



Ricerca di Sistema elettrico

Microgeneratori termoelettrici: Ideazione e sperimentazione di processi innovativi di deposizione/formatura di nuovi materiali termoelettrici organici

Alessandro Pezzella Paola Manini



TITOLO: MICROGENERATORI TERMOELETRICI: IDEAZIONE E SPERIMENTAZIONE DI PROCESSI INNOVATIVI DI DEPOSIZIONE/FORMATURA DI NUOVI MATERIALI TERMOELETRICI ORGANICI

Alessandro Pezzella (Università degli Studi di Napoli "Federico II" - Dipartimento di Fisica "Ettore Pancini") Paola Manini ((Università degli Studi di Napoli "Federico II" - Dipartimento di Scienze Chimiche)

Gennaio - Dicembre 2020

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

Linea di attività: *WP2 - LA2.13 - Microgeneratori termoelettrici: Ideazione e sperimentazione di processi innovativi di deposizione/formatura di nuovi materiali termoelettrici organici*

Responsabile ENEA del Progetto: Daniele Mirabile Gattia

Responsabile ENEA del Work package: Amelia Montone

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "*Microgeneratori termoelettrici: Ideazione e sperimentazione di processi innovativi di deposizione/formatura di nuovi materiali termoelettrici organici*"

Responsabile scientifico ENEA: Maria Grazia Maglione

Responsabile scientifico Dipartimento di Fisica "Ettore Pancini" – Università di Napoli Federico II: Alessandro Pezzella

Indice

SOMMARIO.....	ERRORE. IL SEGNALIBRO NON È DEFINITO.
1 INTRODUZIONE (STILE TITOLO 1).....	ERRORE. IL SEGNALIBRO NON È DEFINITO.
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 PARAGRAFO (STILE TITOLO 2).....	6
2.2 PROTOCOLLI DI INTEGRAZIONE EUMELANINA /PEDOT:PSS.....	6
2.4 MISURE DEI PARAMETRI DI CONDUTTIVITÀ.....	ERRORE. IL SEGNALIBRO NON È DEFINITO.
3 CONCLUSIONI.....	13
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	14
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	15

Sommario

Nel secondo anno del progetto, la gran parte delle attività è stata incentrata sul completamento del lavoro di ottimizzazione delle proprietà elettriche delle blend PEDOT/eumelanina. L'integrazione del poli-3,4-etilenediossiofene:polistirene-solfonato (PEDOT:PSS) PH1000 commerciale puro e non dopato con l'eumelanina, il pigmento melanico dalla colorazione dal marrone al nero, è stata ottenuta ed ottimizzata sciogliendo il precursore melanogenico 2-carbossi-5,6-diidrossiindolo (DHICA) nella sospensione del PH1000. La polimerizzazione ossidativa allo stato solido dell'indolo catecolico ha permesso di ottenere la combinazione ternaria PEDOT:PSS/Eumelanina. L'introduzione del DHICA nel PH1000 ha prodotto un notevole incremento nella conduttività dei film sottili di PEDOT simile a quella prodotta con il trattamento con il dimetilsolfossido (DMSO), aprendo a nuove strategie per l'integrazione simultanea del polimero eumelanico e l'amplificazione della conduttività dei rivestimenti contenenti PEDOT, così come per l'obiettivo a lungo termine della sostituzione del PSS con le eumelanine a base di DHICA nel connubio con il PEDOT.

1. Introduzione

Nell'ottica di un approfondimento dello studio delle blend PEDOT-eumelanine, il lavoro è stato indirizzato verso l'altro precursore eumelanico 2-carbossi-5,6-diidrossindolo (DHICA)ⁱ, che è noto per rendere le eumelanine più trasparenti nella regione del visibile rispetto alle melanine a base di DHI. Inoltre, l'integrazione di polimeri con cariche anioniche nel PEDOT:PSS offre la prospettiva a lungo termine della sostituzione del PSS con eumelanine da DHICA nel binomio con il PEDOT.

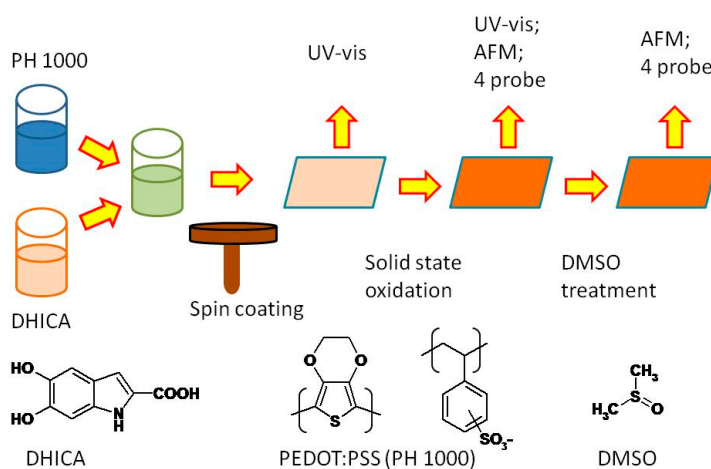
Allo scopo di integrare l'eumelanina nel PEDOT:PSS, con effetti possibilmente associati alla rimozione o al separamento del PSS^{xv,ii} come l'aumento della conduttività, abbiamo escogitato di introdurre un derivato melanico polianionico parallelo nel PEDOT:PSS, per permettere che il PSS sia sostituito dall'eumelanina. Il DHICA è stato usato come precursore eumelanico nelle blend, e la sua polimerizzazione ossidativa è stata condotta in fase solida dopo che i film sono stati preparati. Il nuovo materiale presentato qui, per semplicità, è chiamato C-EuPH o EuPH carbossilato.

