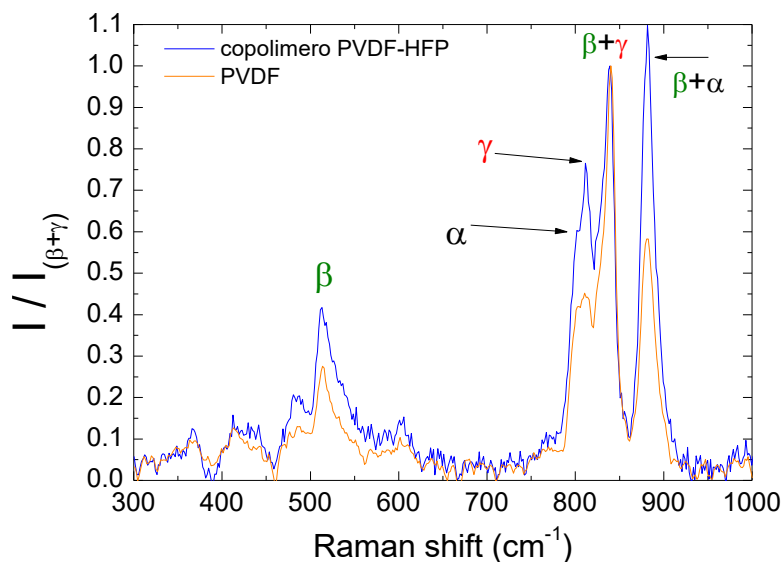


Figura 7. Confronto tra lo spettro Raman di un film di copolimero PVDF-HFP e quello del PVDF ottenuti con le stesse condizioni di deposizione. Per facilitare il confronto le intensità degli spettri sono state normalizzate rispetto a quella della banda centrata a 840cm^{-1} associata alla presenza di fasi β e γ .

3.2 Compounding con nanofiller

Uno dei metodi riportati in letteratura per poter incrementare la fase β del PVDF consiste nell'uso opportuno di alcuni additivi in soluzione. Infatti, è stato osservato che l'aggiunta di nanoparticelle può aumentare il

contenuto di fase β imponendo il confinamento spaziale delle catene polimeriche ed amplificando le interazioni interfacciali carica-dipolo [19, 33]. Tra queste, si è visto che piccole quantità di ZnO e BaTiO₃ sono in grado di generare un incremento del coefficiente piroelettrico del PVDF [18, 19].

Sulla base di queste evidenze, sono state preparate soluzioni di PVDF disciolto in DMSO/acetone 50/50wt aggiungendo ZnO, sia in forma di nanoparticelle che di nanofili, e nanopolvere di BaTiO₃, in percentuali fino al 10% in peso rispetto allo PVDF. I diversi inchiostri preparati sono stati poi depositati su foglio di alluminio mediante bar coating ed asciugati in stufa alla temperatura di 50°C per 1h. Nelle figure 8, 9 e 10 sono riportati gli spettri Raman dei film di PVDF additivati con nanoparticelle di ZnO, nanofili di ZnO e nanopolvere di BaTiO₃, rispettivamente.

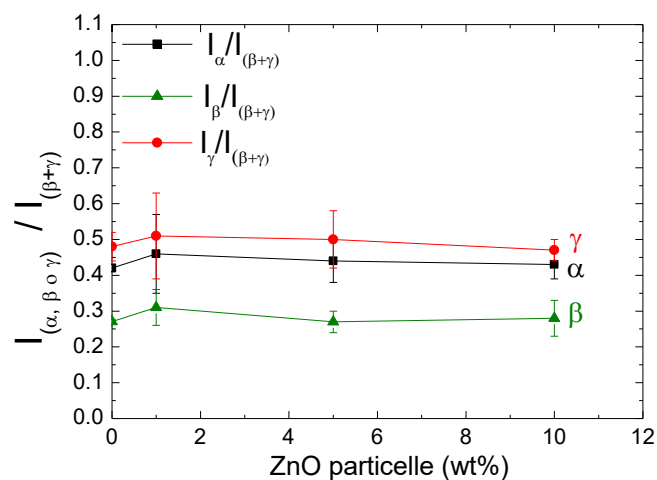


Figura 8. Rapporti tra le intensità delle bande centrate a 799cm⁻¹ (forma α), 514 cm⁻¹ (forma β), 812 cm⁻¹ (forma γ) e la banda posizionata a 840cm⁻¹ (forme polari β e γ) misurati nei diversi film di PVDF additivati con diversa percentuale in peso di nanoparticelle di ZnO.

