



Ricerca di Sistema elettrico

Stampa serigrafica di dispositivi a base di PEDOT:PSS e la loro caratterizzazione morfologica ed elettrica

Antonio Imparato, Riccardo Miscioscia

Report RdS/PTR2020/271

STAMPA SERIGRAFICA DI DISPOSITIVI TERMOELETTRICI A BASE PEDOT:PSS E LORO CARATTERIZZAZIONE MORFOLOGICA ED ELETTRICA

Antonio Imparato (ENEA), Riccardo Miscioscia (ENEA)

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

Linea di attività: LA2.2 Dispositivi termoelettrici Sviluppo ed ottimizzazione dei dispositivi termoelettrici

Responsabile del Progetto: Daniele Mirabile Gattia, ENEA

Responsabile del Work package: Amelia Montone, ENEA

Indice

SOMMARIO	4
1 INTRODUZIONE	5
2 STAMPA DI DISPOSITIVI TERMOELETTRICI	6
2.1 STAMPA FILM DI PEDOT:PSS	7
2.2 STAMPA FILM DI ARGENTO	10
3 CARATTERIZZAZIONE DISPOSITIVI	14
4 CONCLUSIONI	23
BIBLIOGRAFIA	24

Sommario

Le attività del secondo anno hanno riguardato la realizzazione di dispositivi termoelettrici con giunzioni metallo-organico di tipo PEDOT:PSS-Ag mediante stampa serigrafica di paste commerciali per entrambi i materiali. I parametri di stampa sono stati determinati in base allo studio effettuato nell'ambito delle attività sui materiali. In dettaglio, lo studio è stato condotto effettuando più stampe sovrapposte di materiale organico per realizzare dispositivi aventi spessori crescenti. Parallelamente, sono state effettuate le opportune modifiche al sistema di test per permettere la misura in vuoto delle caratteristiche elettriche dei dispositivi realizzati. Inoltre, è stato sviluppato il software per il controllo del sistema e per l'acquisizione dei dati di misura in ambiente Python. In ultimo, sono state riportate e commentate le prestazioni dei dispositivi ottenute attraverso le caratterizzazioni svolte.

1 Introduzione

Lo sfruttamento della proprietà di alcuni materiali di convertire direttamente calore in elettricità consente di migliorare l'efficienza energetica di tutti quei processi che comportano dispersioni termiche. Ciò, in particolare, rende possibile sfruttare i locali gradienti di temperatura che si generano durante il funzionamento di altri sistemi per alimentare carichi elettronici a basso consumo. Un generatore termoelettrico (TEG - ThermoElectric Generator) è costituito da più termocoppie (giunzioni tra materiali di tipo p e tipo n) collegate elettricamente in serie. Se tra le giunzioni e un punto del circuito a potenziale di riferimento è presente una differenza di temperatura, per effetto termoelettrico si genera una corrente elettrica il cui valore dipende dal materiale impiegato per le giunzioni oltre che dalla differenza di temperatura. Lo studio dei generatori termoelettrici è particolarmente interessante in tutte quelle applicazioni in cui l'alimentazione attraverso altri dispositivi di generazione o accumulo non sono convenienti o implementabili. Basti pensare ad applicazioni nello spazio, nella microelettronica e nel settore automobilistico.

In generale, i TEG hanno una struttura verticale rigida ma la possibilità di realizzare dispositivi flessibili in cui le termocoppie sono costituite da materiali organici, amplia il loro campo di applicazione anche in quei casi in cui questi debbano adattarsi a superfici non planari, a sollecitazioni meccaniche e deformazioni. La struttura dei TEG flessibili è caratterizzata da termocoppie disposte parallelamente al substrato a formare un circuito prevalentemente bidimensionale e realizzate mediante processi a film sottile come la stampa. In questo caso per ottenere tensioni utilizzabili nella pratica è necessario realizzare TEG costituiti da un numero elevato di termocoppie richiedendo la piegatura del substrato in modo da rendere meno ingombrante il modulo che contiene i singoli dispositivi termoelettrici. Pertanto, per la realizzazione di dispositivi termoelettrici flessibili possono essere utilizzate tecniche di stampa, come per esempio la stampa serigrafica, compatibili con l'implementazione di processi roll-to-roll. [1-4]

(C)	130	30	47
-----	-----	----	----

I dispositivi sono stati realizzati attraverso tre fasi successive di stampa:

- Stampa del PEDOT:PSS utilizzando il telaio A di figura 2
- Stampa dell'argento utilizzando il telaio B di figura 2
- Stampa dell'argento per i contatti utilizzando il telaio C di figura 2

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

2.1 Stampa di film in PEDOT:PSS

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

Per la realizzazione dei film di PEDOT:PSS è stata utilizzata una pasta commerciale (Agfa Orgacon EL-P-5015), le cui caratteristiche elettriche e reologiche principali sono riportate nella tabella II.

Tabella II: Caratteristiche chimiche e fisiche della pasta di PEDOT:PSS Agfa Orgacon EL-P-5015

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

La tabella seguente mostra i valori dei parametri ottimizzati impostati per la stampa dei film di PEDOT:PSS.

Tabella III: Parametri di stampa per i film di PEDOT:PSS Agfa Orgacon EL-P-5015

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

Lo studio sui parametri ottimali di stampa (qui citato) è oggetto di un report espressamente dedicato alla linea di attività sui materiali termoelettrici.

Per uno studio più approfondito delle prestazioni del dispositivo finale sono stati realizzati film di PEDOT:PSS di spessore diverso effettuando la sovrapposizione 1, 2 o tre stampe sovrapposte. Ciascun processo di stampa è stato effettuato previa essiccazione in forno a 140° dell'eventuale strato precedente composto dal medesimo materiale al fine di garantire il completo allontanamento del solvente (acqua).

La figura 3 mostra il risultato ottenuto al termine del primo step di stampa del dispositivo.

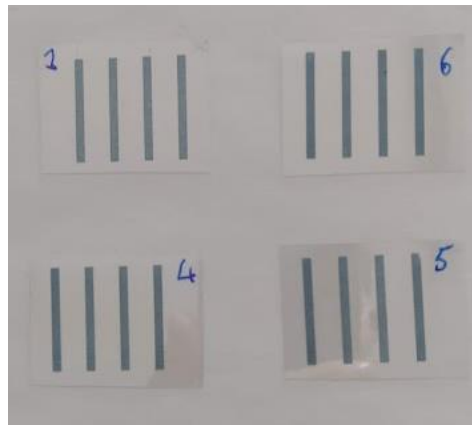


Figura 3. Dispositivi al termine della prima fase di stampa

Le figure 4-5-6-7 mostrano i risultati della caratterizzazione al profilometro ottico per la misura dello spessore e della rugosità dei film per quanto riguarda le condizioni: 1, 2 e 3 stampe di PSS:PEDOT sovrapposte.