Poiché le proprietà di trasporto di carica nel PEDOT:PSS sono fortemente determinate dall'organizzazione strutturale del PEDOT e del PSS polianionico a livello molecolare, un aumento rilevante della conduttività del PEDOT:PSS è ottenuta dal drogaggio del solvente, che comporta il trattamento di film preformati con solventi polari, tipicamente il DMSO^{xv,xvii,iii}. Questa procedura permette una parziale rimozione e un generale miglioramento dell'impacchettamento del PEDOT, risultando in una conduttività maggiore. Numerosi protocolli sono stati sviluppati sul trattamento del PEDOT:PSS con DMSO^{iv}, e quello più adatto a fornire informazioni specifiche sulla riorganizzazione molecolare nel film sottile solido sembra essere l'esposizione a vapore^{xix}. Questo protocollo è stato adottato qui per comprendere la relazione tra il contenuto di DHICA e la conduttività della blend.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Protocolli di integrazione eumelanina/PEDOT:PSS

I film sottili C-EuPH preparati (**Schema 1**) per spin coating a partire da miscele (DHICA / PEDOT: PSS in rapporti w/w di X: 1: 2,5), ottenuti combinando una soluzione adatta di DHICA in alcool isopropilico con una dispersione di PEDOT: PSS in acqua (il commerciale Clevis - PH 1000) sono stati caratterizzati per spettroscopia UV-vis al fine di verificare la avvenuta conversione del DHICA in pigmento di eumelanina. I vari film di C-EuPH presentano lo stesso rapporto tra PEDOT e PSS di 1: 2.5 (forzato dall'uso del PH1000) e differenti contenuti di DHICA nelle miscele di partenza. L'aumento dell'assorbività dei film nella regione 350-400 nm è stato coerente con la avvenuta conversione DHICA-eumelanina. A causa della regiochimica dei polimeri DHICA, il contributo di assorbimento dell'eumelanina DHICA nell'intervallo visibile è ben ridotto rispetto ai pigmenti di eumelanina a base di DHI. Per confronto stati preparati anche film di DHICA-eumelanina, PSS e PH-1000. Tutti i film presentavano uno spessore compreso tra 400 e 1000 nm.



Schema 1: Step chiave della preparazione e della caratterizzazione del EuPH carbossilato (C-EuPH). AFM: microscopia di forza atomica; DHICA: 2-carbossi-5,6-diidrossindolo; PEDOT:PSS: poli(3,4-etilenediossiofene):poli(stirenesolfonato).

L'effettiva conversione del DHICA nel pigmento eumelanico è stato accertato dalla spettroscopia UV/vis (**Figura 1**). I vari film di C-EuPH presentano lo stesso rapporto tra PEDOT e PSS di 1:2,5, a causa dell'uso del PH 1000, e differenti contenuti di DHICA nelle miscele di partenza, indicati nella legenda della figura come il rapporto tra il peso di DHICA e PEDOT. Le percentuali di PEDOT nelle miscele, riportate in figura, sono correlate al peso del PEDOT rispetto al totale del materiale, che sarebbe il rapporto PEDOT/(PEDOT+PSS+DHICA). In particolare, a causa della regiochimica dei polimeri di DHICA, il contributo di assorbimento delle eumelanine da DHICA nel range visibile è molto ridotto rispetto ai pigmenti eumelanici da DHI^{xvi}. Infatti, i profili in **Figura 1** mostrano l'aumento dell'assorbimento dei film confinato al di sotto dei 400 nm, una caratteristica di grande rilevanza nelle applicazioni optoelettroniche, riconducibile alla formazione delle eumelanine da DHICA nei film.

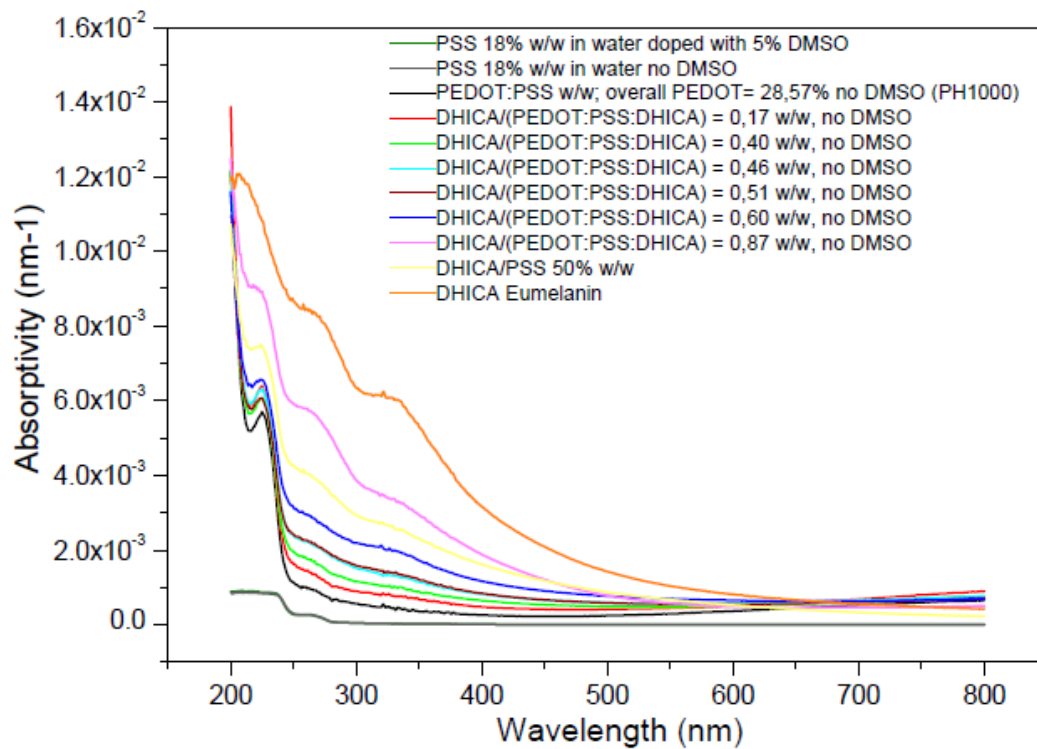


Figura 1: assorbimento nel range UV/vis dei campioni di EuPH carbossilato (C-EuPH). Lo spessore di tutti i film è nel range dei 400-1000 nm. È evidente come l'aumento nel contenuto di eumelanine da DHICA aumenta l'assorbimento nella regione UV dei film.

