



Rapporto di avanzamento dell'attività scientifica: sviluppo ed ottimizzazione di materiali termoelettrici e procedure di deposizione (LA 1.3)

F. Di Benedetto, G. Contento, B. Palazzo, D. Carbone, F. De Riccardis,
L. Capodieci, A. Cappello, D. Dimaio, M. Massaro, A. Rizzo,
A.G. Scalone e L. Tapfer

RAPPORTO DI AVANZAMENTO DELL'ATTIVITÀ SCIENTIFICA: SVILUPPO ED OTTIMIZZAZIONE DI MATERIALI TERMOELETTRICI E PROCEDURE DI DEPOSIZIONE (LA1.3)

F. Di Benedetto, G. Contento, B. Palazzo, D. Carbone, F. De Riccardis, L. Capodieci, A. Cappello D. Dimaio, M. Massaro, A. Rizzo, A.G. Scalone e L. Tapfer (ENEA)

Dicembre 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero della Transizione Ecologica - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - III annualità 2021

Obiettivo: *Sistema Elettrico*

Progetto: 1.3 Materiali di frontiera per usi energetici

Linea di attività: *LA1.3 Materiali termoelettrici - sviluppo ed ottimizzazione dei materiali termoelettrici*

Responsabile del Progetto: Daniele Mirabile Gattia, ENEA

Indice

SOMMARIO	3
1 INTRODUZIONE	4
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI	5
2.1 UP-GRADE IMPIANTO SPUTTERING PER IL CONTROLLO DEI CONTAMINANTI LOCALI	5
2.2 REALIZZAZIONE DI STRATI SINGOLI DI MATERIALE TERMOELETTRICO DI TIPO N TRAMITE PROCESSI PVD E CARATTERIZZAZIONE MORFOLOGICA STRUTTURALE E FUNZIONALE.....	9
2.3 REALIZZAZIONE DI NANOCOMPOSITI IBRIDI FUNZIONALI	16
3 CONCLUSIONI.....	27
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	28
5 ALLEGATI	30

Sommario

Come previsto nel PTR del progetto, sono stati ultimati i lavori relativi alla linea di attività LA 1.3 dedicati sviluppo ed ottimizzazione di materiali termoelettrici con bassa criticità di approvvigionamento, individuati nelle annualità precedenti, ottenuti tramite la messa a punto di processi di sintesi e deposizione.

Nella presente Relazione Tecnica si riportano i risultati ottenuti relativamente allo sviluppo dei processi di deposizione di film sottili di ossido di zinco drogato alluminio depositati tramite *magnetron sputtering* ottimizzati allo scopo da un lato di controllare purezza e livello di drogaggio e dall'altro di massimizzare le prestazioni funzionali. Per tale scopo durante la terza annualità è stata completata l'installazione del sistema di controllo dei contaminanti locali nell'impianto di deposizione a film sottile dei laboratori presso CR-Brindisi prevista nell'annualità precedente e rimandata a causa dell'emergenza sanitaria. In particolare, sono riportati i test di monitoraggio della composizione del gas residuo presenti in camera di deposizione effettuati in funzione del tempo di pompaggio, a dimostrazione dell'eliminazione di gran parte del vapore acqueo, che è elemento fondamentale per la realizzazione di film sottili ad elevato grado di purezza.

Infine, sono stati sperimentati vari approcci di realizzazione di nano compositi ibridi a base di polianilina addizionati con filler carboniosi e nano particelle metalliche.

1 Introduzione

Uno degli obiettivi delle attività di ricerca svolta all'interno dell'Accordo di Programma è promuovere lo sviluppo dei materiali termoelettrici e dei relativi metodi di fabbricazione (WP1), con il principale obiettivo di contribuire alla crescita di tecnologie innovative a basso costo e sostenibili, per il recupero di energia a vantaggio del sistema elettrico. Al fine di garantire un'applicazione su larga scala si ritiene necessario sviluppare materiali con bassa criticità di approvvigionamento tramite tecnologie di produzione rispondenti a criteri di sostenibilità ambientale-energetica ed elevato controllo di processo.

Il periodo di svolgimento delle attività di ricerca riportate è 1° gennaio 2021 - 31 dicembre 2021.

Nel periodo di riferimento l'attività condotta nel centro di Brindisi ha visto l'implementazione e messa a punto i processi di fabbricazione per la realizzazione di materiali sia di tipo inorganici, caratterizzati da una elevata uniformità e riproducibilità, che di tipo ibridi organico-inorganico, contraddistinti da buona lavorabilità e bassi costi di produzione, per applicazioni nell'intervallo delle basse temperature.

In riferimento allo sviluppo di materiali di tipo inorganico a film sottile, lo studio preliminare di fattibilità condotto nel primo anno del progetto aveva permesso di identificare una coppia di materiali potenzialmente interessanti. Il primo materiale individuato e sviluppato durante attività sperimentali LA1.2 è stato lo ioduro di rame nella sua fase zinco blenda (γ -CuI), selezionato come materiale di tipo p trasparente, il secondo materiale oggetto di studio delle attività del terzo anno (LA 1.3) è stato l'ossido di zinco drogato alluminio, selezionato come materiale di tipo n trasparente. La sperimentazione condotta e riportata nel presente rapporto è stata rivolta alla messa a punto ed ottimizzazione del processo di fabbricazione tramite tecniche di *sputtering* e caratterizzazione delle proprietà morfologiche, microstrutturali e funzionali dei materiali sviluppati per aumentare la comprensione dei fattori determinanti le prestazioni funzionali dei materiali funzionali realizzati.

Per quanto riguarda lo sviluppo di materiali organici di tipo ibrido, nano compositi a base di PANI addizionati con filler inorganici, l'attività sperimentale condotta si è incentrata sulla possibilità di aumentare l'efficienza termoelettrica attraverso l'aggiunta di una materiale ad alta conducibilità elettrica come i nanotubi di carbonio (CNT) ed è stata valutata l'alternativa più economica costituita dalla grafite dispersa. In particolare, i CNT a singola parete (SWCNT), a doppia parete (DWCNT) o multiparete (MWCNT), funzionalizzati o meno, vengono ampiamente utilizzati per migliorare la conducibilità elettrica e le proprietà meccaniche delle matrici polimeriche. Nel caso di una matrice in polimero coniugato, ci si aspetta che l'aggiunta di CNT crei una rete interconnessa ed aumenti la conducibilità elettrica, mantenendo pressoché costanti il coefficiente di Seebeck e la conducibilità termica, dal momento che la presenza di nanostrutture consente il blocco selettivo dei fononi ma non il trasporto di portatori di carica. In questa maniera, si intende avere un composito ad alta conducibilità elettrica ma con una bassa conducibilità termica, una buona lavorabilità ed altre proprietà correlate alla matrice polimerica come flessibilità meccanica, sintesi a basso costo e leggerezza.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

Le attività di ricerca previste della terza ed ultima annualità sono state condotte seguendo due linee principali. La prima è stata dedicata allo sviluppo ed ottimizzazione del materiale di ossido di zinco drogato alluminio con il primario obiettivo di realizzare campioni rappresentativi a film sottile controllando la purezza ed il livello di drogaggio del film depositato locali e massimizzando le prestazioni funzionali fino ad ottenere valori confrontabili con quelli dello stato dell'arte. Per tale scopo è stato effettuato un potenziamento dell'impianto di deposizione presente nei laboratori CR ENEA Brindisi tramite l'installazione del sistema di controllo dei contaminanti. La seconda linea di ricerca ha avuto l'obiettivo di sviluppare nanocompositi ibridi a base di polianilina.

2.1 Up-grade impianto sputtering per il controllo dei contaminanti locali

Per il raggiungimento del regime di altovuoto HV e soprattutto di ultra-altovuoto UHV, è necessario utilizzare alcuni accorgimenti, quali ad esempio l'impiego di materiali speciali ed effettuare il bake-out della camera da vuoto prima della deposizione, riscaldando l'esterno e l'interno fino ad almeno 100-150 °C. Questo permette di rimuovere tracce residue di acqua e altri gas adsorbite nelle superfici della camera durante la sua apertura per le operazioni di caricamento dei substrati.

Il vapore acqueo è la componente principale di gas residuo, soprattutto quando la camera viene aperta in aria e senza avere prima riscaldato le sue pareti. Gran parte del vapore viene rimosso velocemente dall'azione della pompa criogenica mentre il resto, intrappolato sulle pareti, viene espulso e catturato dopo il riscaldamento mentre il sistema di pompaggio è in funzione. L'utilizzo di pompe criogeniche con alta velocità di pompaggio permette di ridurre i tempi di pompaggio eliminando gran parte del vapore d'acqua presente, ottenendo di conseguenza film sottili ad elevato grado di purezza.

Per tale motivo è stato predisposto un potenziamento per il controllo dei contaminanti locali nell'impianto di deposizione film sottile Kenosistec Cluster in dotazione del laboratorio ENEA di Brindisi: è stato acquistato ed installato un sistema criogenico della Leybold Vacuum.



Figura1 Pompa cryogenica COOLVAC 3000 completa di controller

Questo sistema è composto da una pompa cryogenica COOLVAC 3000, completa di controller per gestione e la rigenerazione automatica e da un compressore per l'elio COOLPAK 2000 (**Figura 1**), munito di linee di collegamento e controllo del vuoto. Il compressore ha il compito di comprimere l'elio ad alta pressione che poi si espande nella testa della pompa. La pompa ha al suo interno due stadi: il primo è costituito da un *baffle*

e da un *thermal radiation shield* che vengono raffreddati alla temperatura <80 K dove condensano il vapor acqueo e gran parte degli idrocarburi; Il secondo stadio invece è costituito da una serie di criopannelli raffreddati alla temperatura <20 K che hanno la funzione di adsorbire H, He e Ne. La velocità di pompaggio specifica della pompa è di: H₂O = 10500 litri al secondo; N₂ = 3000 litri al secondo; Ar = 2500 litri al secondo; H₂ = 6000 litri al secondo.

La pompa criogenica Leybold Coolvac 3000 ha inoltre un sistema di rigenerazione automatico che permette di effettuare tale procedura riducendo perdite di tempo e migliorando l'efficienza e la durata della pompa nel tempo.

Data la necessità di monitorare costantemente le condizioni operative, si rende necessario l'utilizzo di un analizzatore di gas residuo come strumento per effettuare analisi dei gas:

- misura della pressione parziale, concentrazione, presenza di vapore H₂O e impurezze varie;
- valutazione di effetti di desorbimento che si verificano durante la fase di riscaldamento del sistema;
- rivelazione di perdite che potrebbero generarsi nella camera da vuoto.

Nella **Figura 2-3** sono riportati gli spettri TEST0 e TEST1 relativi alla composizione del gas residuo nella camera ottenuto con sola pompa turbo dopo 30 minuti e 5 ore di pompaggio e pressione in camera 5×10^{-6} e 1×10^{-6} mbar rispettivamente. Si notano, con intensità oltre la soglia di rumore, i picchi caratteristici dell'aria residua (14 (N), 16 (O), 28 (N₂), 32 (O₂), 40 (Ar), 44 (CO₂) amu) e del vapore acqueo (16 (O), 17 (OH), 18 (H₂O) amu): sono presenti picchi dovuti a "ionizzazione multipla" (es 20 per Ar++) e a frammentazione di molecole (ad esempio 13 CH, 26 per C₂H₂) (riportata nell'allegato Tabella di riferimento per frammentazione di ioni); alcuni picchi potrebbero provenire da solventi organici, grasso da vuoto, olio pompe. L'intensità di alcuni picchi è data dalla sovrapposizione del segnale proveniente da ioni di elementi diversi, ma aventi massa uguale non distinguibili a causa del potere di risoluzione di massa proprio dello spettrometro. La massa 20 potrebbe essere associata a HF la cui provenienza rimane incognita o Ne+ proveniente dalle impurezze del gas Argon o Ar++. Nello spettro del TEST0 la presenza dell'Ar+ induce a pensare che possa essere la sovrapposizione di Ne+ e Ar++. Nel TEST1 l'assenza del segnale dell'Ar+ 40 induce a considerare la presenza di Ne+ elemento più leggero pompato con meno efficienza dalla turbomolecolare.