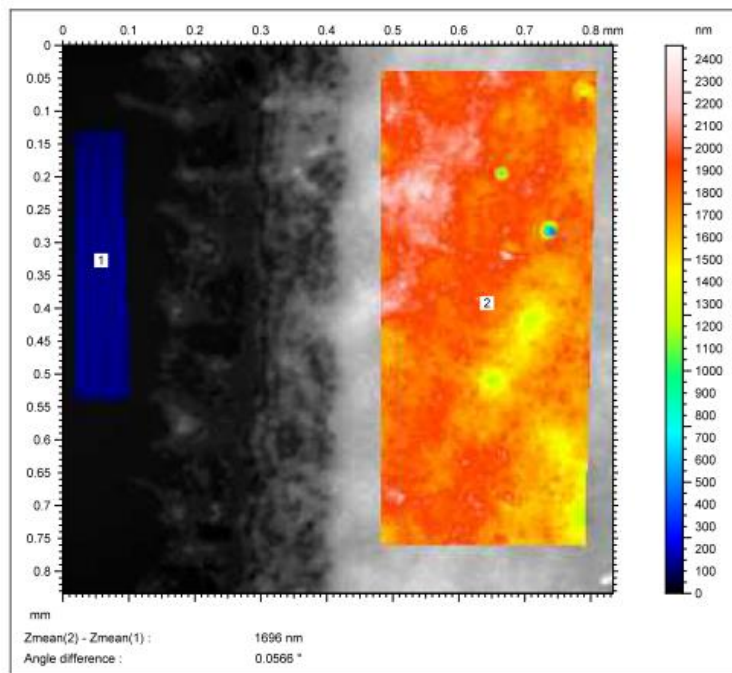


Figura 4. Spessore del film di PEDOT:PSS - 1 stampa

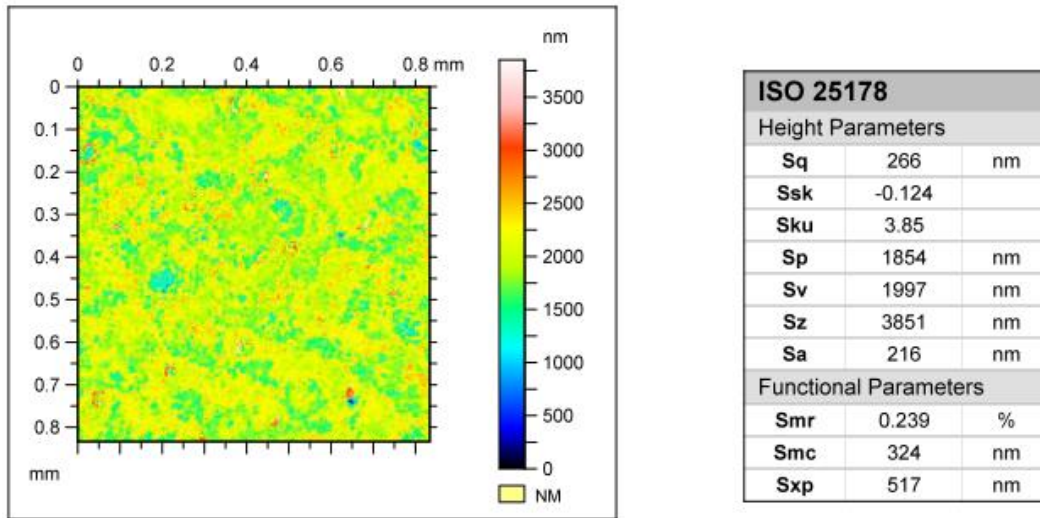


Figura 5. Rugosità del film di PEDOT:PSS – 1 stampa

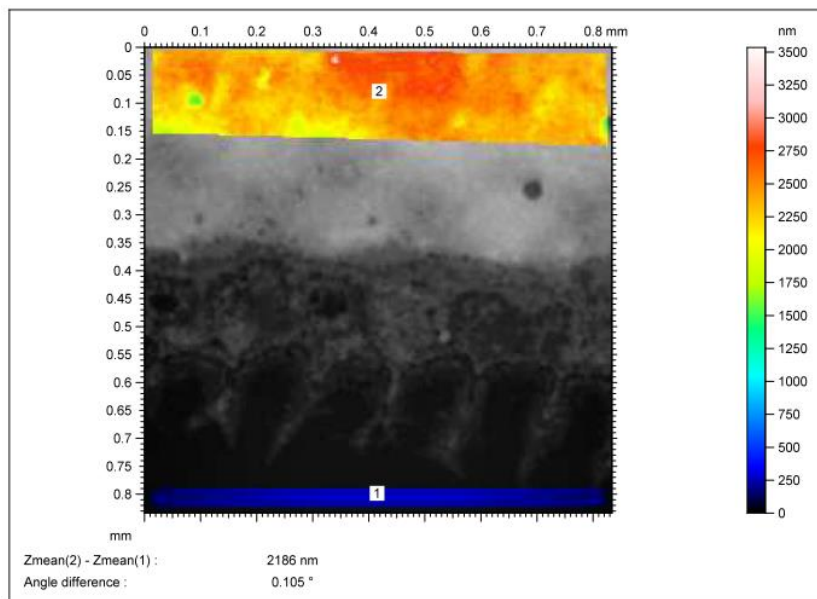


Figura 6. Spessore del film di PEDOT:PSS - 2 stampe

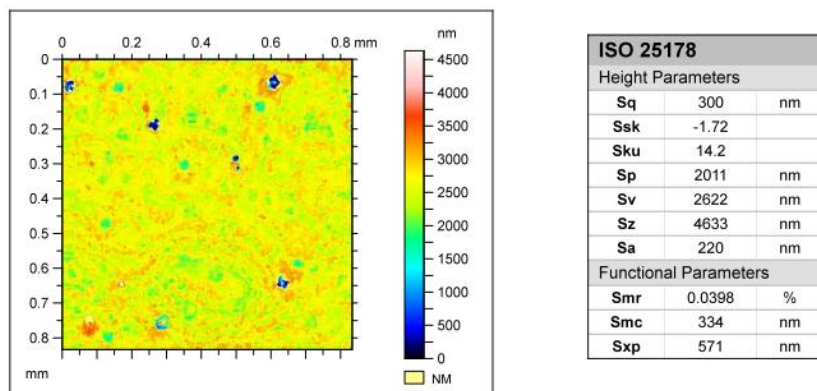


Figura 7. Rugosità del film di PEDOT:PSS – 2 stampe

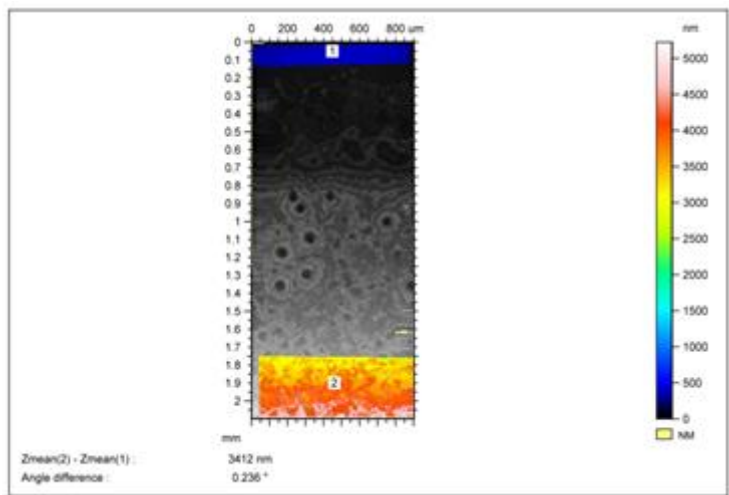


Figura 8. Spessore del film di PEDOT:PSS - 3 stampe

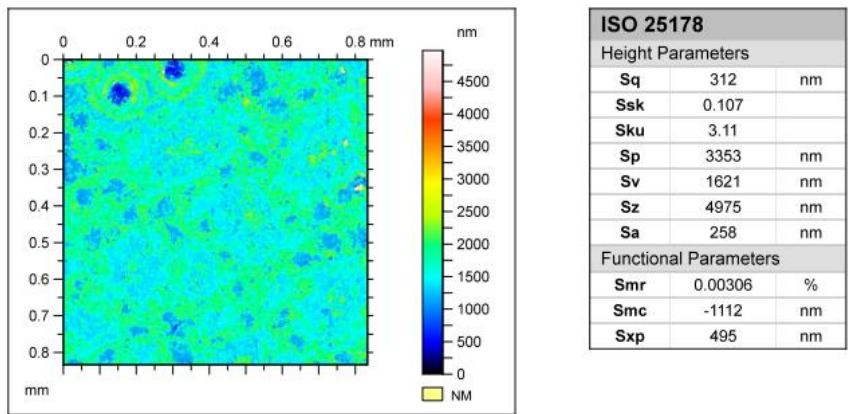


Figura 9. Rugosità del film di PEDOT:PSS - 3 stampe

Nella tabella IV sono riportati i valori di spessore, rugosità, sheet resistance e conducibilità per i diversi film in funzione del numero di stampe sovrapposte effettuate.