2.2 Misure dei parametri di conduttività

La conduttività elettrica dei film con contenuti differenti di DHICA è stata stimata con misure di resistenza superficiale, condotte con un sistema a quattro punte, e i dati misurati sono riportati in **Figura 2**. Poiché l'incremento di conduttività dei film di PEDOT:PSS è estremamente dipendente dai trattamenti post processo, come l'esposizione ai solventi polari^{xv}, per effettuare dei bianchi per le misure della conduttività sono stati misurati i film sottili di PEDOT:PSS non drogati, semplicemente ottenuti per spin coating e cotti a 115 °C per 20 min, e poi esposti a vapori di DMSO per tutta la notte a 100 °C. poiché il PH 1000 ha una conduttività di circa 1 S/cm, che aumenta a circa 261,5 S/cm dopo l'esposizione al DMSO, più bassa da quella dichiarata dal produttore (un valore di 850 S/cm secondo la Note #81076212 Heraeus CleviosTM PH 1000) nel caso in cui sia aggiunto un 5% di DMSO alla miscela iniziale prima della preparazione dei film. La discrepanza era prevedibile a causa della mancanza del DMSO nella soluzione di partenza, ma in ogni caso il valore ottenuto è nell'intervallo dell'ordine di grandezza, garantendo la solidità del protocollo sperimentale.

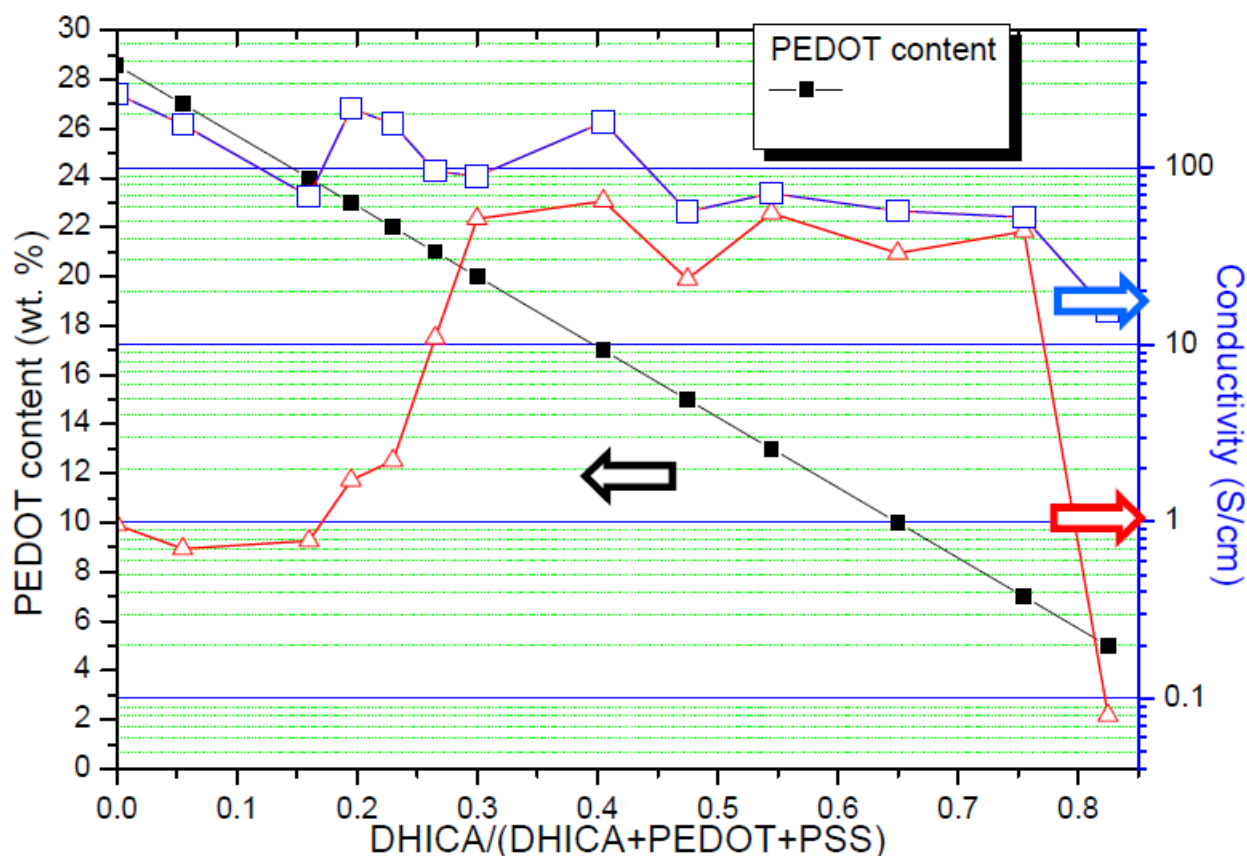


Figura 2: la conduttività elettrica dei film a vari contenuti di DHICA (peso del DHICA nelle frazioni DHICA/(PEDOT+PSS+DHICA): 0, 0,055, 0,160, 0,195, 0,230, 0,265, 0,300,0,405,0,475, 0,545, 0,650, 0,755, 0,825). I dati sono stati misurati prima (triangolo) e dopo (quadrato blu) il trattamento con DMSO. I quadrati neri indicano il contenuto di PEDOT rispetto a tutti i componenti del film, che è proporzionale al rapporto PEDOT/(DHICA+PEDOT+PSS).