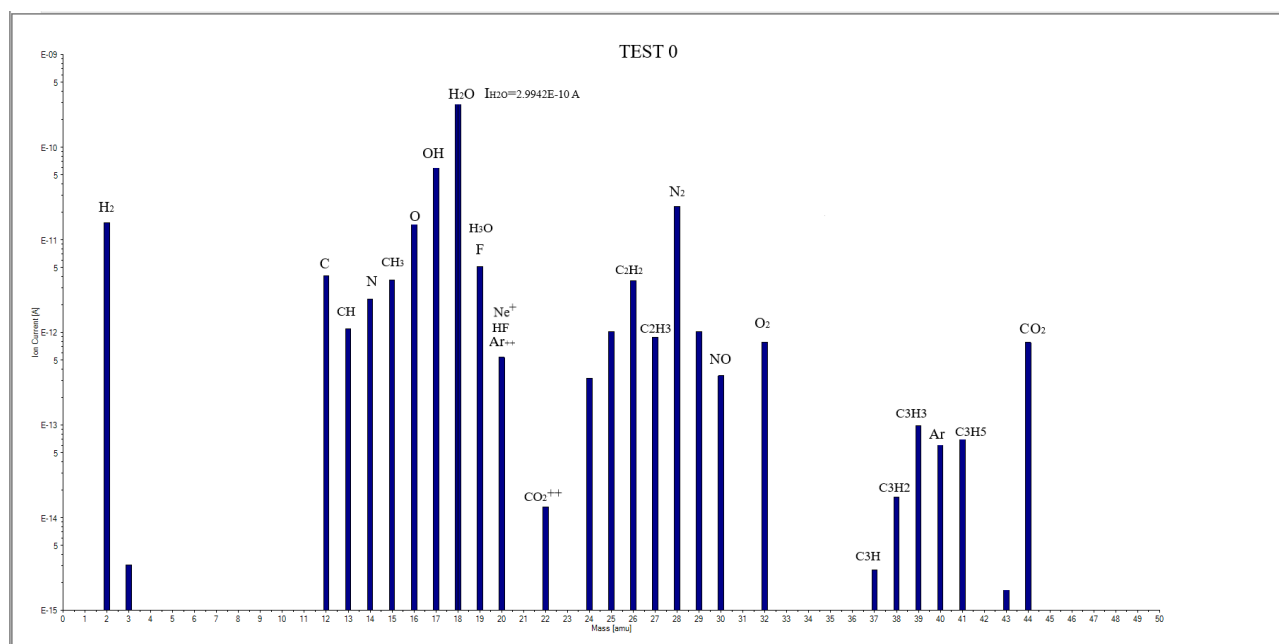


Figura 2-Spettro dei gas residui nelle condizioni del TEST0.

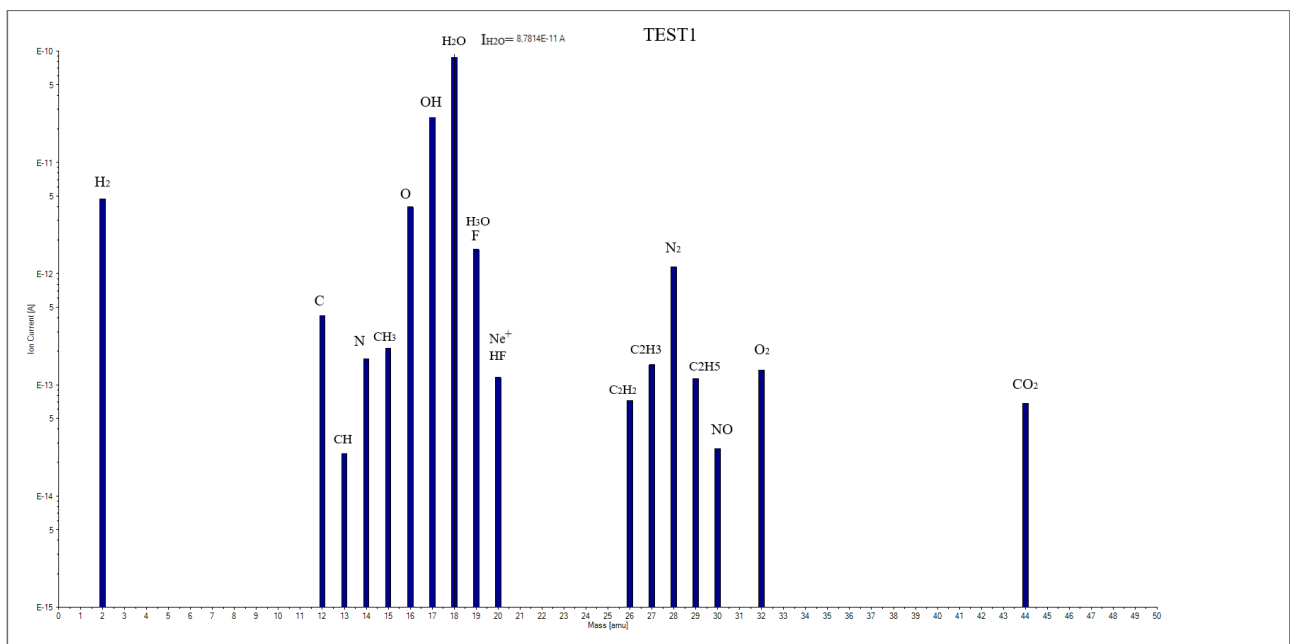


Figura 3-Spettro dei gas residui nelle condizioni del TEST1.

Nella [Figura 4-6](#) sono riportati gli spettri successivi (TEST2 -TEST3 -TEST4), i acquisiti dopo aver aperto la valvola di alto vuoto e aver messo in comunicazione con la camera la pompa criogenica. In particolare, i test effettuati sono stati acquisiti nelle seguenti condizioni:

- TEST2: dopo 5 ore di pompaggio con pompa criogenica e turbomolcolare con pressione in camera $4,8 \times 10^{-7}$ mbar;
- TEST3: dopo 20 ore di pompaggio con pompa criogenica e turbomolcolare, pressione in camera $3,8 \times 10^{-8}$ mbar;
- TEST4: dopo 40 ore di pompaggio con pompa criogenica e turbomolcolare e baking della camera di circa 20 ore, pressione in camera 4×10^{-8} mbar;

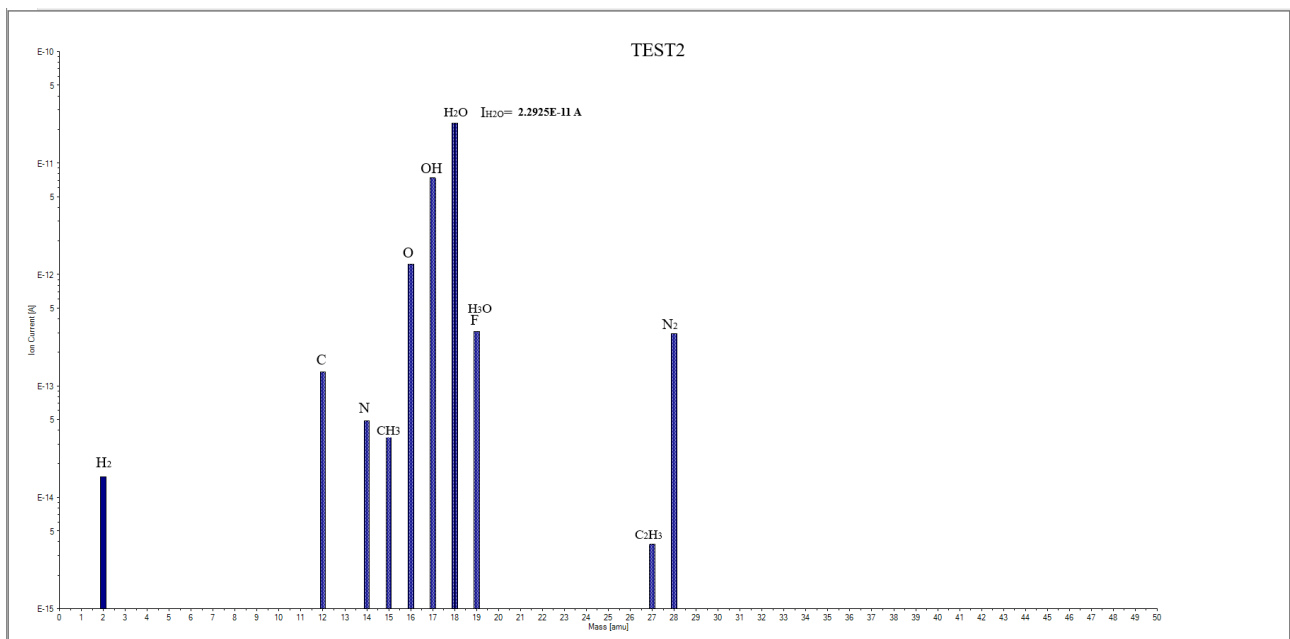


Figura 4-Spettro dei gas residui nelle condizioni del TEST2.

Nel TEST 2 si nota la diminuzione dell'intensità dei picchi presenti.

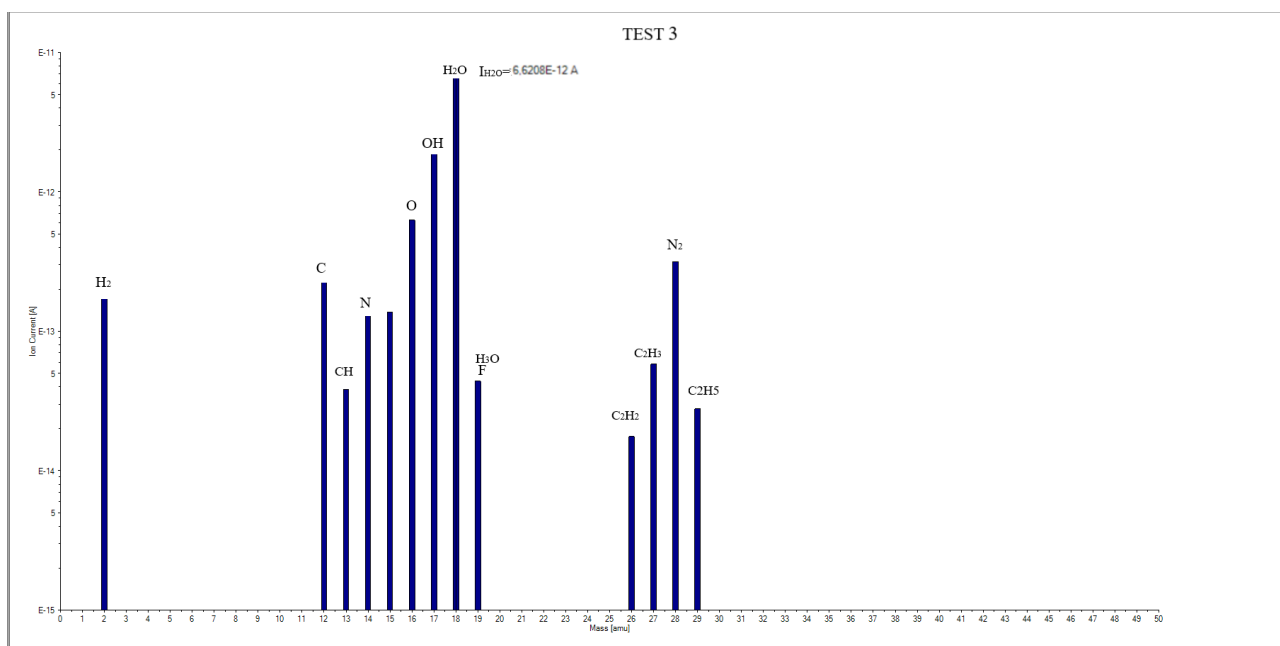


Figura 5-Spettro dei gas residui nelle condizioni del TEST3.

Nel TEST3 si nota la comparsa (rispetto al TEST2) di alcuni picchi di frammentazione di solventi o oli residui provenienti, probabilmente, dal degasaggio delle pareti della camera dovuto alla diminuzione della pressione totale in camera.

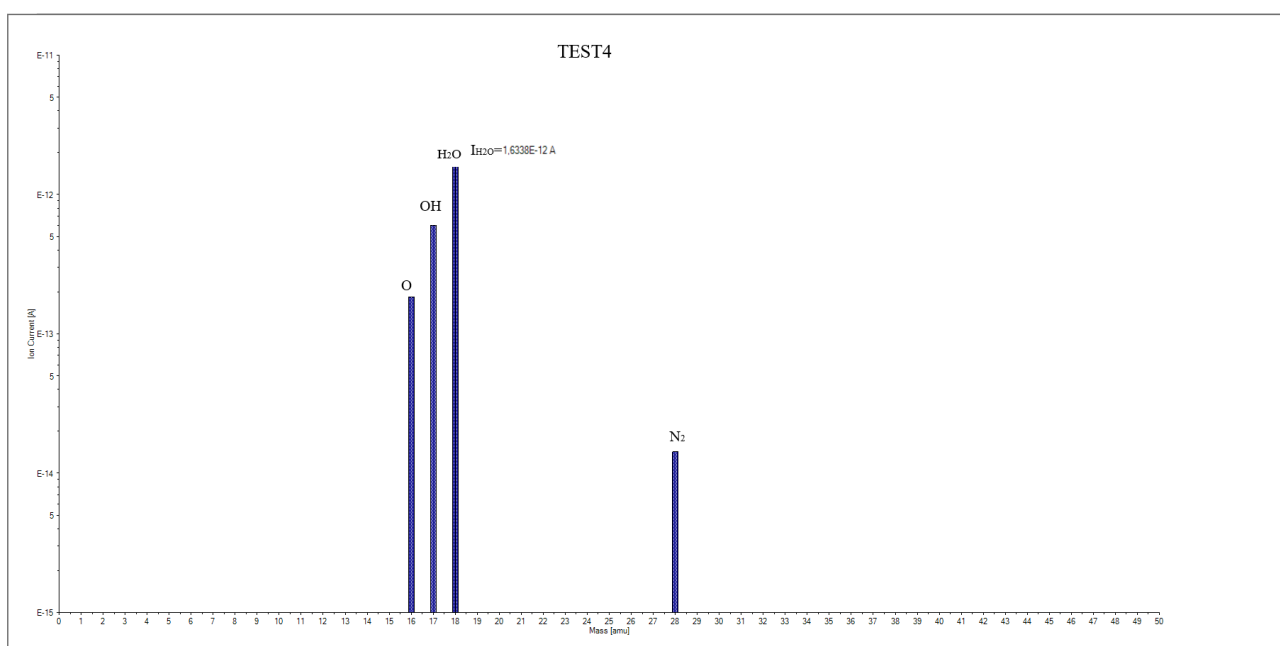


Figura 6-Spettro dei gas residui nelle condizioni del TEST4.