Tabella IV: Proprietà fisiche ed elettriche dei film di PEDOT:PSS AGFA

N. stampe	Spessore [nm]	Rugosità [nm]	Sheet Res. [Ω/\square]	Conducibilità [S/cm]
1	1696	273	95	62
2	2186	300	65	68
3	3412	312	46	63

I valori misurati sono in linea con quelli misurati nello studio del materiale e riportati nel relativo report.

2.2 Stampa di film di Argento

Per la stampa dell'argento sono disponibili due paste serigrafiche commerciali le cui caratteristiche sono riportate nella seguente Tabella V.

Tabella V: Caratteristiche paste serigrafiche di argento dichiarate dai produttori

Produttore	Codice	% solida	Viscosità [Pa*s]	Temperatura Curing [°C]	Tempo Curing [min]	Resistività [mΩ * cm]
Dupont	Solamet P416	81-84	90-130	130-180	30	0.02
GenesInk	Smart Screen P	55	4.2-5.2	150	5	0.005

La tabella VI riporta le caratteristiche indicate dai produttori delle paste per i telai serigrafici da utilizzare nella stampa. Poiché le due paste hanno valori di viscosità molto diversi tra loro non è possibile utilizzare il medesimo telaio per la stampa di entrambe.

Tabella VI: Proprietà telai serigrafici in funzione del tipo di pasta

Produttore Pasta serigrafica	Numero fili per cm	Diametro fili [μm]	Apertura [μm]
GenesInk	130	30	47
Dupont	90	25	86

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

Tabella VII: Parametri di stampa serigrafica per le paste di argento

Produttore Pasta serigrafica	Snap-off [mm]	Velocità racla [mm/sec]	Forza racla [Kg]
GenesInk	0.6	100	4
Dupont	1.0	100	4

La scelta della pasta serigrafica da utilizzare per la stampa del materiale attivo nel dispositivo è stata effettuata confrontando le caratteristiche di spessore e rugosità dei film ottenuti nei due casi e illustrati nelle figure 10-15.