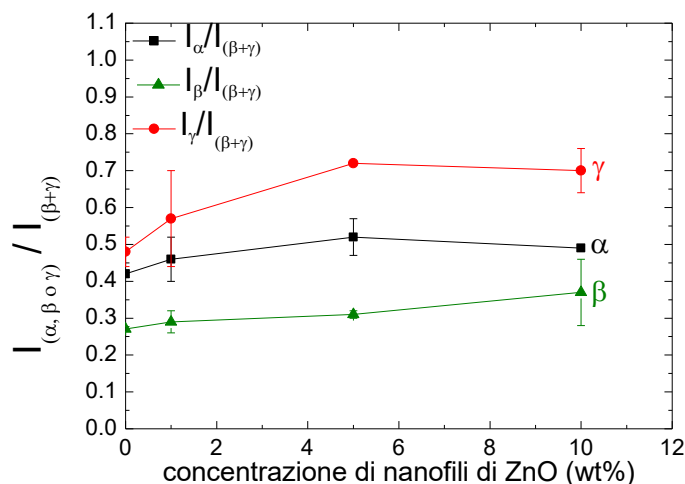


Figura 9. Rapporti tra le intensità delle bande centrate a 799cm⁻¹ (forma α), 514 cm⁻¹ (forma β), 812 cm⁻¹ (forma γ) e la banda posizionata a 840cm⁻¹ (forme polari β e γ) misurati nei diversi film di PVDF additivati con diversa percentuale in peso di nanofili di ZnO.

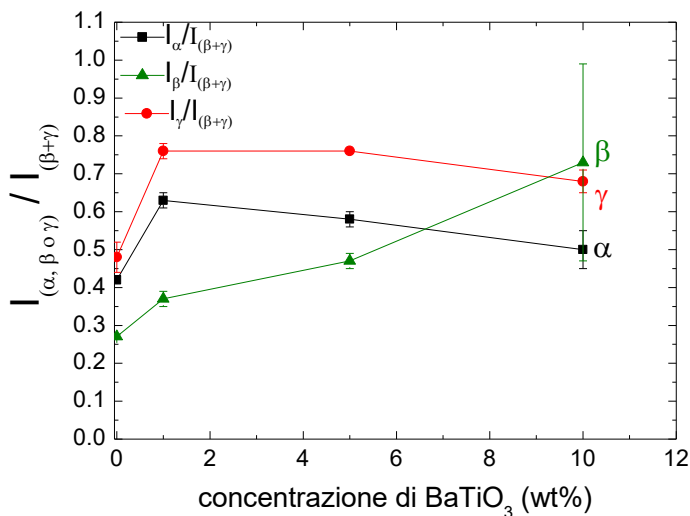


Figura 10. Rapporti tra le intensità delle bande centrate a 799cm⁻¹ (forma α), 514 cm⁻¹ (forma β), 812 cm⁻¹ (forma γ) e la banda posizionata a 840cm⁻¹ (forme polari β e γ) misurati nei diversi film di PVDF additivati con diversa percentuale in peso di nanoparticelle di BaTiO₃.

Come si può osservare, l’aggiunta delle nanoparticelle di ZnO non comporta alcun effetto sulla cristallinità del PVDF, mentre i nanofili di ZnO portano ad un apprezzabile aumento del contenuto di fase γ all’aumentare della loro percentuale; il BaTiO₃ invece provoca un considerevole aumento anche della fase β all’aumentare della sua percentuale, oltre che a quello della fase γ, come reso più evidente dai grafici riassuntivi di figure 11 e 12.