Nel TEST4 dopo baking di 20 ore permane solo qualche traccia di vapore H_2O e N_2
 In tutti gli spettri è riportata, come riferimento, l'intensità del picco $m=18$ dell'acqua espressa in Ampere: si deve notare la progressiva riduzione dell'intensità del segnale all'aumentare del tempo di pompaggio.

2.2 Realizzazione di strati singoli di materiale termoelettrico di tipo n tramite processi PVD e caratterizzazione morfologica strutturale e funzionale

Nel periodo di riferimento è stato sviluppato il processo di deposizione di film sottili di ossido di zinco drogato alluminio (AZO) tramite l'utilizzo dell'impianto di *magnetron sputtering* equipaggiato con due catodi confocali provvisti di target ad elevata purezza: ossido di zinco (ZnO 99.995% puro) in RF ed alluminio (Al 99.995% puro) in DC pulsato in atmosfera inerte di solo Argon (2.1 Pa). In particolare, sono stati realizzati campioni a film sottile variando le potenze sui due target e la temperatura di deposizione. In **Tabella I** viene riportato il dettaglio dei parametri di processo utilizzati.

Tabella I. Dettagli parametri di processo per la deposizione di film di ossido di zinco drogato alluminio

Nome Provino	Potenza target ZnO (W)	Potenza target Al (W)	Temperatura di deposizione (°C)	Spessori (nm)	Substrati
ZnO100_100C	100	0	100	300-400	Silicio
ZnO100_200C	100	0	200	330	Silicio
ZnO100_300C	100	0	300	310	Silicio
ZnO100_Al7	100	7	25	270	Silica, Silicio
ZnO100_Al7_300C	100	7	300	360	Silica, Silicio
ZnO120_Al7	120	7	25	340	Silica, Silicio
ZnO120_Al7_300C	120	7	300	350	Silica, Silicio
ZnO130_Al7	130	7	25	350	Silica, Silicio
ZnO130_Al7_300C	130	7	300	350	Silica, Silicio
ZnO100_Al10	100	10	25	450	Silica, silicio
ZnO100_Al15	100	15	25	370	Silica, Silicio
ZnO120_Al15	120	15	25	210	Silica, Silicio
ZnO100_Al20	100	20	25	410	Silica, Silicio

* Le analisi effettuate al profilometro a stilo hanno dimostrato una uniformità di spessore al di sotto del 5% in corrispondenza di un'area di deposizione $3 \times 3 \text{ cm}^2$.

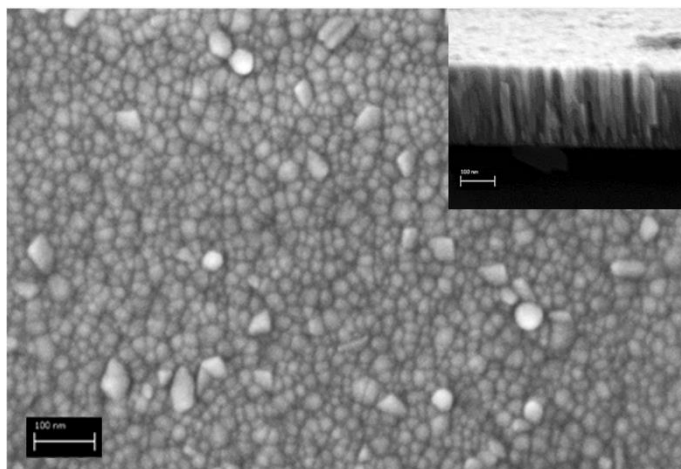


Figura 7. Morfologia di un film sottile di ossido di zinco drogato alluminio depositato su un substrato di Silicio (100) a temperatura di 25°C in corrispondenza di alte potenze applicate al target di alluminio.

La morfologia superficiale dei film sottili di ossido di zinco drogato alluminio è stata studiata mediante microscopia a scansione ad emissione di campo (SEM FEG). L'analisi condotta ha permesso di evidenziare la presenza di grani globulari, le cui dimensioni medie variano dai 30 nm ai 3 nm, uniformemente distribuiti su tutta l'area di deposizione e cresciuti in modalità colonnare. Tale tipologia di crescita è in accordo con quanto riscontrato in letteratura nel caso di film sottili ossido di zinco drogato alluminio. [1] A titolo di esempio si riporta la caratterizzazione effettuata su campione realizzati in corrispondenza di maggiori potenze applicate al target di alluminio (**Figura 7**).

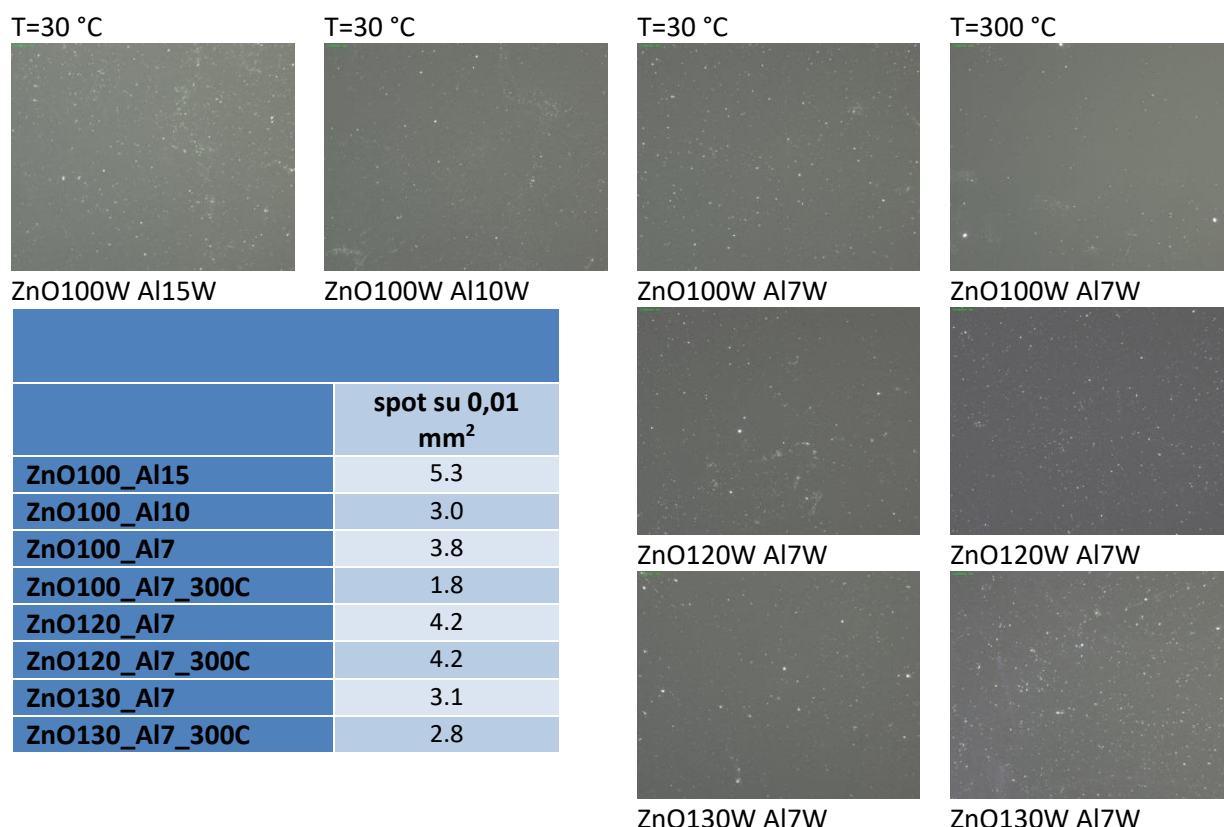


Figura 8. Micrografie ottiche a 40 X della superficie dei campioni di ossido di zinco drogato alluminio

Nella **Figura 8** sono riportate le micrografie ottiche delle superfici dei campioni al variare dei parametri di processo e la relativa elaborazione dati ottenuta con il software di elaborazione di immagini, andando ad aumentare il contrasto delle immagini per differenziare meglio i difetti (parte chiara) dalla superficie del materiale in esame (parte scura). Il software permette di selezionare una gamma cromatica, in questo caso è stata selezionata la gamma più scura, e di ricavare la percentuale di superficie occupata dalla nostra selezione rispetto alla superficie totale. Questo metodo è abbastanza indicativo perché la porzione di provino analizzata è piccola, dipende dall'ingrandimento e dalla porzione di provino analizzato. Per avere un risultato più omogeneo è stato effettuato il calcolo della densità di difetti su più zone dello stesso provino. I difetti appaiono con diametro minore di qualche decimo di micron, la superficie appare omogenea e priva di cricche e scollamenti confermando la buona adesione dei film sui substrati siano essi silica, vetro o silicio. I valori di densità degli spot sono stati raggruppati in tabella e dimostrano come la temperatura agevoli la crescita di film planari con meno difetti superficiali.

I campioni sono stati sottoposti ad analisi diffrattometrica a raggi X per l'identificazione e la determinazione qualitativa e quantitativa delle fasi cristallografiche presenti nei film sottili depositati su substrati di silicio. Le caratteristiche dei materiali da esaminare e la tipologia di analisi da effettuare hanno dettato la scelta della configurazione operativa e delle componenti ottiche da utilizzare sia sul fascio incidente che su quello

diffrazzato. In particolare, la configurazione in geometria asimmetrica per l'acquisizione di spettri ad angolo radente (*grazing incident x-ray diffraction* GIXRD) risulta essere particolarmente adatta all'identificazione delle fasi dei film sottili poiché permette di minimizzare il contributo associato al substrato sul quale è depositato il materiale di studio. L'analisi effettuata in configurazione simmetrica (θ - 2θ) assicura una precisa identificazione dei parametri reticolari e di stress calcolati a confronto con la scheda cristallografica di riferimento. Per entrambe le configurazioni si è scelto l'impiego del componente ottico specchio parabolico (*mirror*) sul fascio incidente poiché permette di operare con un fascio quasi parallelo ad alta intensità, migliorando il rapporto segnale rumore e garantendo che le posizioni dei picchi di diffrazione non siano affette dal disallineamento in altezza associato alla rugosità superficiale dei campioni in esame.

Figura 9 riporta il confronto tra i diffrattogrammi acquisiti in modalità radente in corrispondenza dei due valori estremi di potenza applicata al target di alluminio. I picchi registrati nell'intervallo 54° - 58° sono riflessioni non estinte associate ai piani cristallini (311) del Silicio cristallino e la loro presenza dimostra indirettamente come l'analisi strutturale coinvolga tutto lo spessore del film depositato.

Tutti i diffrattogrammi acquisiti in modalità radente (angolo di incidenza ω pari a 1.5°) sono caratterizzati da un fondo non strutturato e dalla esclusiva presenza di picchi di diffrazione compatibili con una fase cristallina associata all'ossido di zinco con struttura cristallina esagonale di tipo wurtzite (scheda ICDD 01-080-0074). L'assenza di fasi secondarie, quali in particolare Zn, Al, Al_2O_3 , $ZnAl_2O_4$, dimostra il ruolo dell'alluminio in qualità di drogante che non danneggia la struttura cristallina dell'ossido di zinco.

Il confronto delle intensità ha evidenziato una significativa diminuzione della tessitura e del segnale registrato in corrispondenza di alte potenze applicate al target di alluminio, il che è indicativo di una riduzione della cristallinità dei film depositati e pertanto ha indotto una focalizzazione dell'attività sperimentale principalmente sui materiali ottenuti in corrispondenza di 7Watt di potenza applicata al target di alluminio.