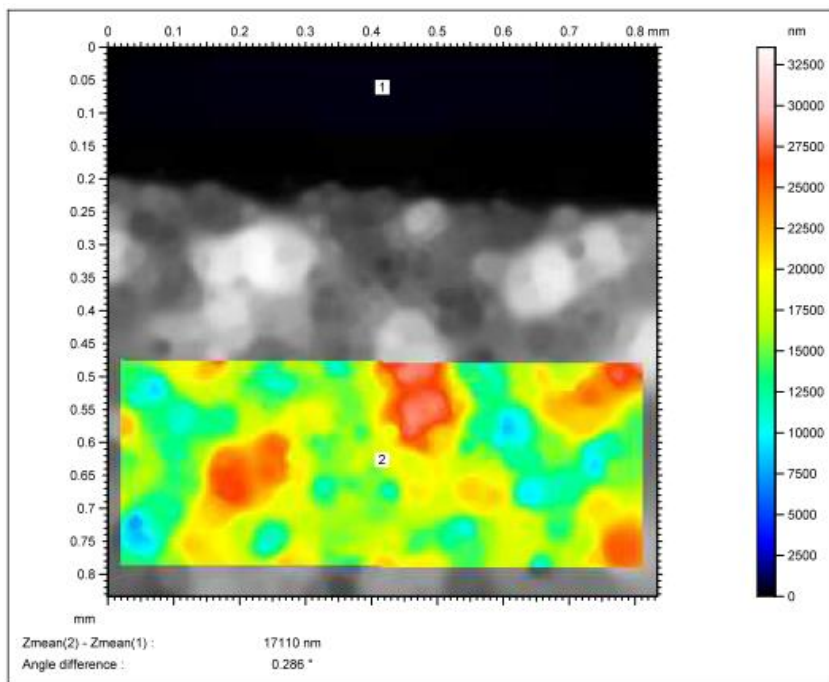


Figura 10. Misura dello spessore della pasta d'argento Solamet PV416 stampata

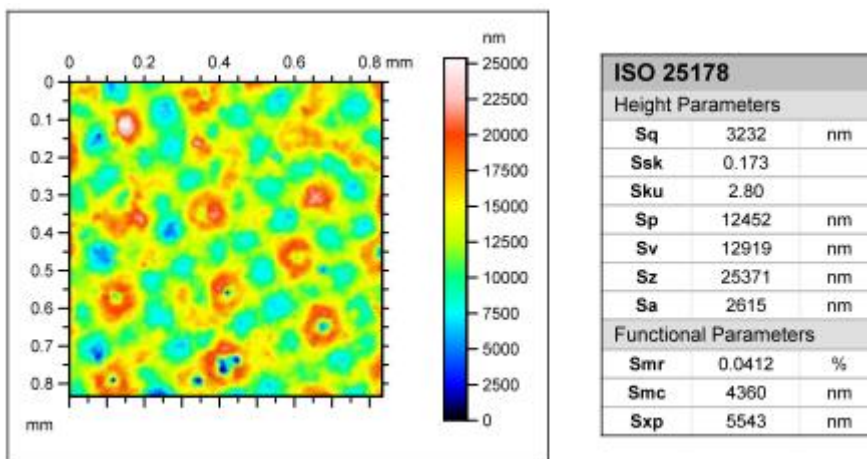


Figura 11. Misura della rugosità della pasta di argento Solamet PV416 stampata

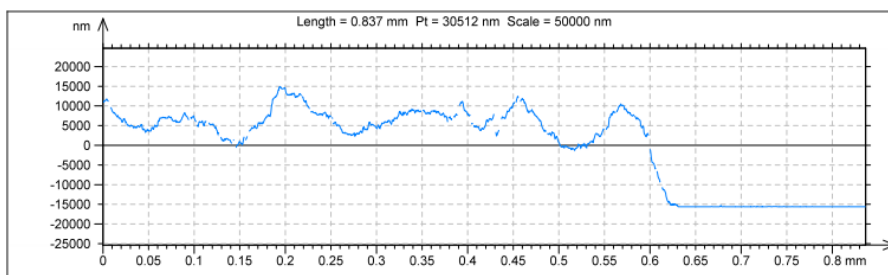


Figura 12. Profilo di uno scalino in pasta d'argento Solamet PV416 stampata

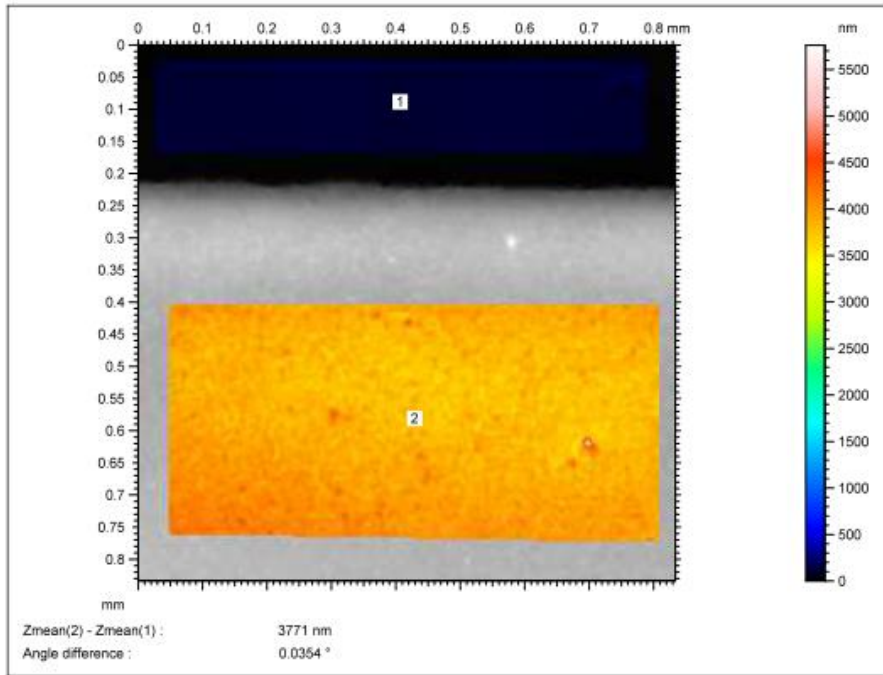


Figura 13. Misura dello spessore della pasta di argento Smart Screen P

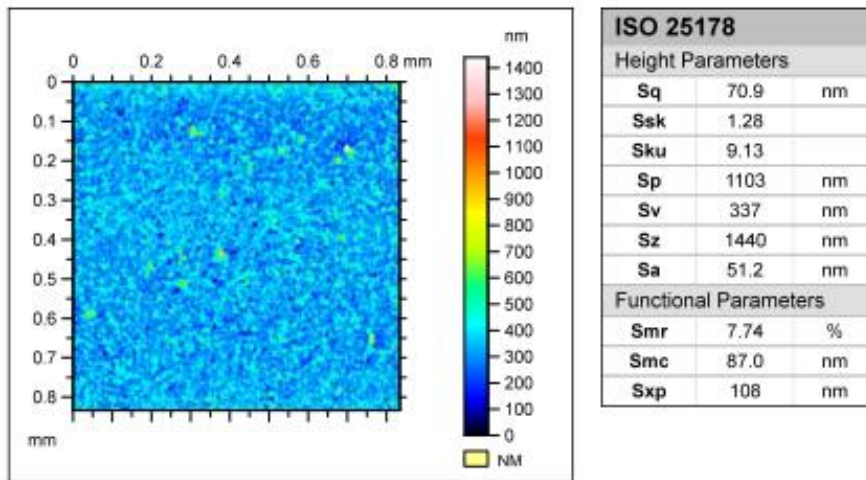


Figura 14. Misura della rugosità della pasta di argento Smart Screen P

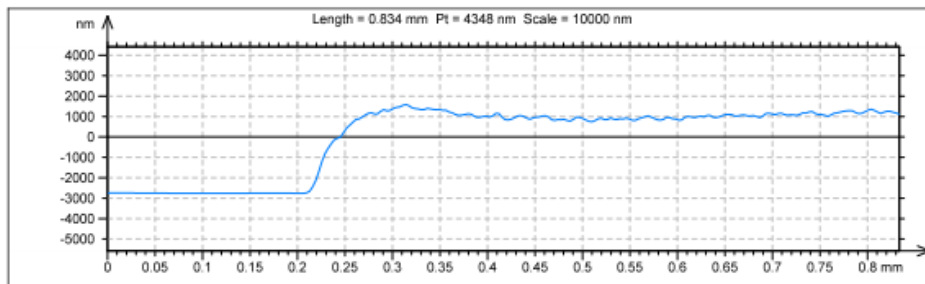


Figura 15. Profilo della pasta di argento Smart Screen P

Nella tabella VIII sono riportate le caratteristiche fisiche ed elettriche principali dei film stampati con le due diverse paste serigrafiche.

Tabella VIII: Proprietà dei film di argento stampati per serigrafia

Codice pasta	Spessore [μm]	Rugosità [nm]	Conducibilità [S/cm]
Smart screen P	3.780	71	41500
Solamet PV416	17.1	3230	26100

Come si può osservare dai dati riportati in tabella VIII, la stampa effettuata con la pasta serigrafica Smart Screen P permette di ottenere film con conducibilità maggiore (come già prevedibile dai dati dichiarati dai produttori) e spessore e rugosità inferiori rispetto alla pasta Solamet PV416. Per questi motivi la realizzazione dei dispositivi termoelettrici è stata effettuata utilizzando la pasta GenesInk Smart Screen P. In figura 16 sono mostrati i dispositivi realizzati effettuando rispettivamente 1, 2 e 3 stampe sovrapposte di PEDOT:PSS AGFA.

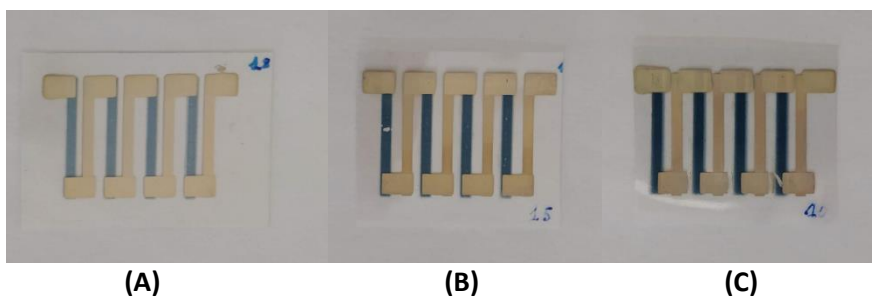


Figura 16. Dispositivi con (A) 1, (B) 2 e (C) 3 stampe di PEDOT:PSS AGFA

3 Caratterizzazione dispositivi

La caratterizzazione elettrica dei dispositivi stampati è stata effettuata mediante un sistema da vuoto interamente realizzato presso i nostri laboratori di Portici. Il sistema è costituito da una camera che viene messa in vuoto attraverso due pompe connesse in cascata: una rotativa e una turbomolecolare. Detto sistema di pompaggio consente di abbassare la pressione fino a valori di 1×10^{-6} mbar. La base della camera è costituita da una piastra metallica raffreddata a liquido attraverso una serpentina. Sulla base raffreddata sono poste due celle di Peltier aventi alimentazioni indipendenti attraverso le quali viene imposta una determinata differenza di temperatura agli estremi del dispositivo sotto misura. Mediante due termocoppie di tipo K vengono monitorate e controllate le temperature delle celle mentre due termocoppie di tipo T messe a contatto con gli estremi del dispositivo permettono di rilevare, nello stesso istante, sia la differenza di temperatura a cui questo è sottoposto sia la tensione e la corrente che viene generata in condizioni di vuoto, corto circuito e sotto carico. Il controllo di temperatura è stato implementato attraverso due controllori termici dedicati mentre le misure e le elaborazioni dei dati di tensione elettrica e corrente sono state acquisite mediante un software appositamente scritto in Python/PYVISA.

Le misure delle tensioni e delle correnti sono state effettuate mediante un micro-voltmetro e un pico-amperometro interfacciati ad un personal computer. Per le misure sotto carico è stata utilizzata una cassetta di resistenze variabili con valori da 0.1Ω a $10 \text{ m}\Omega$

Una descrizione dettagliata del sistema di misura è inclusa nel report relativo alla linea di attività sui materiali.

Le figure 17 e 18 mostrano le immagini dell'intero sistema di misura e il campione all'interno della camera da vuoto.



Figura 17. Sistema di caratterizzazione dispositivi

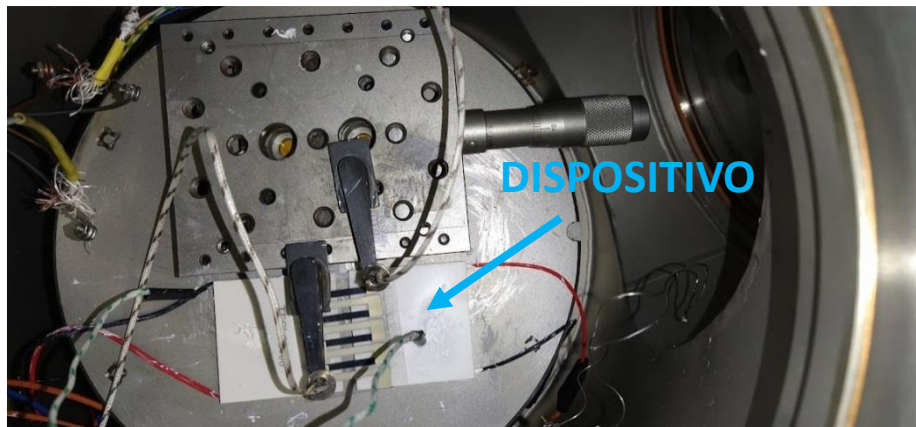


Figura 18. Interno della camera da vuoto e dispositivo

La caratterizzazione elettrica è stata effettuata in vuoto mantenendo il lato freddo alla temperatura costante di 20°C e imponendo sul dispositivo tre gradienti di temperatura: $\Delta T=10, 20$ e 30 °C. Le misure di temperatura, tensione e corrente sono state effettuate dopo aver atteso che il sistema fosse in condizioni di equilibrio termico. A tal fine, il software realizzato permette il monitoraggio e la visualizzazione grafica dell'andamento della tensione durante tutto il processo fino al raggiungimento valori stabili per i segnali di tensione misurati.