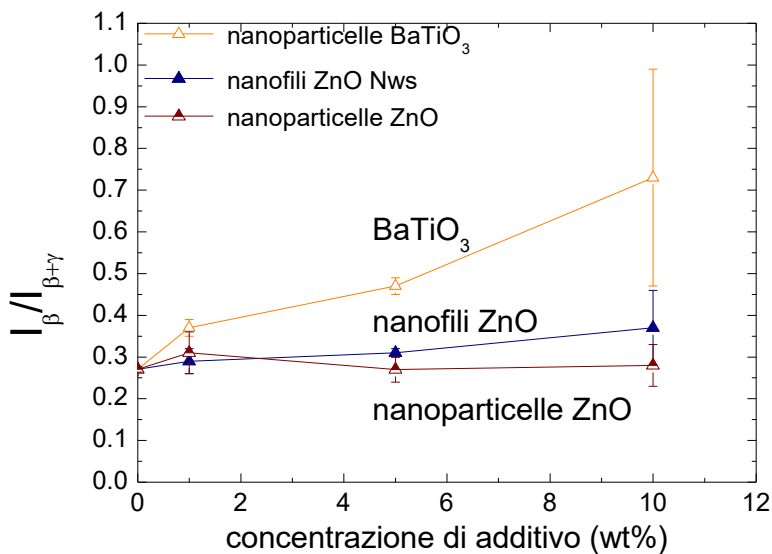


Figura 11. Rapporti delle intensità delle bande centrate a 514 cm⁻¹ (forma β) e 840cm⁻¹ (forme polari β e γ) misurati nei diversi film di PVDF additivati con diversi filler: nanoparticelle di BaTiO₃, nanoparticelle di ZnO e nanofili ZnO .

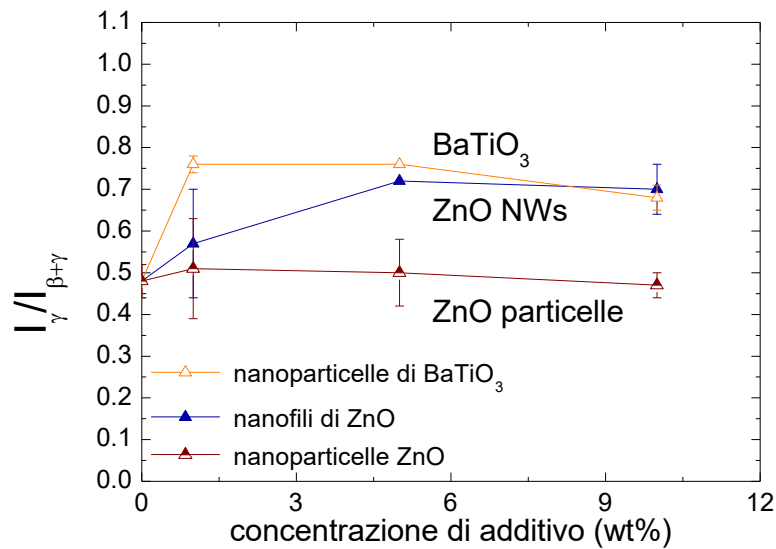


Figura 12. Rapporti tra le intensità delle bande centrate a 814 cm^{-1} (forma γ) e 840 cm^{-1} (forme polari β e γ) misurati nei diversi film di PVDF additivati con diversi filler: nanoparticelle di BaTiO_3 , nanoparticelle di ZnO e nanofili ZnO .

I campioni contenenti BaTiO_3 sono stati analizzati anche mediante misure di diffrazione a raggi X e gli spettri sono riportati nelle figure 13 e 14. Si osserva l'aumento dei segnali del Titanato di Bario all'aumentare della concentrazione di quest'ultimo ed una riduzione della fase amorfa del polimero a favore delle fasi cristalline elettroattive β e γ . E' evidente infatti nell'ingrandimento dello spettro (figura 14) una notevole riduzione della larghezza della base del segnale relativo al PVDF ed aumento del rapporto tra il segnale a 20.4° e la sua spalla. Sono così confermati i risultati ottenuti dalla caratterizzazione Raman.