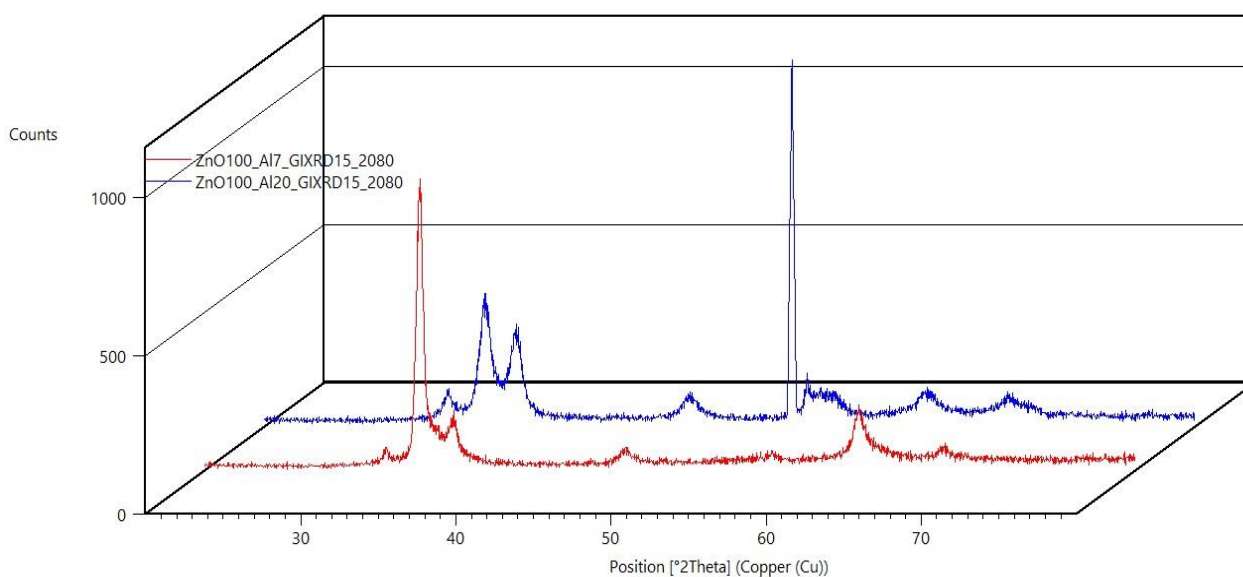


Figura 9. Spettri di diffrazione di film sottili di ZnO:Al preparati con potenza del target di ZnO fissata a 100W e potenza del target di Al pari a 6W (tratto rosso) e 20W (tratto blu).

Inoltre, dal confronto con la scheda cristallografica dell'ossido di zinco si nota un'intensità superiore del picco di Bragg registrato in corrispondenza dell'angolo 2θ intorno a 34° ed associato all'indice di Miller (002). Tale comportamento è indicativo di una crescita preferenziale lungo l'asse c perpendicolare al substrato. Inoltre, si osserva un leggero spostamento della posizione dei picchi rispetto alla scheda di riferimento.

Sfruttando la configurazione θ - 2θ è stato analizzato nel dettaglio il comportamento dei film sottili depositati con potenza fissa sul target di alluminio e potenza del target di ossido di zinco rispettivamente pari a 100W,

120W e 130W, valutando anche l'effetto della temperatura (**Figura 10**). Gli spettri registrati hanno dimostrato come l'aumento di potenza applicata al target di ossido di zinco comporti l'insorgenza di una gobba ad angoli maggiori rispetto al picco dominante. Tale comportamento è indicativo della presenza di una componente nanometrica aggiuntiva e costituita da una fase di ossido di zinco non drogata o stressata dall'introduzione di alluminio. È interessante notare infine come il miglioramento della cristallinità atteso dall'aumento della temperatura di deposizione 300°C e riscontrato nel caso dell'ossido di zinco risulti essere significativo solo nel caso della presenza di una unica fase più o meno stressata, ossia in corrispondenza di una potenza di alluminio 7W e ossido di zinco 100W.

I dati di diffrazione sono stati utilizzati per un calcolo preciso dei parametri strutturali quali posizione del picco (002), distanza reticolare, dimensione dei domini cristallini, parametri reticolare lungo l'asse c, strain lungo l'asse c del picco (002) e stress residuo del film depositato.

I parametri reticolari per la struttura esagonale wurtzite e la valutazione dello stress residuo viene effettuata ed utilizzando il modello di strain biassiale si possono ricavare dall'equazione1:

(1)

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \times \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2},$$

(2)

$$\sigma \text{ (GPa)} = \frac{[2(c_{13})^2 - c_{33}(c_{11} + c_{12})]}{2c_{13}} \times \frac{C_{film} - C_{REF}}{C_{REF}},$$

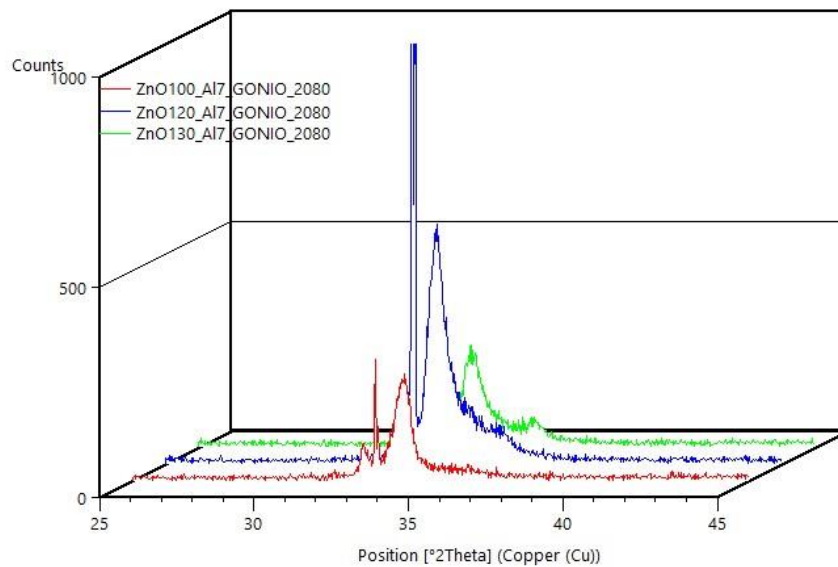
dove c_{ij} rappresentano le costanti elastiche che per il materiale ossido di zinco sono pari a $c_{11}=208.8$, $c_{33}=213.8$, $c_{12}=119.7$ e $c_{13}=104.2$ GPa [2] e C_{film} il parametro reticolare lungo asse C del film depositato e del riferimento indicato dalla scheda cristallografica. I risultati sono raggruppati in **Tabella II**.

Tabella II. Parametri strutturali dei film di ossido di zinco drogato alluminio

Nome Provino	2θ osservato (°)	Distanza reticolare (Å)	Dominio cristallino* (Å)	Parametro reticolare C (Å)	Strain reticolare (%) × 10 ⁻²	Stress (GPa)
ZnO100_100°C	33.83	2.64714	60.53	5,2943	1.15	-3.53
ZnO100_200°C	33.74	2.65412	61.29	5,3082	1.79	-4.16
ZnO100_300°C	34.02	2.63298	67.45	5,2660	0.98	-2.27
ZnO_REF	34.40	2.60490	--	5.2151	--	--
ZnO100_Al10	33.92	2.64040	120.09	5.2808	1.26	-2.93
ZnO100_Al15	33.89	2.64323	141.97	5.28646	1.37	-3.19
ZnO120_Al15	33.78	2.65096	165.40	5.3019	1.66	-3.88
ZnO100_Al20	34.21	2.61861	71.94	5.2372	0.42	-0.99
ZnO100_Al7	33.71	2.65681	113.47	5.3136	1.89	-4.40
ZnO120_Al7	33.73	2.65512	160.49	5.3102	1.82	-4.25
ZnO130_Al7	33.84	2.64691	126.44	5.2938	1.51	-3.51
ZnO100_Al7_300C	33.93	2.63982	149.76	5.2796	1.24	-2.88
ZnO120_Al7_300C	33.61	2.66399	127.63	5.3280	2.16	-5.04
ZnO130_Al7_300C	33.80	2.64979	83.89	5.2996	1.62	-3.77

*La valutazione è stata effettuata utilizzando la formula di Debye-Scherrer ($D = 0.9\lambda / \beta \cos\theta$, dove λ è 1.5406Å, β è FWHM del picco (002) e θ è l'angolo di Bragg).

A)



B)

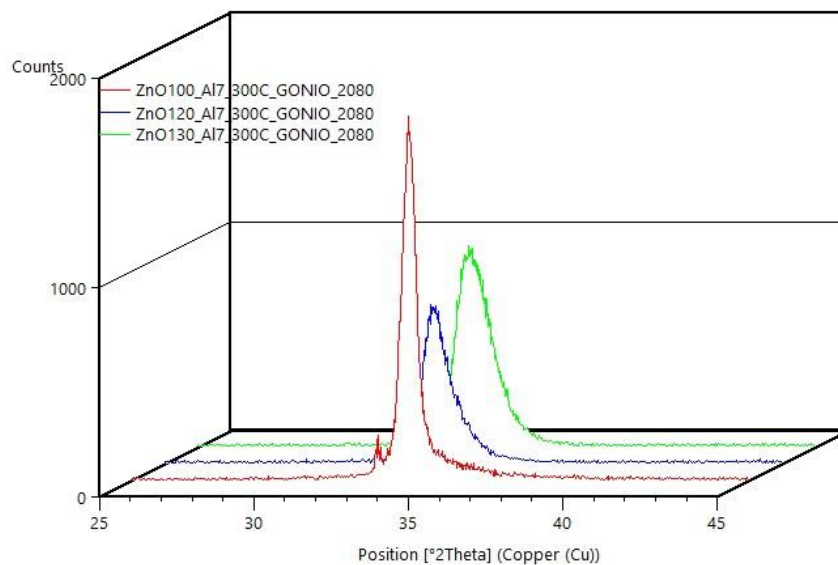


Figura 10. Spettri di diffrazione di film sottili di ZnO:Al ottenuti con potenza fissa del target di alluminio (7W) e del target di ossido di zinco pari a 100W (tratto rosso), 120 W (tratto blu) e 130W (tratto verde).

In **Tabella III** sono riassunti i risultati delle misure di caratterizzazione termoelettrica effettuate con l'ausilio del sistema HCS1 con tecnica Van der Pauw su substrati quadrati e contatti in argento ai quattro angoli. I campioni, depositati su vetro, sono stati caratterizzati alla temperatura di 25°C misurandone conducibilità elettrica, coefficiente di Hall e coefficiente di Seebeck.

Il tipo di misura di resistività elettrica effettuata consente, come noto, di misurare la differenza di tensione fra due contatti lungo un lato del quadrato di misura quando una corrente viene iniettata dalla coppia di contatti sul lato parallelo. Tale misura viene effettuata poi scambiando i ruoli – invertendo la misura di

corrente e tensione - delle coppie di contatti opposte, dapprima lungo una direzione parallela ad una coppia di lati e poi lungo quella ortogonale parallela agli altri due. Il rapporto fra le tensioni e le correnti così misurate e mediate, consente la determinazione di due resistenze nominali, R_x ed R_y poi usate per il calcolo della resistività.

Nel caso di un campione quadrato con contatti ai quattro angoli, come nel nostro caso, il rapporto fra le due resistenze nominali è in grado di evidenziare la presenza di anisotropie di varia origine nella conducibilità del campione.

In particolare, nel caso del campione denominato ZnO130_Al7_300C, depositato cioè con potenza di *sputtering* di 130 W sul target di ZnO, e di 7 W su quello di Al, alla temperatura di deposizione di 300 °C, tale rapporto risultava essere marcatamente diverso da uno, ad indicare un comportamento anisotropo dovuto molto probabilmente ad uno spessore disomogeneo del materiale sulla superficie di deposizione.

In questo caso, quindi il dato determinato della conducibilità elettrica potrebbe essere affetto da errore, e naturalmente ciò potrebbe aver inficiato anche la misura del coefficiente di Seebeck. Quest'ultimo campione pertanto non verrà considerato.

Dalle altre misure è possibile trarre alcune conclusioni generali sulla conducibilità elettrica, sebbene i dati non si prestino ad una immediata interpretazione ed ulteriori approfondimenti e riscontri sperimentali di altra natura sono necessari.

In particolare, confrontando i film sottili depositati con potenza fissa sul target di alluminio (7 W) è interessante notare l'effetto in termini di conducibilità elettrica a seguito dell'aumento della potenza sul target di ZnO e della temperatura di deposizione. Infatti, i provini ZnO100_Al7 e ZnO130_Al7 seppur caratterizzati dalla presenza di domini cristallini paragonabili (vedi [Tabella II](#)) in termini di dimensioni registrano un dimezzamento della conducibilità elettrica che può essere imputato alla presenza della componente aggiuntiva di ossido di zinco non drogato. Analogamente il confronto tra i provini ottenuti nelle stesse condizioni di potenza ma temperature di deposizioni differenti (ZnO100_Al7 e ZnO100_Al7_300C), caratterizzati da un aumento significativo della dimensione dei domini cristallini, conferma l'effetto positivo di una migliorata cristallinità permettendo di registrare la conducibilità record sul campione depositato.

Rimane invece contraddittorio l'effetto sulle prestazioni termoelettriche in funzione dell'aumento della potenza di alluminio.