I valori di conduttività delle blend con un peso di DHICA dallo 0% all'82,5% sono riportati nella **Figura 2 e Tabella 1**, prima (linea rossa, triangoli) e dopo (linea blu, quadrati vuoti) il trattamento dei film con i vapori di DMSO.

Come previsto, i film non trattati con i vapori di DMSO avevano una conduttività minore, anche se questa differenza è fortemente dipendente dal contenuto di DHICA. In assenza di DHICA e per contenuti di DHICA

superiori al 20%, l'aumento di conduttività dopo il trattamento con DMSO è molto grande (due ordini di grandezza e più); comunque, oltre circa il 25% di DHICA, l'impatto del trattamento di DMSO è ancora evidente, ma l'aumento di conduttività varia solo dal 20% in più alle tre volte in più. Infatti, sembra che la presenza di DHICA induce un marcato aumento di conduttività dei film. D'altro canto, questo effetto è abbastanza regolare oltre un range piuttosto ampio di contenuto di DHICA, nonostante la bassa conduttività delle melanine da DHICA rispetto al PEDOT:PSS; per questo motivo, un decremento di conduttività nel C-EuPH era previsto con l'aumento del contenuto di DHICA.

Si potrebbe dire che l'aumento del contenuto di eumelanina nel C-EuPH potrebbe essere responsabile di un indurimento dei film, riducendo la libertà di movimento delle catene polimeriche, in particolare del PSS, e per questo limitando l'impatto del DMSO nella riorganizzazione molecolare.

TABELLA 1. *Conducibilità dei film blend DHICA-melanina/PEDOT:PSS in funzione del contenuto di DHICA.*

%_PEDOT	DHICA/PEDOT	DHICA/PEDOT :PSS	%_PSS	Conducibilità ^{a)} S/cm	Conducibilità dopo esposizione vapori DMSO ^{a)} S/cm
28	0	0	71.4	0.96	261
27	0.17	0.055	67.5	0.70	175
24	0.4	0.16	60	0.77	68
23	0.46	0.195	57.5	1.71	216
22	0.51	0.23	55	2.21	177
21	0.557	0.265	52.5	10.94	95
20	0.6	0.3	50	51.41	89
17	0.704	0.405	42.5	64.86	181
15	0.76	0.475	37.5	23.47	56
13	0.807	0.545	32.5	55.44	71
10	0.87	0.65	25	32.96	57
7	0.915	0.755	17.5	43.7	52
5	0.94	0.825	12.5	0.082	15

^{a)} I dati riportati sono medie su diverse misurazioni per lo stesso campione fisico. Duplicati e triplicati delle preparazioni dei campioni sono in corso di completamento.

Questo effetto potrebbe essere più pronunciato dopo l'aumento del contenuto di eumelanina nel C-EuPH. Al contrario, per contenuti ad alta percentuale di DHICA, un incremento marcato di conduttività può ancora essere riscontrato dopo il trattamento con DMSO dei film. A questi contenuti di eumelanina così alti, altri effetti potrebbero essere prodotti dal DMSO, oltre l'isolamento del PSS. Se la conduttività del C-EuPH è considerata prima del trattamento con DMSO (**Figura 2**, triangoli), la presenza di almeno il 20% della melanina da DHICA già produce un marcato incremento nella conduttività dei film. Questo effetto è spiegato in dettaglio nella **Figura 3**, che riporta l'aumento di conduttività (asse sinistro) nel C-EuPH dopo il trattamento con DMSO normalizzato dalla condizione iniziale (ovvero conduttività dopo il trattamento con DMSO – conduttività prima del trattamento con DMSO)/ conduttività prima del trattamento con DMSO) come funzione del contenuto di DHICA.