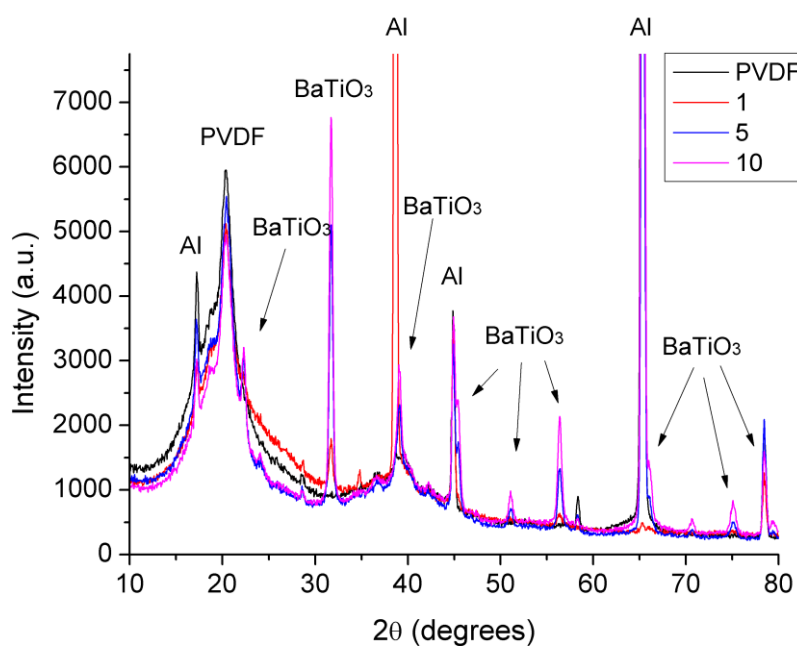


Figura 13. Spettro a raggi X di film di PVDF contenenti 1, 5, e 10% in peso di BaTiO_3 .

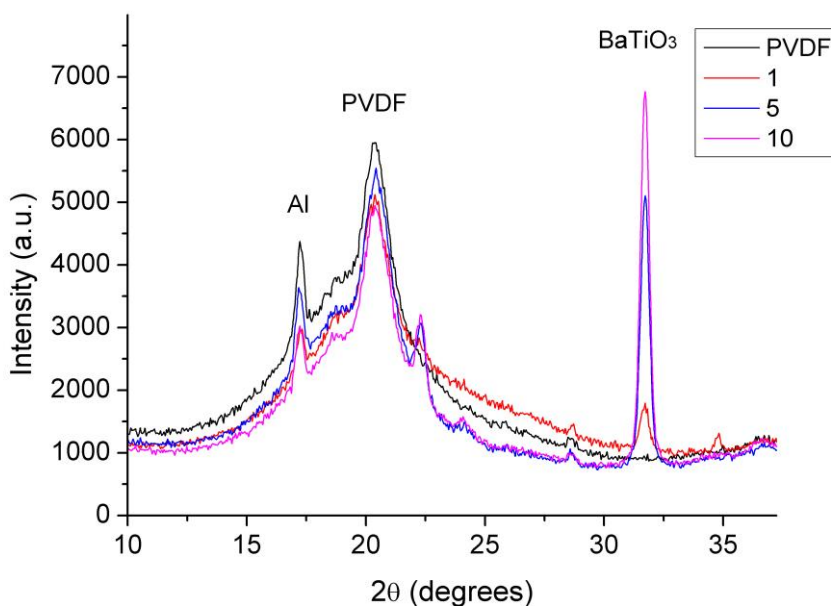


Figura 14. Ingrandimento dello spettro di figura 13 nell'intervallo 10-37°.

4 Formulazioni di inchiostri a base di ZnO

A differenza del PVDF, che una volta disciolto in soluzione deve ricristallizzare nel film finale depositato, lo ZnO già cristallino non si discioglie ma va disperso in soluzione. Al fine quindi di preparare un inchiostro adatto ad essere processato mediante stampa, è necessario innanzitutto che i cristalli di ZnO siano ben dispersi in soluzione, dando luogo ad una sospensione omogenea e stabile nel tempo; al contempo, la sospensione deve essere realizzata usando un opportuno sistema solvente, realizzando un inchiostro le cui viscosità e tensione superficiale risultino adatte ai processi di stampa.