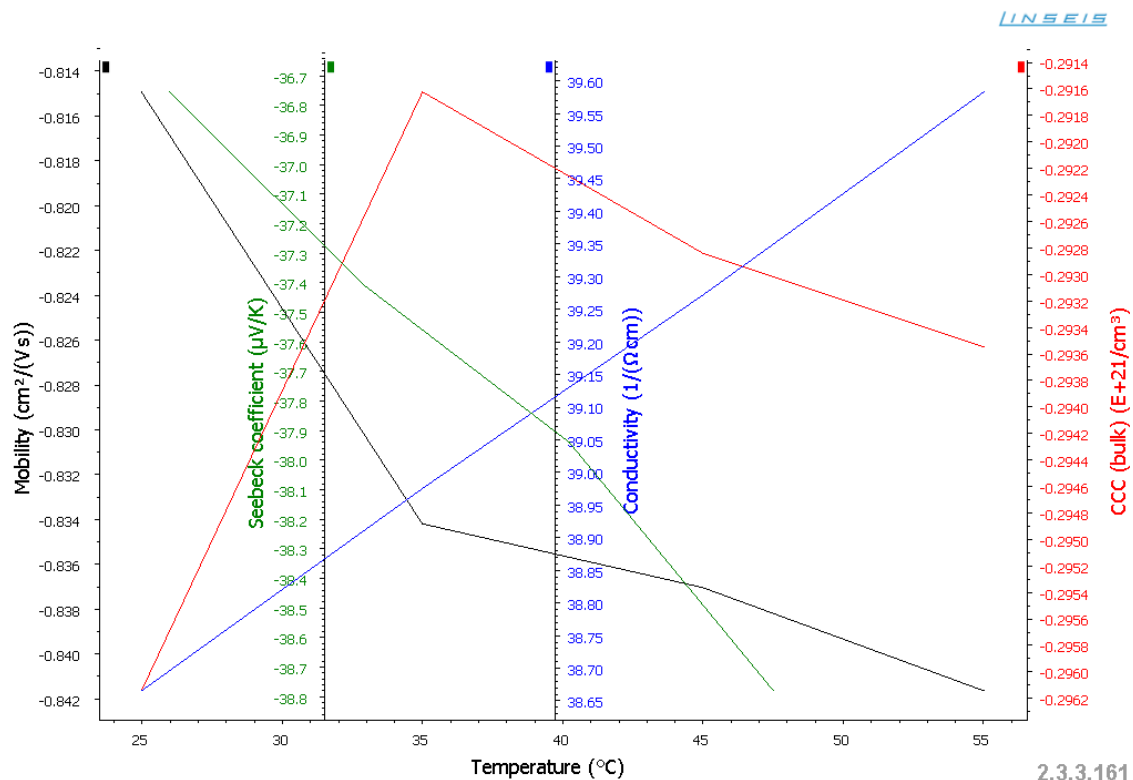
Parimenti, la deposizione realizzata alla temperatura di 300°C sembra considerevolmente migliorare la mobilità dei portatori probabilmente quale conseguenza della diminuzione della difettosità e dei centri di scattering dei portatori di carica.

La combinazione dei fattori suddetti ha portato al massimo PF ottenuto di 40.4 $\mu\text{W}/\text{mK}^2$, ottenuto con temperatura di deposizione massima e rapporto delle potenze di *sputtering* favorevole al drogaggio del materiale. Tale valore risulta essere superiore a quanto ottenuto in letteratura con tecniche da laboratorio non scalabili a livello industriale.

Tabella III. Confronto prestazioni termoelettriche

	Mobilità (cm^2/Vs)	Concentrazione portatori $\times 10^{20}$ ($1/\text{cm}^3$)	Conducibilità elettrica (S/cm)	Coefficiente di Seebeck ($\mu\text{V}/\text{K}$)	PF $10^{-6} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$
AZO [REF 1]	0.134×10^{-3}	5	99/116	-20/-44	4/20
ZnO100_Al7	-0.864	-2.97	41.13	-36.7	5.5
ZnO120_Al7	-1.693	-0.85	22.99	-43.9	4.4
ZnO130_Al7	-0.969	-1.73	26.88	-36.5	3.6
ZnO100_Al10	-3.792	-0.59	36.06	-32.0	3.7
ZnO100_Al20	-1.686	-1.92	51.96	-32.8	5.6
ZnO100_Al7_300C	-7.504	-6.57	791.3	-22.6	40.4
ZnO130_Al7_300C	-3.268	-0.17	8.19	-66.4	3.6

A)



B)

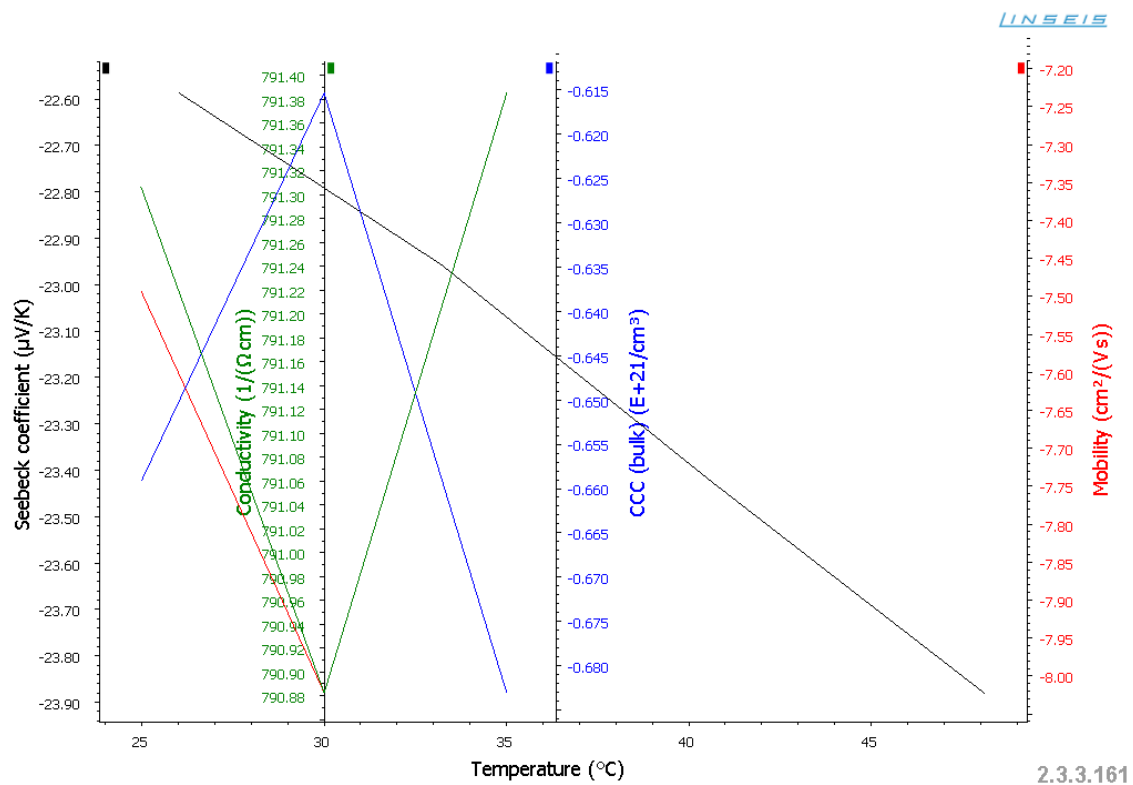


Figura 11. Mobilità, Coefficiente di Seebeck, conducibilità elettrica, concentrazione portatori di carica di un film di ossido zinco drogato alluminio depositato a temperatura paria 25 °C (A) e 300°C (B).

2.3 Realizzazione di nanocompositi ibridi funzionali

I principali metodi per preparare la PANI ed i suoi nanocompositi a partire dal monomero sono l'ossidazione chimica e l'elettropolimerizzazione. Nella polimerizzazione per ossidazione chimica, la PANI viene sintetizzata in ambiente acquoso utilizzando un acido e un ossidante [cfr. ad es. 3]. Dopo la polimerizzazione si ottiene come precipitato polvere PANI sotto forma di emeraldina base (EB). La PANI per sintesi elettrochimica (ELD) si ottiene attraverso cicli voltammetrici, o potenziodinamici, o galvanostatici; in ogni caso il polimero (o il suo nanocomposito) si deposita sulla superficie di un elettrodo, analogamente all'elettrodeposizione dei metalli. Sono stati proposti vari meccanismi per spiegare la formazione della catena polimerica della PANI sugli elettrodi, ma il più diffuso consiste in un meccanismo di accoppiamento ossidativo [4]. Il metodo di preparazione elettrochimica comporta numerosi vantaggi rispetto al metodo chimico: (i) l'andamento della reazione avviene a temperatura ambiente e con velocità molto più controllate; (ii) il potenziale dell'elettrodo al quale vengono ossidati il monomero e gli oligomeri successivamente generati è sufficientemente alto da indurre il drogaggio del polimero; (iii) lo spessore del deposito può essere più o meno approssimativamente controllato da pochi nanometri a più di 0,1 mm variando le condizioni sperimentali; (iv) è un metodo economico e semplice che comporta l'uso di un numero limitato di sostanze chimiche.

Anche la preparazione dei nanocompositi a base di PANI per via elettrochimica è relativamente semplice, in quanto è sufficiente aggiungere alla soluzione monomerica la fase secondaria selezionata, opportunamente funzionalizzata e dispersa, in maniera da evitare aggregazioni non desiderate. In questo modo sono stati depositati strati sottili sia di PANI che di PANI con CNT, la cui preparazione era stata oggetto delle attività della precedente annualità.

Prima dell'introduzione nella matrice polimerica, i CNT sono stati purificati in una soluzione bollente di HNO_3 e HCl (3:1) per 1 ora per dissolvere eventuali catalizzatori. Tale trattamento ha dato luogo anche ad una funzionalizzazione che ha contribuito ad interazioni di vario tipo con gli anelli aromatici o i gruppi $-\text{NH}$ della PANI durante la fase di polimerizzazione. Dopo il lavaggio, i CNT sono stati dispersi in una soluzione di Triton X-100, un disperdente non-ionico. Per la polimerizzazione dell'anilina e la formazione di compositi mediante il processo ELD, è stata utilizzata una cella convenzionale a tre elettrodi in cui l'elettrodo di lavoro era un disco di carbon paper, il controelettrodo era in Pt e l'elettrodo di riferimento era un elettrodo Ag/AgCl (AMEL). Per la deposizione dei film è stato utilizzato un potenziostato PAR 273A (Princeton Applied Research, Oak Ridge, TN). Tutti gli esperimenti sono stati condotti a temperatura ambiente. Per depositare film PANI e PANI-CNT su substrati di carbon paper, è stata utilizzata una soluzione di anilina 0,5 M in HCl 1 M. In un tipico esperimento di elettropolimerizzazione, un'aliquota di soluzione contenente i CNT è stata aggiunta alla soluzione di anilina, variando da 0 a 0,3 % il rapporto volumetrico rispetto alla soluzione di anilina. L'elettropolimerizzazione di film a base di PANI è stata eseguita mediante voltammetria ciclica tra 0,0 V e +1,0 V rispetto a Ag/AgCl, a 50 mV/s. In questo modo sono stati ottenuti depositi di spessore controllato (circa 60 μm) sia di pura PANI che di PANI-CNT (di seguito indicati come ELD PANI e ELD PANI+CNT, rispettivamente).

La PANI ottenuta per elettropolimerizzazione ha una struttura porosa ed appare composta da nanofibrille (**Figura 12**). Quando i CNT sono presenti nella matrice polimerica, il diametro delle fibrille nei film nanocompositi sono simili a quelli della PANI pura, anche se appaiono più lunghe, ricordando così la forma del CNT. Questa morfologia sta ad indicare che la PANI ha ricoperto ogni CNT in uno strato sottile, anche in accordo a quanto riportato in letteratura. Infatti, studi recenti hanno dimostrato che la funzionalizzazione dei CNT mediante PANI avviene attraverso la formazione di complessi donore-accettore (**Figura 13**) già quando gli oligomeri arricchiti con i CNT si trovano in prossimità dell'elettrodo. La PANI è un discreto donore di elettroni, mentre i CNT agiscono come accettori di elettroni [5], pertanto interagiscono fortemente con la struttura coniugata della PANI, specialmente in corrispondenza dell'anello chinoide [6-7].