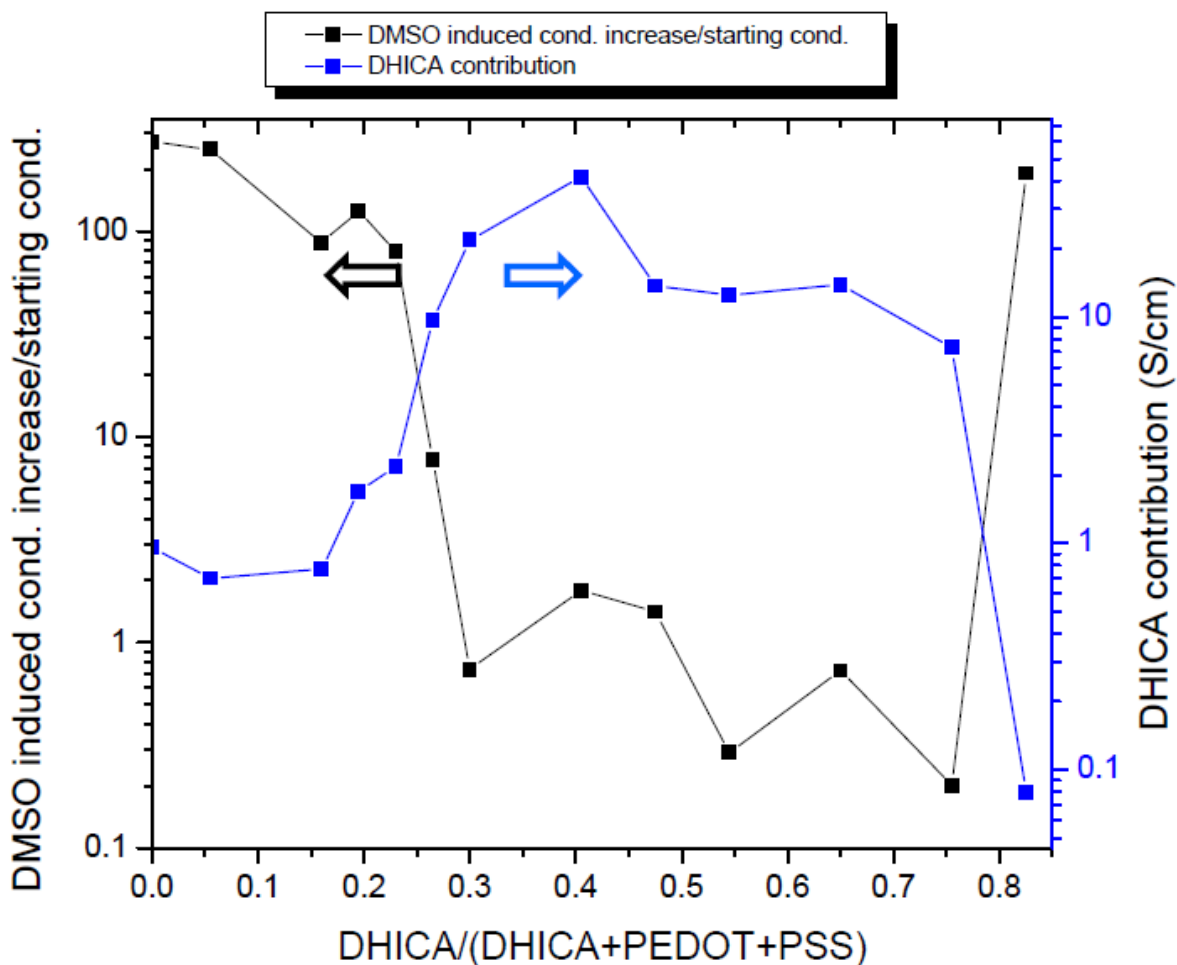


Figura 3: aumento di conduttività nel C-EuPH dopo il trattamento con DMSO (asse sinistro) e prodotto dell’aumento della conduttività e il rapporto delle conduttività prima e dopo il trattamento con DMSO ($\Delta\text{Cond} \cdot \text{CondB}/\text{CondA}$).

Questo grafico evidenzia come il contributo relativo del drogaggio con DMSO all’aumento di conduttività diventa più piccolo in funzione dell’aumento del contenuto di DHICA, oltre un certo livello. Attualmente, se guardiamo alla differenza assoluta in conduttività prima e dopo il trattamento con DMSO, possiamo osservare la sua diminuzione continua con il contenuto di DHICA, mentre se consideriamo il rapporto tra i due valori, si osserva un continuo aumento con il contenuto di DHICA. Infatti, il DHICA produce un decremento della conduttività più alta raggiungibile nella blend, ma allo stesso tempo contribuisce all’incremento della conduttività rispetto alla blend non “de-drogata”. La combinazione di questi effetti è riportata nella **Figura 3** (asse destro), dove sono riportati il prodotto dell’aumento di conduttività e il rapporto delle conduttività prima e dopo il trattamento con DMSO. Quest’ultima funzione può essere considerata una stima del contributo del DHICA all’aumento della conduttività del PEDOT rispetto al massimo incremento per la blend dopo il trattamento con DMSO. In altre parole, se consideriamo il DHICA e il DMSO come agenti dopanti secondari, stimiamo il loro contributo rispetto all’aumento complessivo possibile, guardando al contenuto di DHICA, dove il prodotto dell’aumento assoluto e relativo è massimizzato.

L’aumento della conduttività del film causato dalla presenza del DHICA nella miscela di partenza non è stato osservato per il DH1^v e potrebbe essere, in una certa misura, dovuto alla presenza della funzione carbossilica sull’indolo del DHICA, che si trova parzialmente in forma ionica^{vi}, e può produrre una repulsione elettrostatica sulle catene di PSS, con una conseguente separazione di fase ricca in PSS e l’aumento associato nella conduttività del film^{vii,viii}.

Per acquisire ulteriori informazioni a supporto del possibile coinvolgimento del DHICA e delle eumelanine da DHICA nella conduzione dei processi di segregazione nei film sottili di PEDOT:PSS, è stata osservata la morfologia dei film sottili di C.EuPH con la microscopia a forza atomica (AFM). La topografia del film è stata studiata ad alta risoluzione con uno scan di $1 \mu\text{m}^2$ e con una risoluzione di 4 nm/pixel, e i dati sono stati riportati in **Figura 4**. Dalla topografia AFM abbiamo ricavato le curve di distribuzione di altezza e la rugosità superficiale stimata come la radice quadratica media delle curve (**Figura 5**).