Per migliorare il contatto termico tra il dispositivo e le celle di Peltier è stato applicato un materiale adesivo termo-conduttivo.

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

I dati raccolti sono memorizzati in file nella forma adatta per la generazione di grafici.

Nelle figure seguenti sono riportati i grafici elaborati dalle misure effettuate sui dispositivi realizzati con 1,2 e 3 strati di PEDOT.

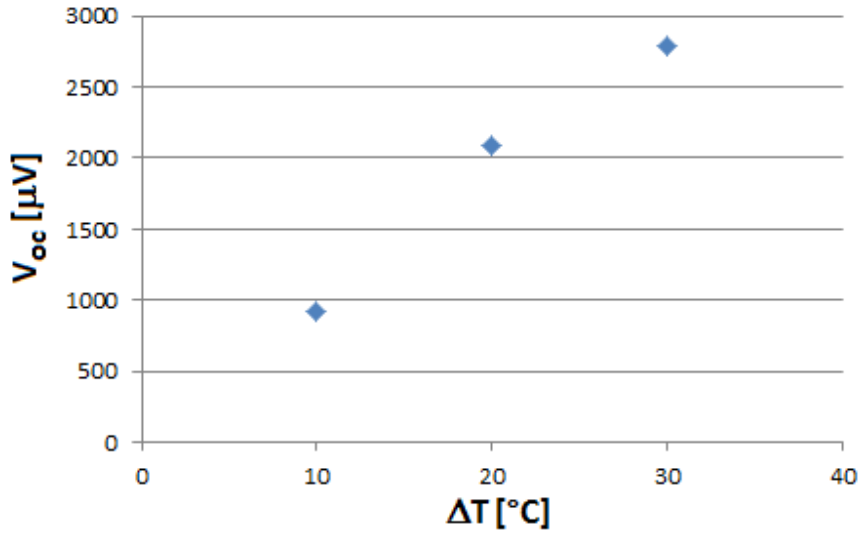


Figura 19. Grafico delle tensione a vuoto al variare del ΔT per un dispositivo con 1 strato di PEDOT:PSS AGFA

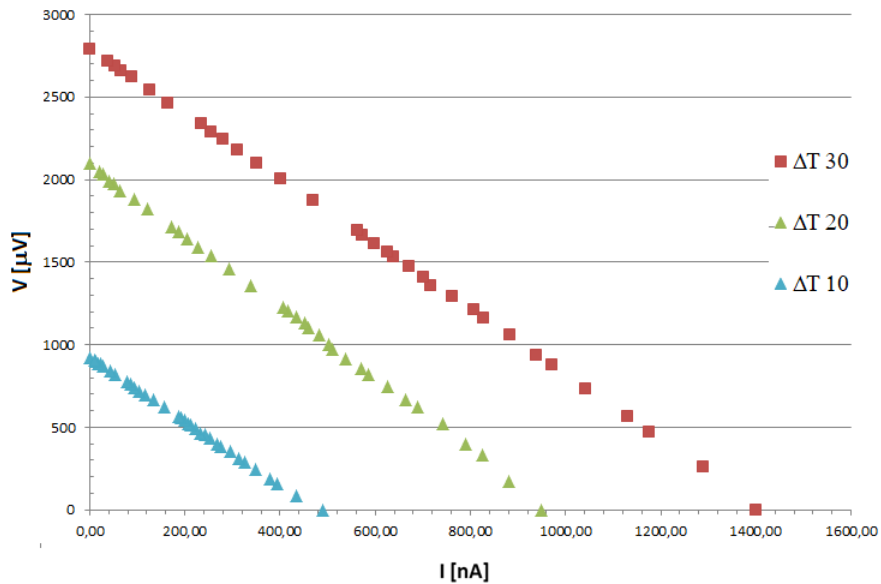


Figura 20. Grafico I-V al variare del ΔT per un dispositivo con 1 strato di PEDOT:PSS AGFA

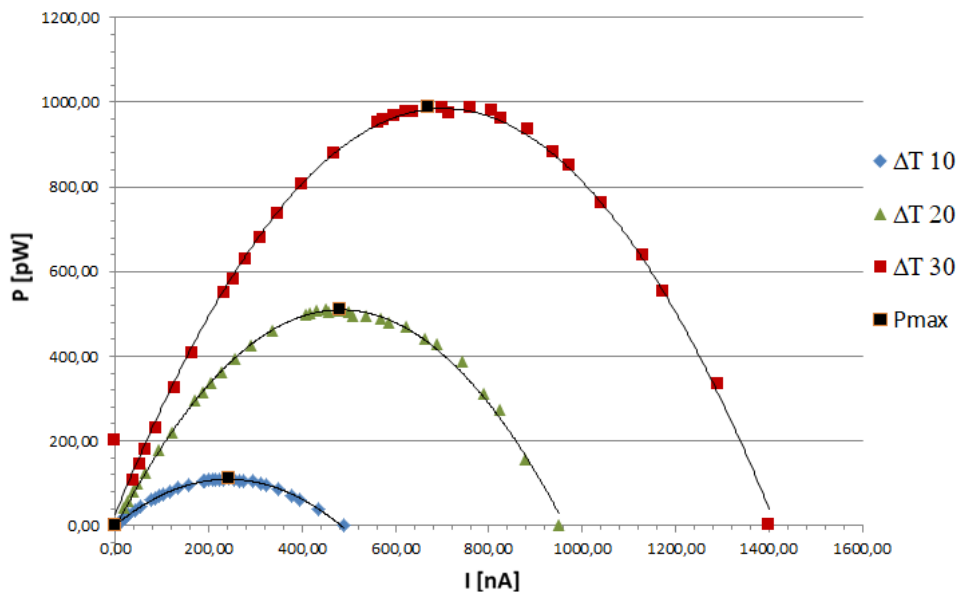


Figura 21. Grafico I-P al variare del ΔT per un dispositivo con 1 strato di PEDOT:PSS AGFA

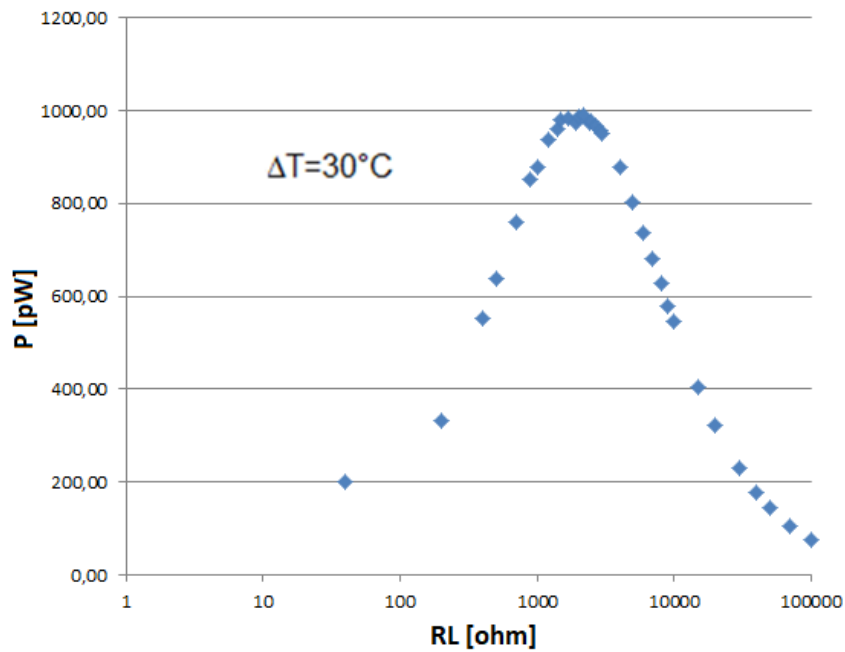


Figura 22. Grafico RL-P di carico per ΔT pari a 30°C per un dispositivo con 1 strato di PEDOT:PSS AGFA