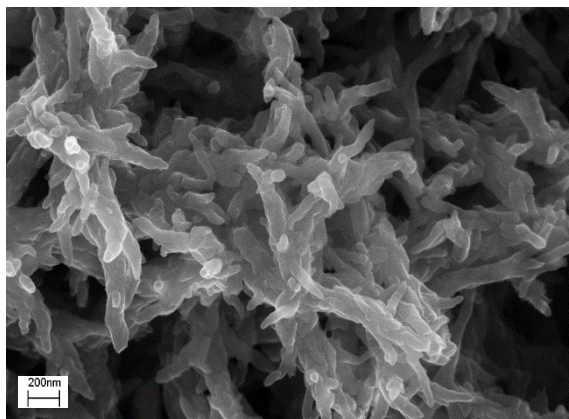


Figura 12: immagine SEM della PANI ottenuta per elettropolimerizzazione

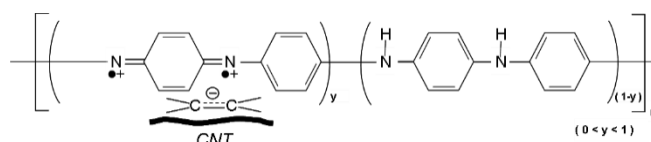


Figura 13: schema dell'interazione tra PANI e CNT durante l'elettropolimerizzazione

Un'altra tecnica utilizzata per ottenere dei depositi di spessore uniforme di PANI e PANI-CNT è stata la Deposizione Elettroforetica (EPD); è una delle tecniche di rivestimento tradizionale impiegato per ottenere rivestimenti ceramici, ma ha dimostrato di poter essere usata con successo anche per ottenere rivestimenti a base di polimeri e nanocompositi [8-10]. I principali vantaggi di questa tecnica sono l'elevata versatilità, poiché può essere utilizzata con diversi materiali e loro combinazioni, e l'economicità, poiché richiede attrezzature semplici ed economiche. Inoltre, può essere utilizzata sia su larga scala, anche per rivestire oggetti con una forma geometrica complessa, sia su piccola scala, per fabbricare micro e nanostrutture.

L'EPD è un processo che permette di ottenere un deposito mediante l'applicazione di un campo elettrico tra due elettrodi immersi in una sospensione in cui sono presenti particelle (di dimensione micrometrica o sub-micrometrica). Le particelle sospese nel mezzo liquido, possedendo una carica per effetto del doppio strato elettrico, si muovono verso l'elettrodo di carica opposta e qui si depositano formando un film più o meno spesso, a seconda delle condizioni di processo (concentrazione di particelle in soluzione, campo elettrico applicato, tempo di applicazione). Il substrato su cui si vuole ottenere il deposito funge da elettrodo. Naturalmente, i parametri di processo, e tra questi principalmente la formulazione della sospensione elettroforetica, devono essere opportunamente selezionati in base al materiale da depositare ed alle caratteristiche richieste.

Per la deposizione elettroforetica del composito PANI-CNT, è stata utilizzata una soluzione ben dispersa contenente PANI e CNT. In primo luogo, 0,2 mg/ml di PANI (in forma di EB) sono stati miscelati con 0,4 mg/ml di acido dodecilbenzensolfonico (DBSA) e disciolti in una soluzione di cloroformio: m-cresolo. Per azione del DBSA la PANI EB subisce un primo drogaggio passando nella forma di emeraldina sale (ES) e per effetto dell'm-cresolo subisce il drogaggio secondario, che ne aumenta la conducibilità da 10^{-1} a 10^2 S/cm [11].

Alla soluzione di PANI sono state aggiunte varie aliquote della sospensione di Triton-X contenente i CNT, in modo che il contenuto di CNT fosse variato tra 0 e 0,3 %v/v. I depositi ottenuti per EPD, sia di pura PANI che di PANI additivata con CNT, sono stati ottenuti applicando una tensione di 25 V per 5 minuti. La morfologia del deposito EPD a base di PANI-CNT (*Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.*) è molto diversa da quella dei corrispondenti rivestimenti ottenuti per ELD: la matrice polimerica non presenta le fibrille osservate

sui campioni elettropolimerizzati, ma è piuttosto uniforme, anche se sono presenti delle porosità dell'ordine del micron, ed i CNT sono ben distinguibili all'interno della matrice.

Sui depositi di PANI e PANI-CNT è stata effettuata una caratterizzazione elettrochimica mediante voltammetria ciclica in H_2SO_4 0,5 M, in presenza di gas Argon, facendo variare il potenziale tra 0.2 e 0.8 V (vs Ag/AgCl). La *Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.* mostra i voltammogrammi acquisiti sulla PANI sulla PANI-CNT con 0,3% v/v di CNT depositata sia per ELD che EPD.

Da queste caratterizzazioni si evince che la conducibilità elettrica dei depositi ottenuti per ELD è maggiore di quelli ottenuti per EPD, in quanto le correnti registrate sono maggiori nel primo caso; inoltre, per entrambe le tecniche, l'aggiunta dei CNT incrementa la corrente, indicando così che anche la conducibilità elettrica è aumentata. Va precisato che questo tipo di caratterizzazione è fatta in presenza di un elettrolita e che la corrente misurata è quella che attraversa l'interfaccia con il film depositato.

Le misure necessarie alla determinazione delle proprietà termoelettriche secondo i metodi classici necessitano di un supporto non conduttore; tale supporto però non è idoneo alla preparazione del polimero e del suo composito per via elettrochimica o per deposizione elettroforetica. Un modo per superare questo inconveniente potrebbe essere quello di depositare un sottile strato di un materiale conduttore, ad esempio Au o Pt, sul supporto non conduttore idoneo alle caratterizzazioni termoelettriche, ma è necessario comprendere quale effetto si avrebbe sulle misure relativamente al polimero e, nel caso, come si potrebbe eliminare questo effetto. In ogni caso per avere un'indicazione della validità dell'uso della PANI come materiale termoelettrico e soprattutto del suo composito formato con i CNT, è stata fatta una approfondita ricerca e valutazione di quanto si trova in letteratura.

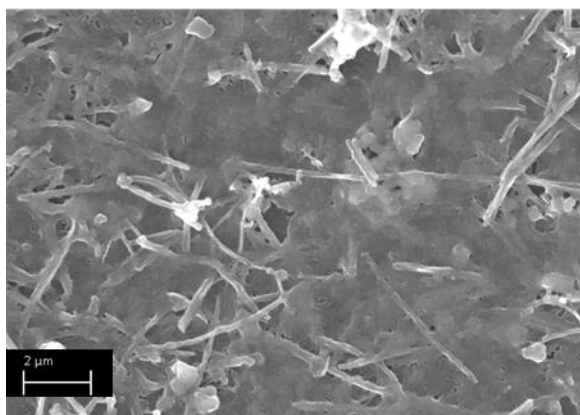


Figura14: immagine SEM del nanocomposito PANI-CNT ottenuto per deposizione elettroforetica

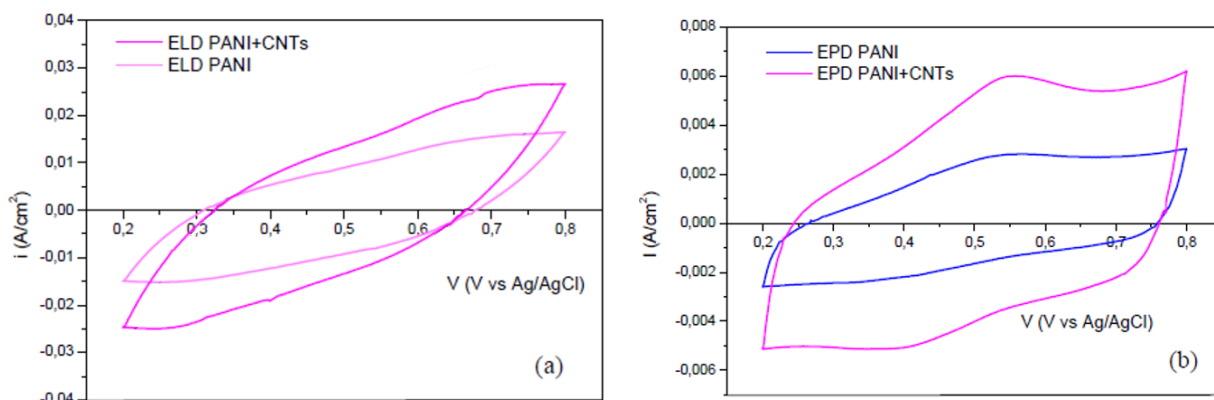


Figura 12: Voltammogrammi acquisiti in H_2SO_4 sui depositi di PANI e PANI-CNT ottenuti per ELD e EPD.

A questo riguardo solo un articolo riporta le caratteristiche termoelettriche misurate sulla pura PANI ottenuta attraverso elettropolimerizzazione, usando la modalità pulsata ed utilizzando differenti acidi nella soluzione di sintesi (H_3PO_4 , HClO_4 e H_2SO_4) e vari parametri di deposizione, vale a dire potenziale di impulso anodico, potenziale di impulso catodico e relativi tempi di applicazione [12]. La struttura della PANI così ottenuta varia a seconda dell'acido e dei parametri utilizzati; i valori migliori dal punto di vista delle proprietà termoelettriche sono state ottenute per l'elettropolimerizzazione in H_2SO_4 : coefficiente di Seebeck=22.4 $\mu\text{V/K}$, resistività elettrica= $7.4 \cdot 10^{-3} \Omega \text{ m}$, $\text{PF}= 68 \cdot 10^{-3} \mu\text{W m}^{-1}\text{K}^{-2}$. Utilizzando questa soluzione acida e variando i parametri di processo, i migliori risultati ottenuti sono i seguenti: $\text{PF}= 5.70 \cdot 10^{-1} \mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$, coefficiente di Seebeck= $30.2 \mu\text{VK}^{-1}$, resistività = $1.69 \cdot 10^{-3} \Omega \text{ m}$

Il nanocomposito PANI-CNT con migliorate proprietà termoelettriche è stato prevalentemente preparato attraverso sintesi chimica mediante polimerizzazione in presenza di CNT [13-16]. I valori delle caratteristiche termoelettriche relativi ai vari sistemi sono riportati nella tabella che segue.

Tabella IV. Confronto prestazioni termoelettriche

Materiale	Cond. elettrica (S cm^{-1})	Coeff. Seebeck ($\mu\text{V K}^{-1}$)	Cond. Termica ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	PF ($\mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$)	ZT	Ref.
SWCNT/PANI	125	40		0.2	0.004	[14]
3D-CNT/PANI	40.35	23	0.29		0.0022	[14]
CNT-PANI nanofibers	15	10		0.16	0.022	[15]
PANI coated CNT/PANI	28	21.6	0.4		0.001	[16]

In un interessante recente lavoro, un network 3D di CNT viene usato come supporto per polimerizzare la PANI ed ottenere in questo modo una rete in cui i CNT sono rivestiti di polianilina [17]. In questo caso si passa da un valore di ZT pari a $6.0 \cdot 10^{-4}$ per la rete di CNT ad un valore di $2.2 \cdot 10^{-3}$ per il composito PANI – CNT. Di seguito sono riportati i valori misurati su questa particolare materiale che strutturalmente è quello maggiormente simile al composito ELD PANI+CNT.

Tabella V. Confronto prestazioni termoelettriche

Materiale	Densità (g/cm^3)	Cond. elettrica (S cm^{-1})	Coeff. Seebeck ($\mu\text{V K}^{-1}$)	Cond. Termica ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	ZT
3D CNT network	0.011	1.23	18.2	0.02	$6.0 \cdot 10^{-4}$
PANI	1.27	9.11	1.0	0.38	$7.0 \cdot 10^{-7}$
PANI/3D CNT network composite	0.8	40.35	23.3	0.29	$2.2 \cdot 10^{-3}$

Da quanto esposto si può concludere che il composito realizzato utilizzando una matrice di PANI in cui sono dispersi CNT è un materiale potenzialmente idoneo alla preparazione di dispositivi TEG.

Al fine di effettuare caratterizzazioni termoelettriche, tutte le tipologie di ibridi a base di PANI sono state preparate utilizzando una matrice già polimerizzata che, dopo opportuno drogaggio, è stata addizionata con filler a base di CNT o Grafite.

Innanzitutto, con lo scopo di studiare l'effetto dell'utilizzo degli acidi sul drogaggio della PANI, si è proceduto ad una caratterizzazione ottica di soluzioni di PANI commerciale, disponibile nella forma polimerizzata di emeraldina base (EB, Mw 50000). Il polimero è stato solubilizzato in dimetilformammide (DMF, 0,015mg/ml) e sottoposto a protonazione mediante diversi acidi. In particolare, si sono utilizzati un acido inorganico (HCl, 37% wt), e due acidi organici (acido formico, HCCOOH) e acido dodecilbenzensolfonico (DBSA, 100% wt). Gli acidi sono stati diluiti in modo da modulare il grado di protonazione, così come riportato in **Tabella VI**, ad eccezione fatta per l'acido formico, utilizzato puro.

Tabella VI Formulazione delle soluzioni caratterizzate mediante UV-Vis

Acido	Concentrazione (wt%)	Vol. Aggiunto alla soluzione di PANI (0,015 mg/ml,3ml) (μl)							
HCl	0,01 %	5	10	45					
	0,1%	5							
	1%		10	45					
DBSA	1%	10	15	20	25	30	50		
Acido Formico	95%	5	40	100	140	200	260	400	500

Tale trattamento ha permesso di ottenere la PANI nella forma di emeraldina sale (ES).

La **Figura 16** mostra gli spettri UV-vis, registrati fra 300 ed 800 nm della PANI dissolta in DMF e degli analoghi PANI-HCl (**A, B**), PANI-DBSA (**C**), PANI-Acido Formico (**D**) nei diversi rapporti volumetrici.