Per la formulazione dell'inchiostro, sono stati utilizzati sia nanoparticelle che nanofili di ZnO. In particolare, le prime sono state scelte in quanto risultano più semplici da disperdere in solvente e possono dar luogo a strutture porose capaci di aumentare la capacità di assorbimento della radiazione termica [12, 38]; i nanofili, invece, mostrano il miglior coefficiente piroelettrico tra tutte le nanostrutture dello ZnO [39].

Per quanto riguarda le nanoparticelle di ZnO, sono state provate diverse dispersioni usando nanoparticelle aventi un diametro massimo < 100 nm, variando il tipo di solvente (alcol etilico, butil acetato, acqua) e la concentrazione e provando alcuni disperdenti (sale sodico dell'acido poliacrilico, sali quaternari di alchil ammonio). Dopo caratterizzazione morfologica e spettroscopica preliminare, le dispersioni ottenute utilizzando butil acetato e sale di alchil ammonio (pari all'1wt% dello ZnO) sono risultate le più promettenti per la realizzazione dell'inchiostro particellare di ZnO, in quanto presentano: una bassa tensione superficiale (25 mN/m), ideale per la bagnabilità dell'inchiostro, una bassa viscosità (< 40 mPa s), un ottimo grado di dispersione (figura 15) e conseguentemente un'ottima omogeneità e stabilità nel tempo, anche con un'elevata quantità di solido disperso (fino al 40wt%); a tal proposito, si riporta in figura 16 la variazione di trasmittanza ottica al variare del tempo per l'inchiostro alla massima concentrazione preparata (40wt%),

dove gli spettri risultano sovrapposti trascorso un tempo di oltre 30 min; infine, va sottolineato che il butil acetato è un solvente ampiamente impiegato nell'industria nei settori delle vernici ed inchiostri.

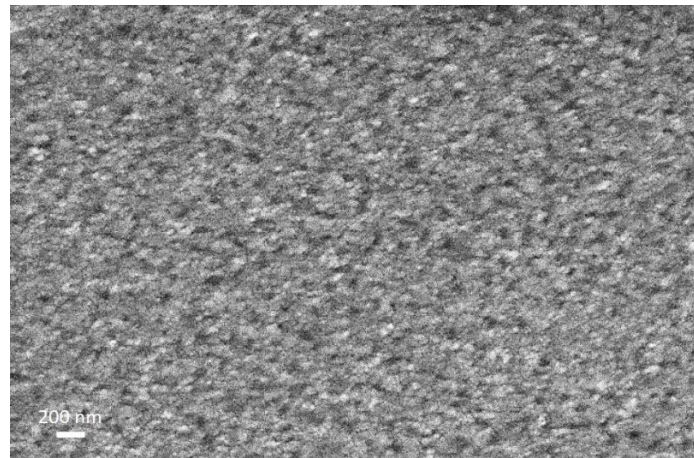


Figura 15. Micrografia SEM del film di inchiostro a base di nanoparticelle di ZnO depositato per drop-casting su film di ITO-PET.

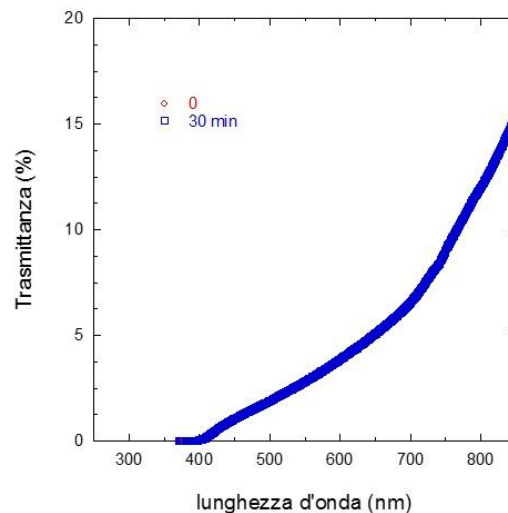


Figura 16. a) inchiostro a base di nanoparticelle di ZnO in butil acetato; b) trasmittanza ottica dell'inchiostro al variare del tempo.