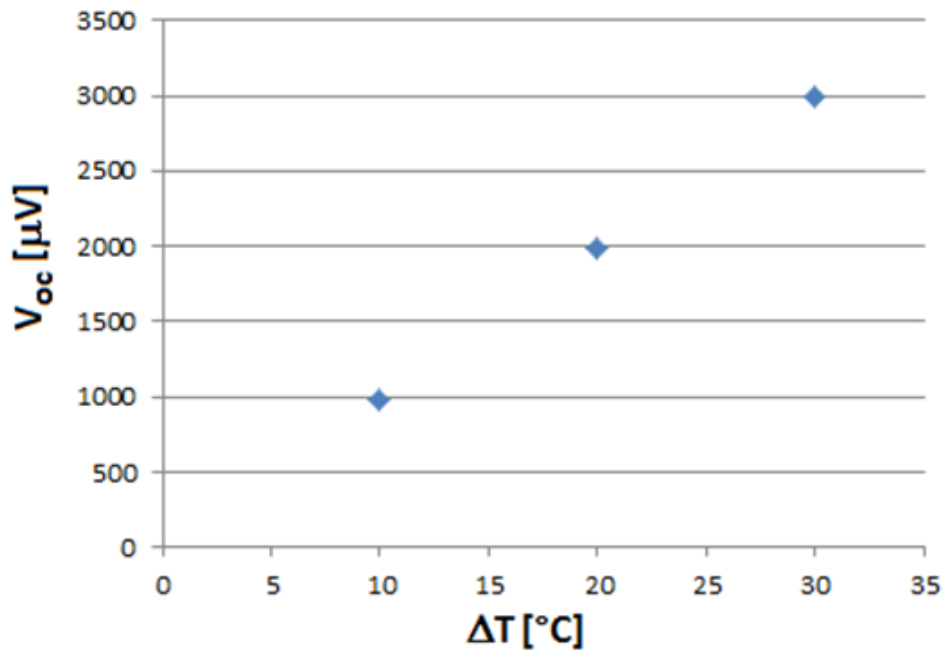


Figura 23. Grafico delle tensione a vuoto al variare del ΔT per un dispositivo con 2 strati di PEDOT:PSS AGFA

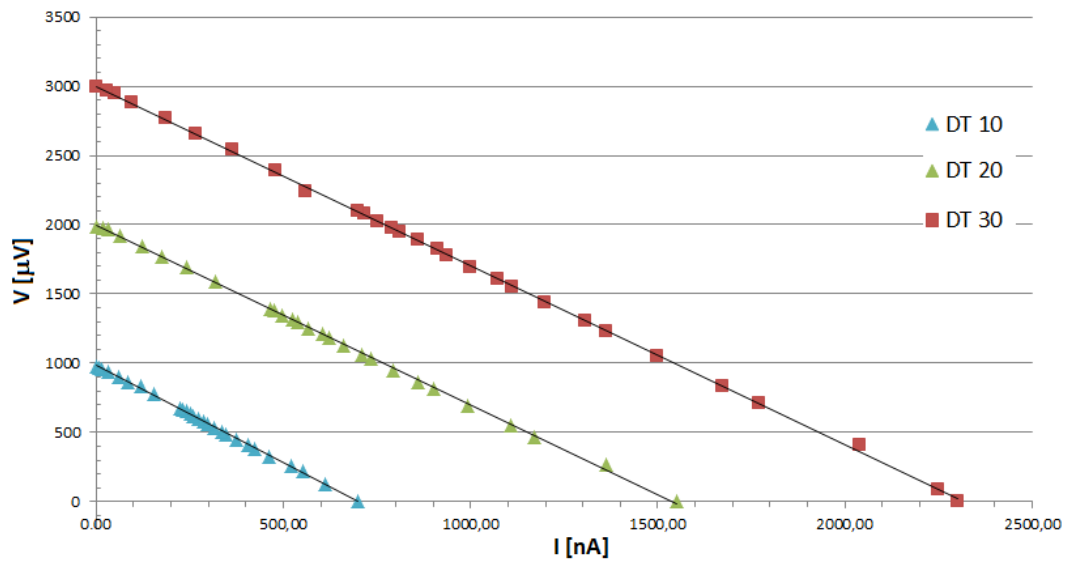


Figura 24. Grafico I-V al variare del ΔT per un dispositivo con 2 strati di PEDOT:PSS AGFA

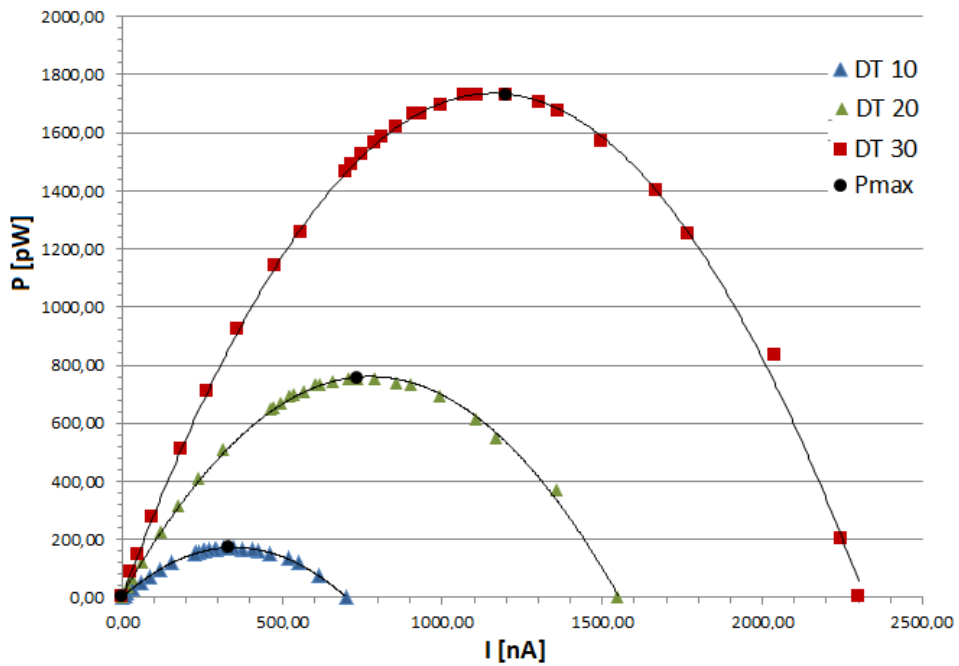


Figura 25. Grafico I-P al variare del ΔT per un dispositivo con 2 strati di PEDOT:PSS AGFA