Tipicamente, l'emeraldina base mostra una transizione $\pi-\pi^*$ con assorbimento a circa 320 nm e la transizione associata all'eccitone del chinone con assorbimento a circa 630 nm. [18] Dopo il doping con acidi, ed in funzione della forza e quantità di questi, la transizione dell'imminochinone scompare e compaiono due nuove assorbanze, dovute alla formazione di polaroni e bipolaroni, [19] rispettivamente a 920 e 440 nm. [19] in sostanza la protonazione produce la rimozione di elettroni dall'orbitale molecolare a più alta energia della banda di valenza o il loro trasferimento all'orbitale molecolare vuoto a più bassa energia della banda di trasmissione. Questo porta alla formazione di vettori di carica come polaroni e bipolaroni, a cui è dunque associato un aumento della conducibilità.

Dal confronto degli spettri UV-Vis, in cui è riportato anche quello della PANI EB (linea nera), si evince che tutti gli acidi usati producono una protonazione, ma che nel caso del DBSA le intensità dei picchi a 440 e 920 nm sono maggiori, anche se non in maniera molto evidente. Questa considerazione, insieme alla maggiore sicurezza nel maneggiamento, ha fatto ricadere la scelta sul DBSA.

Si sono preparate tre tipologie di ibridi, utilizzando filler a base di CNT, grafite dispersa ed infine nanoparticelle di Au.

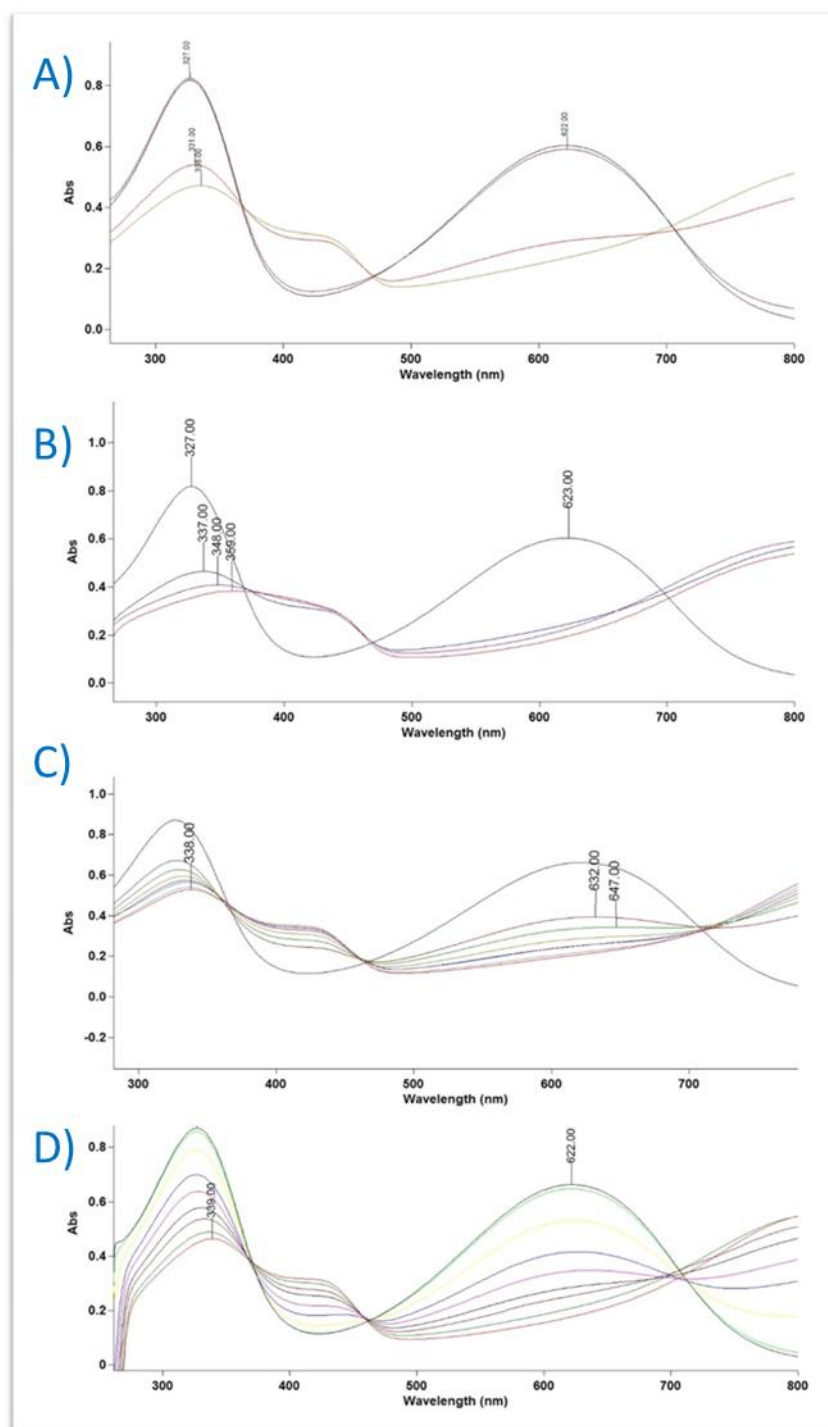


Figura 16. Effetto di differenti acidi in vari rapporti volumetrici sulle proprietà ottiche della PANI (traccia nera). Doping mediante HCl 0,1 wt % (A), HCl 1% wt (B), DBSA 1% wt (C), Acido formico 95% wt (D).

Ai fini della caratterizzazione elettrica, i materiali a base di PANI sono stati depositati per drop casting dopo la preparazione di una opportuna miscela a partire dalla polvere di PANI. Le miscele usate sono essenzialmente costituite da PANI-EB disciolta in DMF, DBSA in rapporto volumetrico di 1:1 o 1:2 con la PANI, ed una quantità variabile di CNT o grafite, dispersa in un cloroformio (CHCl_3) nel primo caso o isopropanolo (IPA) nel secondo. Le soluzioni sono state depositate su substrati di Poliestere o cellulosa e lasciate asciugare a temperatura ambiente. I particolari delle preparative sono riportati in [Tabella VII](#).

Tabella VII Formulazione delle soluzioni preparate ai fini della formazione dei film ibridi

Nome	Concentrazione PANI in DMF (mg/ml)	Volume soluzione di filler (μl)	Co-solvente	Filler/substrato
PANI_tq	100 mg/ml	0	CH ₂ Cl ₂	--/PET
PANI_1	100 mg/ml	50	CH ₂ Cl ₂	CNT/PET
PANI_2	100 mg/ml	100	CH ₂ Cl ₂	CNT/PET
PANI_3	100 mg/ml	200	CH ₂ Cl ₂	CNT/PET
PANI_tq	100 mg/ml	0	CH ₂ Cl ₂	--/Carta
PANI_1	100 mg/ml	50	CH ₂ Cl ₂	CNT/Carta
PANI_2	100 mg/ml	100	CH ₂ Cl ₂	CNT/Carta
PANI_3	100 mg/ml	200	CH ₂ Cl ₂	CNT/Carta
PANI	30 mg/ml	0	IPA	--/PET
PANI_G1	30 mg/ml	400	IPA	Grafite/PET
PANI_G2	30 mg/ml	600	IPA	Grafite/PET

* Carta whatman 41

Infine, la terza tipologia di campioni è stata ottenuta depositando mediante aerografo una soluzione acquosa di nanoparticelle di oro (ottenute e descritte nell'annualità precedente), su un film di PANI-ES precedentemente preparato. Ad oggi l'integrazione di nanostrutture in dispositivi termoelettrici non è stata diffusamente investigata in quanto i dispositivi generalmente richiedono materiali su larga scala, ma l'interesse di questa indagine risiede nel fatto che, almeno potenzialmente, le proprietà della PANI sono influenzabili dalla presenza delle Np metalliche. [20] Il razionale di quest'ultima formulazione è derivato inoltre dall'osservazione di una possibile interazione intercorrente fra le Np metalliche ed il polimero, come testimoniato dallo spostamento della LSPR dell'Au a seguito dell'aggiunta di PANI (spettri UV-Vis) in [Figura 17](#).

Con riferimento alla [Tabella VII](#) riportiamo di seguito i risultati ottenuti dalle primissime caratterizzazioni elettriche e, ove possibile, termoelettriche, acquisiti sui composti ibridi a base di PANI.

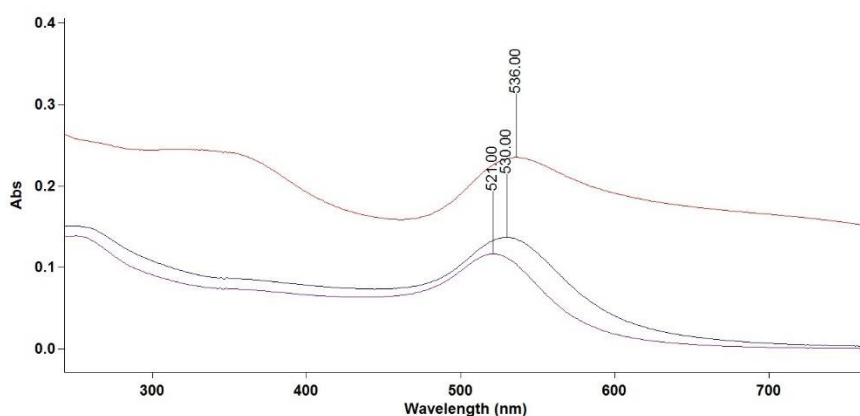


Figura 17. Effetto della presenza di PANI sulla LSPR di Np di oro.

I primi risultati interessanti hanno riguardato i composti PANI/CNT di seguito denominati PANI_TQ, PANI_1, PANI_2, PANI_3, depositati rispettivamente su PET e su carta. I materiali come si vede sono, oltre al PANI tal quale, in ordine di contenuto crescente di CNT.

In **Tabella VIII** si riassumono i risultati della caratterizzazione elettrica. Prima di commentarli brevemente ricordiamo alcune caratteristiche di base della tecnica di caratterizzazione elettrica del tipo Van der Pauw.

L'apparato HCS1, al contrario del sistema TFA non richiede l'uso di chip pre-strutturati per le misure ma semplicemente substrati quadrati, non conduttivi, di dimensioni contenute entro i 20 mm x 20 mm e 25 mm x 25 mm. Questo della geometria, oltre a quello del substrato, è un indubbio vantaggio della HCS1 che ha consentito di porre in evidenza una importante caratteristica dei campioni misurati.

Con riferimento alla **Figura 18** ricordiamo che nella tecnica Van der Pauw si misura la tensione fra due contatti adiacenti da un lato del quadrato quando si inietta una corrente dalla coppia opposta, ad esempio AB e DC, rispettivamente. In particolare, allo scopo di testare la simmetria del campione rispetto ai due assi ortogonali passanti per il centro dello stesso, si effettuano quattro misure, invertendo il verso di iniezione della corrente e scambiando i ruoli delle coppie. In tal modo, dalla media dei quattro valori ottenuti si ricava il valore della resistenza nominale R_x , come rapporto delle differenze di tensione e corrente su lati opposti e paralleli. In maniera del tutto analoga si effettua la valutazione di R_y . Questi due valori di resistenza nominale vengono infine usati per la risoluzione della equazione di Van der Pauw che consente infine di ottenere la sheet-resistance del campione [21]. In **Figura 19** sono riportati i porta-campioni utilizzati per le caratterizzazioni funzionali.

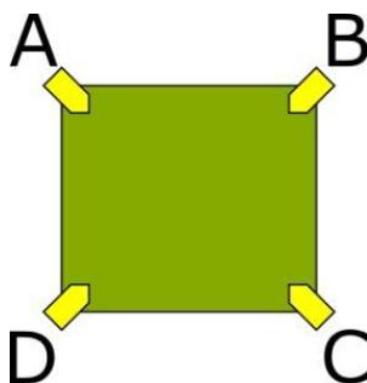


Figura 18. Tipica configurazione di base delle misure Van der Pauw

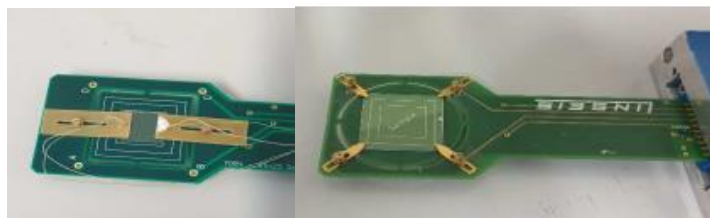


Figura 19. Porta-campioni e campioni fissati per il caso del sistema HCS1. A sinistra per la misura del coefficiente di Seebeck, a destra per la misura di resistività e per il coefficiente di Hall.

Tabella VIII Resistività ibridi a base PANI-CNT

Nome	Substrato	Sheet resistance $\times 10^4$ (Ohm/square)
PANI_tq	PET	1.928
PANI_1	PET	2.238
PANI_2	PET	1.400
PANI_3	PET	1.482
PANI_tq carta	Carta*	6.455
PANI_1 carta	Carta*	1.716
PANI_2 carta	Carta*	1.521
PANI_3 carta	Carta*	3.519

* Carta whatman 41

Nella **Tabella VIII** sono riassunti i risultati delle misure di sheet resistance alla temperatura di 25°C per il caso dei campioni misurati a contenuto crescente di CNT su PET e su carta. Per le misure sono stati usati contatti in argento. Da notare che i valori della sheet resistance tendenzialmente diminuiscono all'aumentare del contenuto di CNT.