Per quanto riguarda i nanofili, le migliori sospensioni sono state ottenute utilizzando nanofili di lunghezza media di 300 nm, acqua come solvente e sale sodico dell'acido poliacrilico come disperdente (allo 0,5wt% dello ZnO). La buona dispersione ottenuta, come confermata da micrografia ottenuta al SEM di un film di inchiostro depositato per drop-casting su ITO-PET (figura 17), assicura omogeneità e stabilità all'inchiostro (figura 18), garantendo condizioni colloidali alla sospensione, evitando fenomeni di aggregazione e possibile sedimentazione. Infine, è stato osservato che è possibile aggiungere piccole quantità di alcoli (fino al 10wt% del solvente) in siffatta sospensione, al fine di abbassare l'elevata tensione superficiale dell'acqua (72 mN/m), senza indurre fenomeni indesiderati di aggregazione.

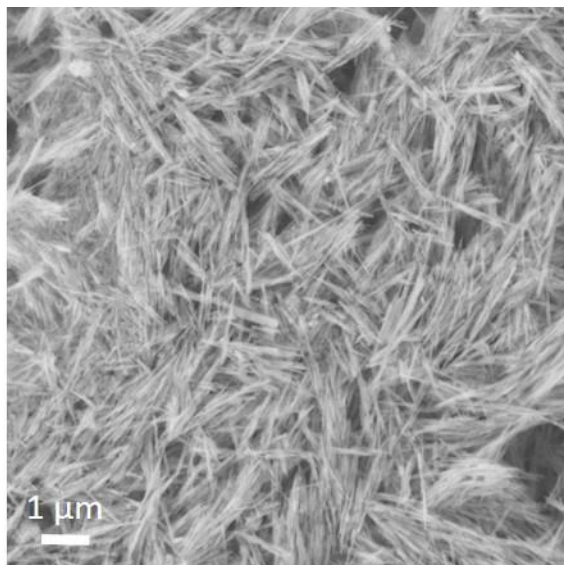


Figura 17. Micrografia SEM del film di inchiostro a base di nanofili di ZnO depositato per drop-casting su film di ITO-PET.

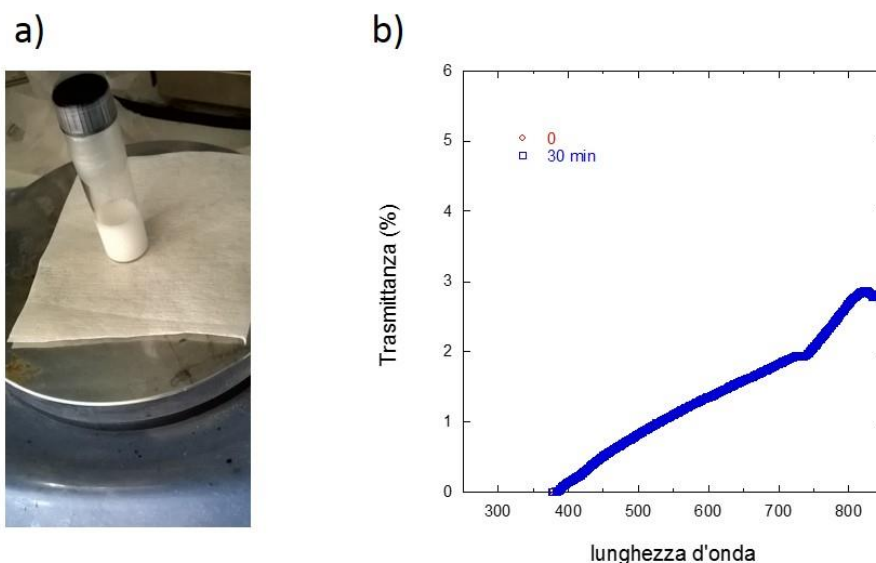


Figura 18. a) inchiostro a base di nanofili di ZnO; b) trasmittanza ottica dell'inchiostro al variare del tempo.