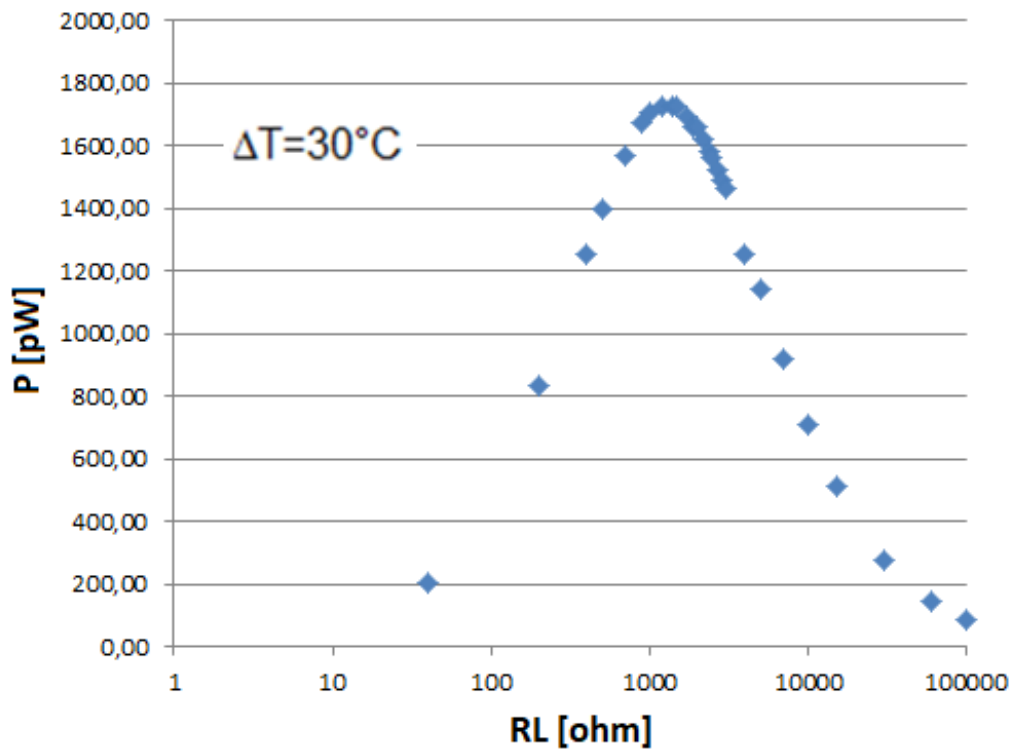


Figura 26. Grafico RL-P per ΔT pari a $30^\circ C$ per un dispositivo con 2 strati di PEDOT:PSS AGFA

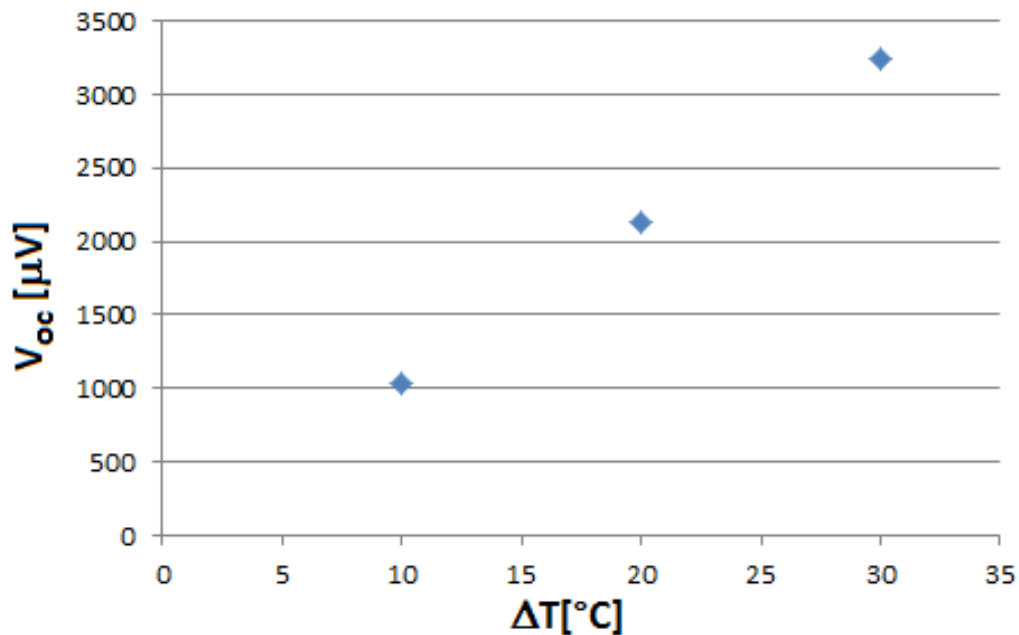


Figura 27. Grafico delle tensione a vuoto al variare del ΔT per un dispositivo con 3 strati di PEDOT:PSS AGFA

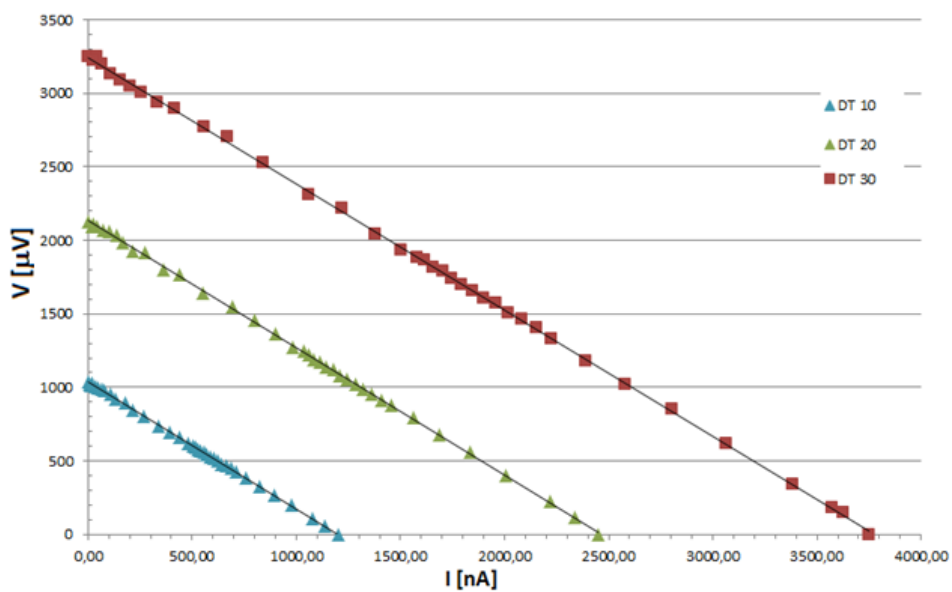


Figura 28. Grafico I-V al variare del ΔT per un dispositivo con 3 strati di PEDOT:PSS AGFA

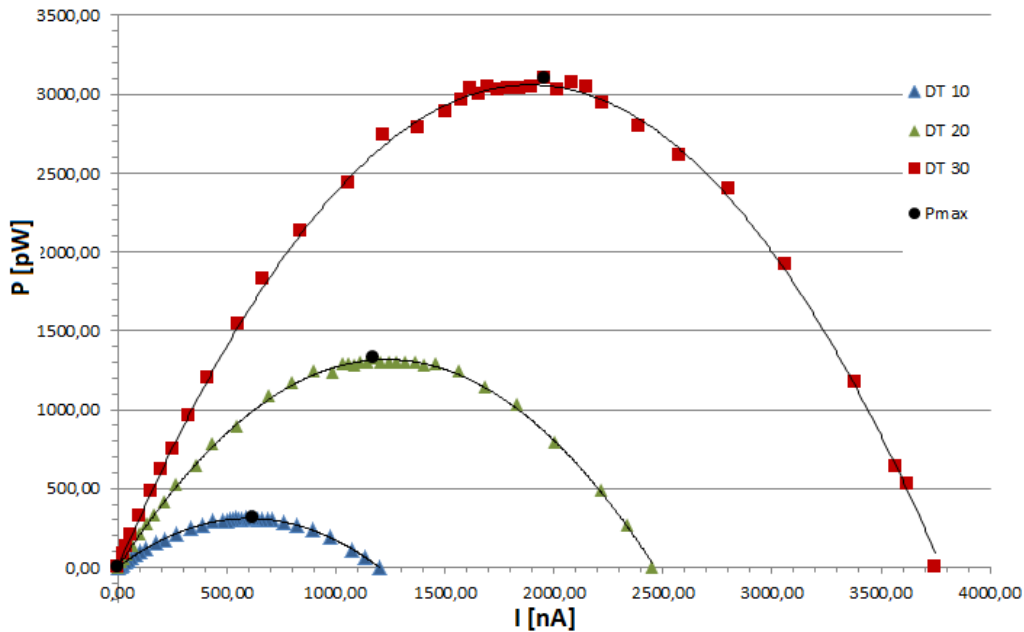


Figura 29. Grafico I-P al variare del ΔT per un dispositivo con 3 strati di PEDOT:PSS AGFA