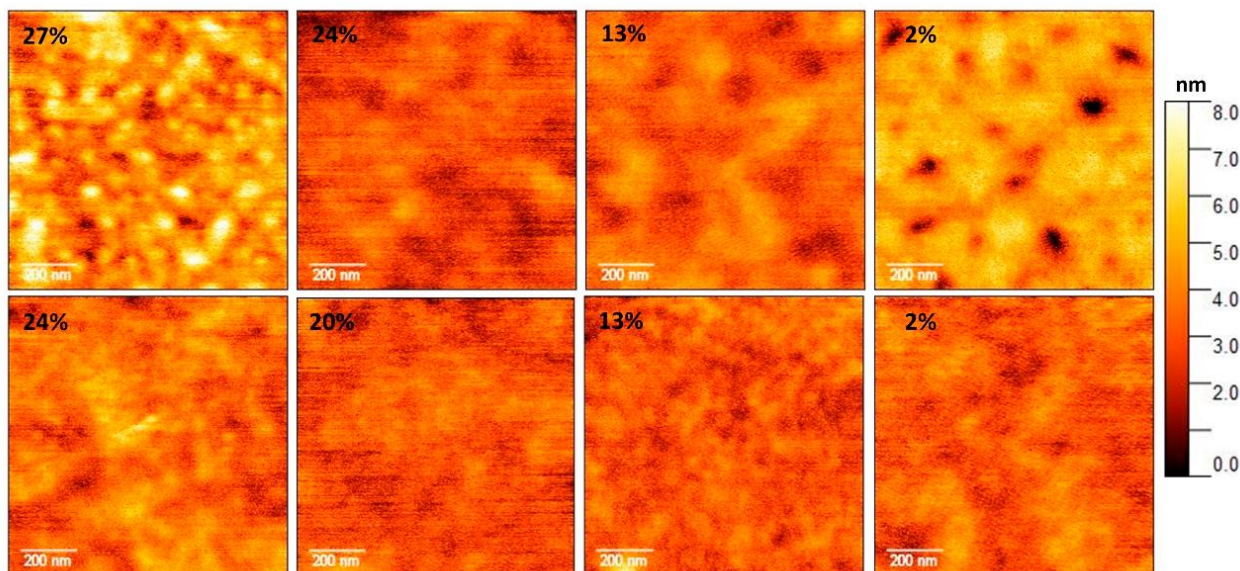


Figura 4: topografia dei campioni di C-EuPH studiati registrata con la microscopia di forza atomica (AFM). I pannelli superiori si riferiscono ai campioni non trattati con DMSO e gli inferiori a quelli preparati in DMSO. La percentuale in peso di PEDOT è riportata nell'angolo in alto a sinistra di ogni immagine, la percentuale in peso di DHICA è la seguente: PEDOT 27%-DHICA 6%, PEDOT 24%-DHICA 16%, PEDOT 20%-DHICA 30%, PEDOT 2%-DHICA 94%. Gli scan sono di $1 \mu\text{m}^2$ con una risoluzione di $256 \cdot 256$ pixel.

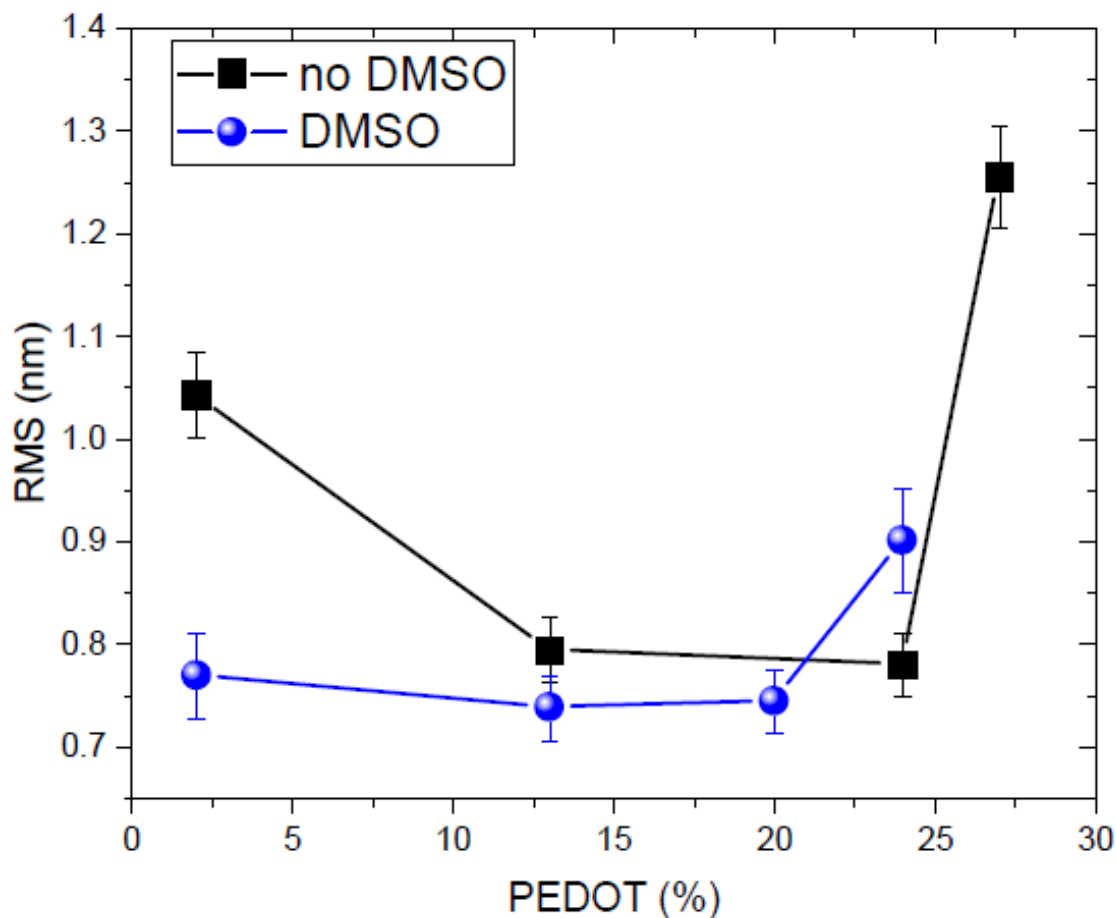


Figura 5: radice quadratica media stimata (RMS) della superficie dei campioni trattati e non con il DMSO. Percentuali minori di PEDOT sono il risultato di contenuti più alti di DHICA.