5 Conclusioni

L'impiego di materiali piroelettrici per il recupero di energia termica è una delle soluzioni più recenti proposte nell'ambito dell'energy harvesting e per questo ancora poco studiata. Dal momento che le particolari caratteristiche di funzionamento di dispositivi basati su di essi li rendono potenzialmente compatibili con le convenzionali tecniche di stampa e coating per la loro deposizione in forma di film, l'obiettivo di questa ricerca esplorativa è quello di sviluppare materiali piroelettrici potenzialmente idonei ad essere processati mediante tecniche di stampa per la possibile realizzazione di futuri dispositivi a basso costo.

Oggetto della seconda annualità di progetto, è stata la formulazione di opportuni inchiostri multicomponente, contenenti i materiali piroelettrici selezionati durante la precedente annualità (PVDF e ZnO), aventi proprietà (viscosità, tensione superficiale, concentrazione, stabilità) tipiche di inchiostri adatti alle convenzionali tecniche di stampa per la realizzazione di film piroelettrici. Per ciascun materiale individuato, sono stati provati in primo luogo opportuni solventi ed eventuali disperdenti attraverso i quali disciogliere o disperdere i materiali piroelettrici, ottenendo soluzioni stabili ed omogenee (variazione di trasmittanza ottica misurata entro 30 min dalla preparazione <1%) aventi adeguati valori di viscosità e tensione superficiale. Successivamente, con gli inchiostri preparati sono stati realizzati dei film mediante tecniche di coating da laboratorio, allo scopo di studiare le loro caratteristiche sia di film-forming che strutturali e morfologiche necessarie alla manifestazione di funzionalità piroelettriche. In particolare, per quanto riguarda il PVDF, lo studio si è concentrato sulla sperimentazione di solventi polari, condizioni di asciugatura e additivazione con nanofiller, allo scopo di promuovere la cristallizzazione delle fasi elettroattive polari nel film, responsabili della sua eventuale funzionalità piroelettrica. La caratterizzazione effettuata ha dimostrato che è possibile ottenere efficacemente un'elevata frazione di fase polari utilizzando un solvente misto DMSO/acetone al 50/50wt% ed una temperatura di asciugatura del film di inchiostro di 50°C; inoltre, è stato osservato che l'aggiunta di nanopolveri di BaTiO₃ favorisce ulteriormente la formazione sia di fase β che γ. Per quanto riguarda lo ZnO, l'attività è stata finalizzata all'ottenimento di sospensioni contenenti sia nanoparticelle che nanofili di ZnO, aventi un adeguato livello di dispersione; questa rappresenta infatti una condizione basilare per provare ad orientare i cristalli durante asciugatura del film di inchiostro una volta depositato sul substrato. La caratterizzazione effettuata ha mostrato un soddisfacente grado di dispersione dei materiali attivi, garantendo omogeneità e stabilità agli inchiostri preparati.

Nella successiva annualità, sulla base di test di verifica della funzionalità di film ottenuti per stampa e/o coating a partire dagli inchiostri così preparati, si procederà all'ottimizzazione delle formulazioni degli inchiostri allo studio, 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. J. Ko, B. K. Yun, J. H. Jung, "A 0.7Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.3PbTiO₃-based pyroelectric generator and temperature sensor", *Journal of the Korean Physical Society*, 66 (2015), pp. 713-716.
3. 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.
4. 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.
5. 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.
6. 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.