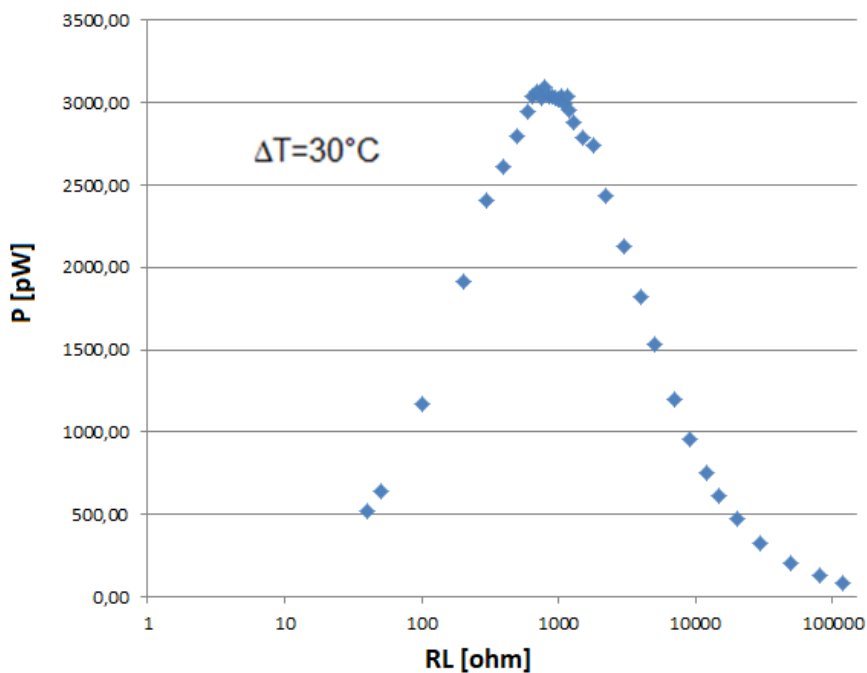


Figura 30. Grafico RL-P per ΔT pari a 30°C per un dispositivo con 3 strati di PEDOT:PSS AGFA

Le figure 19, 23, 27 mostrano la dipendenza lineare della tensione a circuito aperto dalla differenza di temperatura applicata con una pendenza della curva di $101 \mu\text{V}/^{\circ}\text{C}$ per $\Delta T=30^{\circ}\text{C}$.

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

Dal confronto dei grafici tensione-corrente alle varie temperature (figure 20, 24, 28) con i grafici resistenza di carico-potenza alle stesse temperature (figure 22, 24, 26) si evince che la potenza massima si sviluppa nelle condizioni in cui la resistenza di carico è pari alla resistenza interna del dispositivo.

I valori dei principali parametri che caratterizzano le prestazioni dei dispositivi termoelettrici sono riassunti nella tabella IX.

Tabella IX: Performance dei dispositivi stampati

PEDOT:PSS		Ri [Ω]	ΔT=10°C			ΔT=20°C			ΔT=30°C		
Strati	Spessore nm		Isc [nA]	Voc [μV]	Pmax [pW]	Isc [nA]	Voc [μV]	Pmax [pW]	Isc [nA]	Voc [μV]	Pmax [pW]
1	1690	1932	490,00	922,00	110,00	950,00	2095,00	509,86	1400,00	2788,00	988,00
2	2200	1275	700,00	980,00	170,08	1550,00	1985,00	754,00	2300,00	2999,00	1727,00
3	2700	860	1200,00	1034,00	313,51	2450,00	2128,00	1326,30	3750,00	3250,00	3097,22

Inoltre, come atteso, la massima potenza elettrica prodotta aumenta con il numero degli strati di PEDOT:PSS sovrapposti nel dispositivo, e quindi con lo spessore, mentre la resistenza interna diminuisce. Le figure seguenti mostrano l'andamento della massima potenza per ΔT=30°C in funzione dello spessore del film di PEDOT:PSS e della resistenza interna del dispositivo.

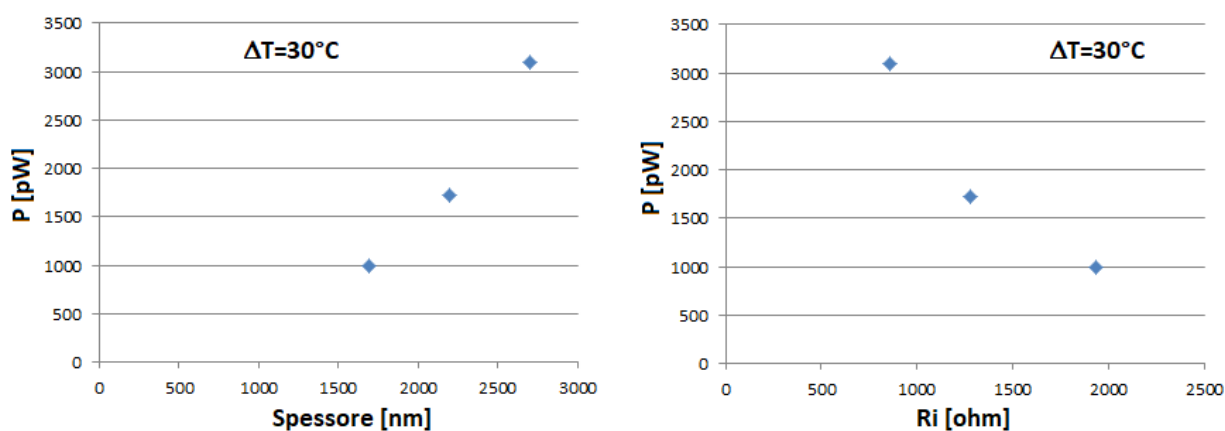


Figura 31. Andamento della Potenza massima in funzione dello spessore del film di PEDOT:PSS e della resistenza interna del dispositivo

I valori raggiunti possono essere migliorati notevolmente sia aumentando lo spessore del film di PEDOT:PSS, sia aumentando il numero di termocoppie del dispositivo mentre, a parità di processo tecnologico, utilizzando un materiale con maggiore coefficiente di Seebeck e minore resistività elettrica. Con un sistema roll-to-roll e stampa su nastro continuo in cui sono presenti più stazioni di stampa seguite da altrettante stazioni di curing sarebbe possibile realizzare dispositivi più performanti in modo da renderli compatibili per applicazioni pratiche.

4 Conclusioni

I dispositivi termoelettrici realizzati per stampa serigrafica e costituiti da materiale organico PEDOT:PSS AGFA 5015 di tipo “p” e da argento, materiale inorganico di tipo “n” con un numero limitato di 4 termocoppie hanno generato, con giunzioni sottoposte a una differenza di temperatura pari a 30°C, potenze dell’ordine del nano-watt, correnti dell’ordine del micro-watt e tensioni di qualche millivolt. Tali valori di laboratorio, pur se incoraggianti, non soddisfano le reali richieste per applicazioni pratiche. I bassi valori di potenza massima ottenuti sono principalmente dovuti al limitato numero di termocoppie di cui è costituito il dispositivo.

Inoltre, il PEDOT:PSS utilizzato è di tipo commerciale ed è fornito già in forma di pasta serigrafica per cui non si presta ad essere ottimizzato nella sua formulazione per ottenere prestazioni migliori. Il passo successivo sarà quello di realizzare dispositivi utilizzando soluzioni di PEDOT:PSS che mediante trattamenti e/o addizioni di altri materiali siano più prestazionali nelle applicazioni termoelettriche e, contemporaneamente, stampabili per serigrafia.

Inoltre, potrebbero essere realizzati dispositivi con un numero maggiore di termocoppie rispetto a quello attuale di 4 non senza la necessità di modificare o rinnovare sia le apparecchiature di stampa sia quelle di caratterizzazione.

BIBLIOGRAFIA

- [1] G.Karalis et al. Applied Energy Volume 294, 15 July 2021, 117004
- [2] Dargusch et al.. Advanced Science; Weinheim Vol. 7, Fasc. 18, (Sep 2020).
DOI:10.1002/adv.202001362
- [3] Henrik Andersson et al. J. Low Power Electron. Appl. 2019, 9, 14; doi:10.3390/jlpea9020014
- [4] S. M. Said et al. WIT Transactions on Ecology and The Environment, Vol 206, © 2015 WIT Press
- [5] Nesrine Jaziri et al. Energy Reports Volume 6, Supplement 7, December 2020, Pages 264-287