In particolare, la presenza della melanina da DHICA è associata a una diminuzione della rugosità superficiale (**Figura 4** pannelli superiori), andando dal contenuto di melanina da DHICA più basso al più alto. Una deviazione da questo andamento è osservata solo nei campioni ricchi in DHICA (e poveri in PEDOT, con una quantità di PEDOT minore del 5%), che può essere spiegata dalla formazione di una topografia più complessa, che presenta buchi e increspature, osservabili anche nei film sottili eumelanici^x.

Un andamento simile quantitativamente è riscontrato anche nei campioni dopo il trattamento con il DMSO, come è evidente dal confronto tra i pannelli superiori e inferiori in **Figura 4**. Nella regione 27-20% di contenuto in PEDOT, il trattamento con DMSO porta a un incremento di rugosità, che è stato osservato precedentemente^{xv,x} e similmente imputato a un effetto di isolamento del PSS e alla formazione di piccoli aggregati di PEDOT:PSS. Come diminuisce il contenuto di PEDOT, il DMSO sembra non avere effetti sulla rugosità; per esempio, i campioni trattati e non trattati con un contenuto di PEDOT del 13% mostrano la stessa rugosità, all'interno dell'errore sperimentale. Questo indica che la rugosità è principalmente dovuta alla presenza di eumelanina. A questo proposito è importante notare che questo comportamento è osservato nel range di contenuto di melanina da DHICA associato con il contributo più alto del DHICA alla conduttività (30-40%, **Figura 3**).

Un ulteriore supporto alla possibile segregazione del PSS indotta dalla presenza della melanina da DHICA è stato fornito dalla rappresentazione di fase del AFM. Chiare evoluzioni delle morfologie dei film sottili sono osservate seguendo sia l'aumento di contenuto di DHICA nelle blend sia il trattamento con DMSO. Nonostante il contributo della melanina da DHICA al segnale di fase non sia stato ancora definito, basandoci sulla letteratura, le regioni chiare e scure indicano le microfasi dure (PEDOT) e morbide (PSS) rispettivamente^{xv}, così che l'aumento osservato delle loro estensioni può essere ascrivito alla separazione dei domini ricchi in PEDOT.

3 Conclusioni

Per quello che ci è noto, pochi studi sono stati condotti sulle miscele di PEDOT:PSS con altri polimeri^{xi,xii,xiii}, e perfino pochi sull'integrazione di un qualche polimero nella fase solida di uno strato di PEDOT:PSS^{xiv}. L'introduzione di piccole molecole o di polimeri in miscele di PEDOT:PSS permette di conseguire numerosi risultati, incluso l'aumento di conduttività, ottenuto inserendo piccole molecole come il sorbitolo^{xv}; l'aumento di estensibilità o adesione integrando plastificanti^{xxvii} o polimeri elastici^{xxvii} rispettivamente; o mediante le melanine da DHIC^{xiv}. Ognuno di questi approcci offrono avanzamenti, ma sono anche soggetti a specifiche e comuni limitazioni. Esempi di questi limiti caratteristici sono dati dal filtraggio di dopanti, specialmente se piccole molecole, o dalla perdita di conduttività spesso osservata per i polimeri dopanti. La comune limitazione è data dal fatto che ogni approccio attualmente è finalizzato al raggiungimento di un solo obiettivo: la conduttività, l'adesione, l'elasticità, e così via. Qui, nell'ottica di ottenere a lungo termine un dopante multifunzionale per gli strati a base di PEDOT, è stato studiato l'effetto dell'integrazione delle melanine da DHICA cariche negativamente negli strati di PEDOT, in termini di impatto sulla conduttività della miscela, prima e dopo il "de-drogaggio da solvente" che utilizza il trattamento con i vapori di DMSO. In particolare, la presenza di melanina da DHICA nei film produce un notevole incremento nella conduttività delle miscele risultanti non dopate di eumelanina carbossilata e PH1000 (qui chiamate C-EuPH), dando valori comparabili a quelli prodotti dal trattamento con vapori di DMSO. Infatti, fin dalle prime osservazioni di Kim et al.^{xvi}, l'amplificazione della conduttività nei film sottili di PEDOT:PSS raggiunto dal trattamento con DMSO o con dimetilformammide (DMF) è associata con la separazione della fase ricca in PSS^{xxiii,xxiv,xvii}. Le ricerche spettroscopiche e morfologiche integrate qui riportate suggeriscono decisamente che il mescolamento della melanina da DHICA con il PEDOT:PSS riesce anche a isolare il PSS, risultando in un aumento della conduttività dei film.

Nonostante siano necessarie ulteriori ricerche per correlare definitivamente la dipendenza della conduttività del C-EuPH con il contenuto di melanina da DHICA, con gli effetti associati sul PSS indotti dalla melanina da DHICA stessa, si potrebbe ipotizzare che la funzione anionica delle catene polimeriche di DHICA potrebbero parzialmente sostituire una di PSS nell'organizzazione molecolare delle blend. Inoltre, l'introduzione delle eumelanine da DHICA conferisce un assorbimento minore nello spettro visibile rispetto a quello del EuPH^{xvi}, estendendo le possibilità delle miscele di PEDOT e eumelanine di design e costruzione di dispositivi optoelettronici.