7. 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.
8. 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.
9. S. Jo, S. Choo, F. Kim, S. H. Heo, J. S. Son, "Ink processing for thermoelectric materials and power-generating devices", *Advanced Materials*, (2018), pp. 1804930.
10. T. H. Lowry, K. S. Richardson, *Mechanism and Theory in Organic Chemistry*, 1987, Harper Collins Publishers, New York USA.
11. 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.
12. W. Wu, "Inorganic nanomaterials for printed electronics: a review", *Nanoscale*, 9 (2017), pp. 7342-7372.
13. 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.
14. S. Khan, L. Lorenzelli, R. Dahiya, "Technologies for printing sensors and electronics over large flexible substrates: a review", *IEEE Sensors Journal*, 15 (2015), pp. 3164 – 3185.
15. 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.
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. F. Wang, X. Zhao, J. Li, "PVDF energy-harvesting devices: film preparation, electric poling, energy-harvesting efficiency", 2015, pp. 80-83.
18. 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.
19. 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.
20. 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.
21. A. Bottino, G. Capannelli, S. Munari, A. Turturro, "Solubility parameters of poly(vinylidene fluoride)", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 26 (1988), pp. 785-794.
22. 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.
23. S. Satapathy, S. Pawar, P. K. Gupta, K. B. R. Varma, "Effect of annealing on phase transition in poly(vinylidene fluoride) films prepared using polar solvent", *Bulletin of Materials Science*, 34 (2011), pp. 727-733.
24. R. Gregorio, "Determination of the α , β , and γ crystalline phases of Poly(vinylidene fluoride) films prepared at different conditions", *Journal of Applied Polymer Science*, 100 (2006), pp. 3272-3279. B. Mahale, D. Bodas, S. A. Gangal, "Study of β -phase development in spin-coated PVDF thick film", *Bulletin of Materials Science*, 40 (2017), pp. 569-575.
25. S. Harstad, N. D'Souza, N. Soin, A. A. El-Gendy, S. Gupta, V. K. Pecharsky, T. Shah, E. Siores, R. L. Hadimani, "Enhancement of β -phase in PVDF films embedded with ferromagnetic Gd₅Si₄ nanoparticles for piezoelectric energy harvesting", *AIP Advances*, 7 (2017), pp. 056411.

26. B. Mahale, D. Bodas, S. A. Gangal, "Study of β -phase development in spin-coated PVDF thick film", *Bulletin of Materials Science*, 40 (2017), pp. 569-575.
27. H. Shaik, S. N. Rachith, K. J. Rudresh, A. S. Sheik, K. H. T. Raman, P. Kondaiah, G. M. Rao, "Towards β -phase formation probability in spin coated PVDF thin films", *Journal of Polymer Research*, 24:35 (2017), pp. 1-6.
28. Ma, Q. Zhang, K. Lin, L. Zhou, Z. Ni, "Piezoelectric and optoelectronic properties of electrospinning hybrid PVDF and ZnO nanofibers", *Materials Research Express*, 5 (2018), pp. 035057.
29. I. S. Elashmawi, L. H. Gaabour "Raman, morphology and electrical behavior of nanocomposites based on PEO/PVDF with multi-walled carbon nanotubes", *Results in Physics*, 5 (2015), pp. 105-110.
30. Y. A. Barnakov, O. Paul, A. Joaquim, A. Falconer, R. Mu, V. Y. Barnakov, D. Dikin, V. P. Petranovskii, A. Zavalin, A. Ueda, F. Williams, "Light intensity-induced phase transitions in Graphene oxide doped polyvinylidene fluoride", *Optical Materials Express*, 8 (2018), pp. 2579-2585.
31. C. J. L. Constantino, A. E. Job, R. D. Simoes, J. A. Giacometti, V. Zucolotto, O. N. Oliveira, G. Gozzi, D. L. Chinaglia, "Phase Transition in Poly(vinylidene fluoride) Investigated with Micro-Raman Spectroscopy", *Applied Spectroscopy*, 59 (2005), pp. 275-279.
32. 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.
33. 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.
34. 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.
35. S. K. Mahadeva, J. Berring, K. Walus, B. Stoeber, "Effect of poling time and grid voltage on phase transition and piezoelectricity of poly (vinylidene fluoride) thin films using corona poling", *Journal of physics D: applied physics*, 46 (2013), pp. 285305.
36. X. Cai, T. Lei, D. Sund, L. Lind, "A critical analysis of the α , β and γ phases in poly(vinylidene fluoride) using FTIR", *RSC Advances*, 7 (2017), pp. 15382-15389.
37. 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.
38. C.-C. Hsiao, S.-Y. Yu, "Improved response of ZnO films for pyroelectric devices", *Sensors*, 12 (2012), pp.17007-17022.
39. 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.