4 Riferimenti bibliografici

- ⁱ Pezzella, A.; Panzella, L.; Crescenzi, O.; Napolitano, A.; Navaratnam, S.; Edge, R.; Land, E.J.; Barone, V.; D'Ischia, M. Lack of visible chromophore development in the pulse radiolysis oxidation of 5,6-dihydroxyindole-2-carboxylic acid oligomers: DFT investigation and implications for eumelanin absorption properties. *J. Org. Chem.* 2009, 74, 3727–3734.
- ⁱⁱ Xia, Y.; Ouyang, J. PEDOT:PSS films with significantly enhanced conductivities induced by preferential solvation with cosolvents and their application in polymer photovoltaic cells. *J. Mater. Chem.* 2011, 21, 4927–4936.
- ⁱⁱⁱ Na, S.-I.; Wang, G.; Kim, S.-S.; Kim, T.-W.; Oh, S.-H.; Yu, B.-K.; Lee, T.; Kim, D.-Y. Evolution of nanomorphology and anisotropic conductivity in solvent-modified PEDOT: PSS films for polymeric anodes of polymer solar cells. *J. Mater. Chem.* 2009, 19, 9045–9053.
- ^{iv} Lingstedt, L.V.; Ghittorelli, M.; Lu, H.; Koutsouras, D.A.; Marszalek, T.; Torricelli, F.; Craciun, N.I.; Gkoupidenis, P.; Blom, P.W.M. Effect of DMSO Solvent Treatments on the Performance of PEDOT:PSS Based Organic Electrochemical Transistors. *Adv. Electron. Mater.* 2019, 5, 1800804.
- ^v Migliaccio, L.; Aprano, S.; Iannuzzi, L.; Maglione, M.G.; Tassini, P.; Minarini, C.; Manini, P.; Pezzella, A. Eumelanin–PEDOT: PSS Complementing En Route to Mammalian-Pigment-Based Electrodes: Design and Fabrication of an ITO-Free Organic Light-Emitting Device. *Adv. Electron. Mater.* 2017, 3, 1600342.
- ^{vi} Charkoudian, L.K.; Franz, K.J. Fe(III)-Coordination Properties of Neuromelanin Components: 5,6-Dihydroxyindole and 5,6-Dihydroxyindole-2-carboxylic Acid. *Inorg. Chem.* 2006, 45, 3657–3664.
- ^{vii} Takano, T.; Masunaga, H.; Fujiwara, A.; Okuzaki, H.; Sasaki, T. PEDOT Nanocrystal in Highly Conductive PEDOT:PSS Polymer Films. *Macromolecules* 2012, 45, 3859–3865.
- ^{viii} Andrei, V.; Bethke, K.; Madzharova, F.; Beeg, S.; Knop-Gericke, A.; Kneipp, J.; Rademann, K. Size Dependence of Electrical Conductivity and Thermoelectric Enhancements in Spin-Coated PEDOT:PSS Single and Multiple Layers. *Adv. Electron. Mater.* 2017, 3, 1600473.
- ^{ix} Oscurato, S.L.; Formisano, F.; de Lisio, C.; d'Ischia, M.; Gesuele, F.; Maddalena, P.; Manini, P.; Migliaccio, L.; Pezzella, A. Spontaneous wrinkle emergence in nascent eumelanin thin films. *Soft Matter* 2019, 15, 9261–9270.
- ^x Gasiorowski, J.; Menon, R.; Hingerl, K.; Dachev, M.; Sariciftci, N.S. Surface morphology, optical properties and conductivity changes of poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) by using additives. *Thin Solid Film.* 2013, 536, 211–215.
- ^{xi} Kayser, L.V.; Lipomi, D.J. Stretchable Conductive Polymers and Composites Based on PEDOT and PEDOT:PSS. *Adv. Mater.* 2019, 31, 1806133.
- ^{xii} Gao, Q.; Wang, M.; Kang, X.; Zhu, C.; Ge, M. Continuous wet-spinning of flexible and water-stable conductive PEDOT: PSS/PVA composite fibers for wearable sensors. *Compos. Commun.* 2020, 17, 134–140.
- ^{xiii} Cao, S.; Tong, X.; Dai, K.; Xu, Q. A super-stretchable and tough functionalized boron nitride/PEDOT:PSS/poly(N-isopropylacrylamide) hydrogel with self-healing, adhesion, conductive and photothermal activity. *J. Mater. Chem. A* 2019, 7, 8204–8209.
- ^{xiv} Teng, C.; Lu, X.; Zhu, Y.; Wan, M.; Jiang, L. Polymer in situ embedding for highly flexible, stretchable and water stable PEDOT:PSS composite conductors. *RSC Adv.* 2013, 3, 7219–7223.
- ^{xv} Kim, J.; Patel, R.; Jung, B.J.; Kwak, J. Simultaneous improvement of performance and stability in PEDOT:PSS–sorbitol composite based flexible thermoelectric modules by novel design and fabrication process. *Macromol. Res.* 2018, 26, 61–65.
- ^{xvi} Kim, J.Y.; Jung, J.H.; Lee, D.E.; Joo, J. Enhancement of electrical conductivity of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(4-styrenesulfonate) by a change of solvents. *Synth. Met.* 2002, 126, 311–316.
- ^{xvii} Massonnet, N.; Carella, A.; de Geyer, A.; Faure-Vincent, J.; Simonato, J.P. Metallic behaviour of acid doped highly conductive polymers. *Chem. Sci.* 2015, 6, 412–417.

5 Abbreviazioni ed acronimi

TE:	Termo Elettrico
OLED:	Organic Light Emitting Diode
ITO	Indium Tin Oxide
AFM	Microscopia a Forza Atomica
CNT	Nano Tubi di Carbonio
PEDOT:	PSS: poli(3,4-etilenediossiofene) polistirene solfonato
DHI:	5,6-diidrossindolo
DHICA:	5,6-diidrossiindolo-2-acido carbossilico
MeDHI:	5,6 -diidrossi-1-metilindolo
DAI:	5,6-diacetossiindolo
DMI:	5,6-dimetossiindolo