Successivamente all'aggiornamento effettuato sul sistema HCS1 con l'acquisizione del porta-campioni per misure del coefficiente di Seebeck, sono stati analizzati i campioni PANI e PANI/grafite ottenuti per drop casting su substrati di PET, usando le miscele come da formulazione in **Tabella VII**.

In **Figura 20** si riporta la caratterizzazione elettrica completa (coefficiente di Hall e resistività) per il campione PANI tal quale, mentre nelle **Figure 21 e 22** si riportano le caratterizzazioni elettriche complete per i campioni PANI_G1 e PANI_G2 rispettivamente. Dai risultati ottenuti si può facilmente desumere il consistente aumento della conducibilità elettrica all'aumentare della concentrazione della grafite. In particolare, si verifica una variazione del tipo di portatore ed un aumento della concentrazione dei portatori stessi e della mobilità, nel passaggio dal campione tal quale ai campioni additivati con grafite. A determinare l'aumento di conducibilità con la concentrazione di grafite nel passaggio dal campione PANI_G1 a PANI_G2 (**Figure 21 e 22**) è principalmente l'aumento della concentrazione di portatori. Proprio a quest'ultimo aumento deve essere attribuita l'attesa diminuzione del coefficiente di Seebeck. Ciò nondimeno tale diminuzione non compensa l'aumento consistente della conducibilità sicché il Power Factor passa da 2.1×10^{-4} a 2.9×10^{-4} W/Km².

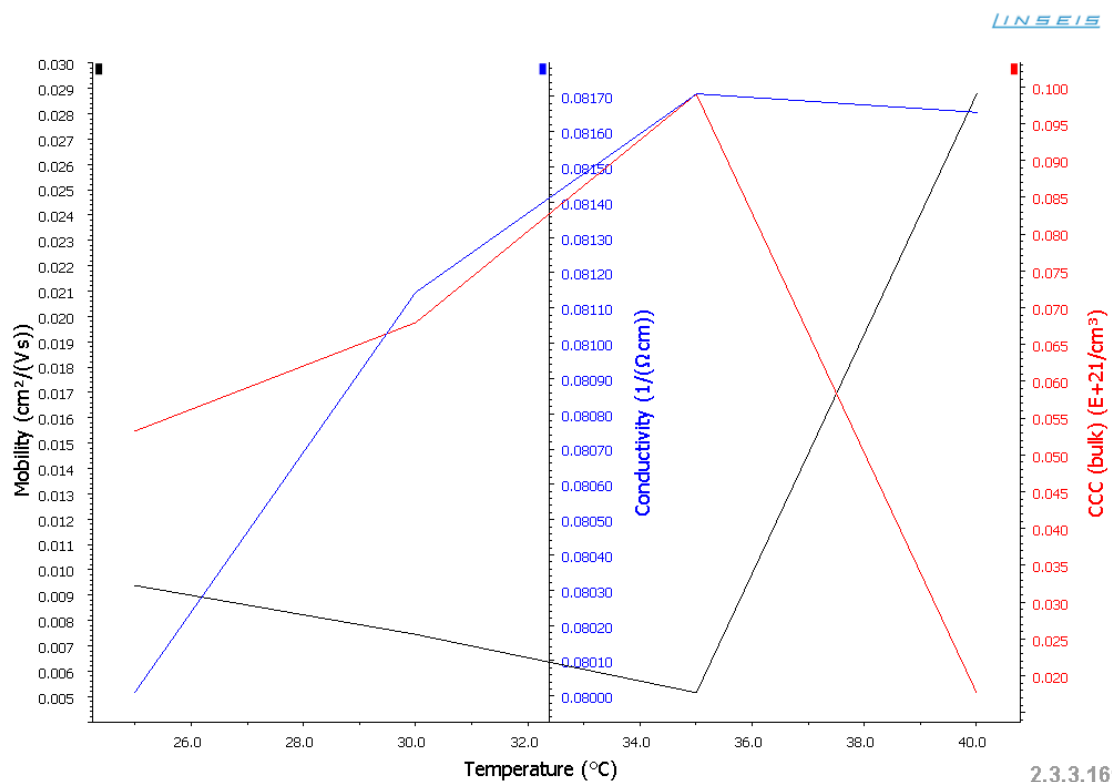


Figura 20. Mobilità, conducibilità elettrica e concentrazione portatori di carica per un film di PANI tal quale.

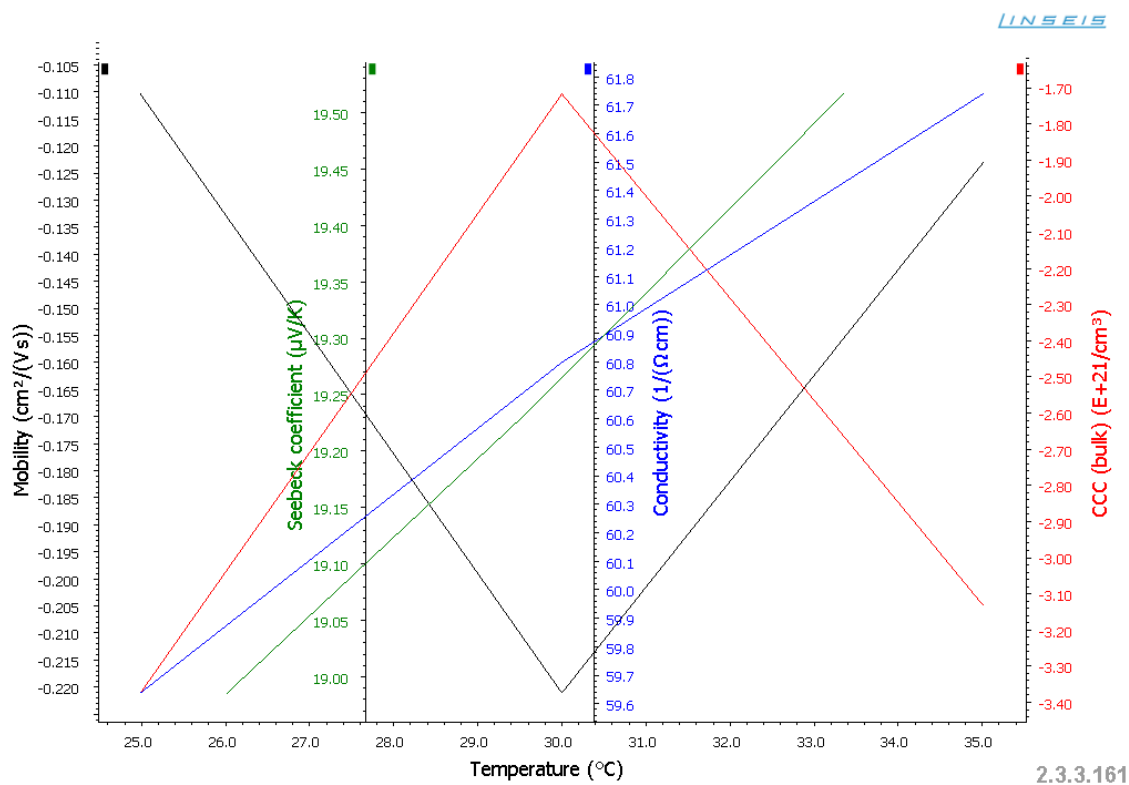


Figura 21. Coefficiente di Seebeck, mobilità, conducibilità elettrica e concentrazione portatori di carica per un film di PANI_G1.

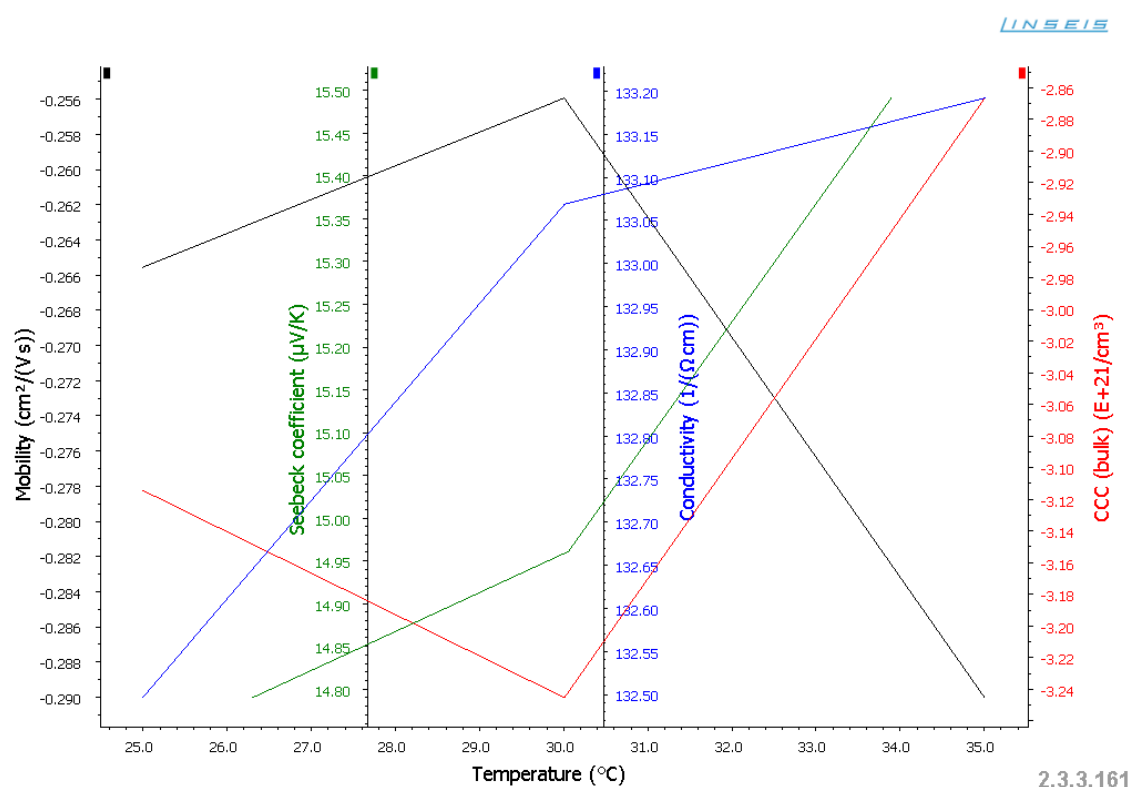


Figura 22. Coefficiente di Seebeck, mobilità, conducibilità elettrica e concentrazione portatori di carica per un film di PANI_G2.

Riguardo i primi campione di PANI funzionalizzati con NP di Au, va rivelato che le prime misure di conducibilità elettrica effettuate non hanno mostrato effetti significativi sulla conducibilità del materiale.

3 Conclusioni

Nell'ambito delle attività dell'Accordo di Programma fra Ministero dello Sviluppo Economico (MISE) ed ENEA, in attuazione del Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 della Ricerca di Sistema Elettrico nazionale, ed in particolare per il Progetto "1.3 Materiali di Frontiera per usi Energetici" (CUP I34I19005780001), il WP1 (in LA 1.3) ha avuto come obiettivo rendere pervasiva la tecnologia termoelettrica superando i limiti economici ed ambientali dei materiali attualmente sul mercato, che sono caratterizzati da elevati costi delle materie prime e processi di produzione, scarsa disponibilità e tossicità. Per questo motivo l'attività di ricerca condotta ha visto la sperimentazione su un'ampia varietà di materiali con bassa criticità di approvvigionamento e la messa a punto di tecnologie energeticamente sostenibili, altamente scalabili ed a basso costo al fine di permettere la realizzazione di materiali a film sottili con un buon rapporto costo prestazioni termoelettriche.

Lo studio preliminare di fattibilità condotto nel primo anno di progetto ha permesso di selezionare i materiali di maggiore interesse per le applicazioni a basse temperature da sottoporre a sperimentazione nel corso delle annualità successive.

In riferimento allo sviluppo di materiali inorganici, le attività condotte durante la seconda annualità hanno visto la messa a punto di processi di deposizione di tipo PVD ed ottimizzazione di film sottili a base di ioduro di rame (CuI, materiale di tipo p trasparente) tramite evaporazione termica mentre durante la terza annualità sono stati messi a punto ed ottimizzati film sottili a base di ossido di zinco drogato alluminio (AZO, materiale di tipo n trasparente) tramite tecnica sputtering. Per entrambi i materiali i risultati ottenuti hanno evidenziato un buon controllo della conducibilità elettrica dei film depositati (tramite step di arricchimento in iodio nel caso del CuI o controllo della purezza e del livello di drogaggio per lo sviluppo del materiale AZO) mentre è risultato più difficile ottenere un identico miglioramento del coefficiente di Seebeck. Pertanto, si ritiene di poter ottimizzare ulteriormente le prestazioni dei materiali tramite il controllo della nano-strutturazione del materiale. Interessante notare come i materiali studiati si prestano allo sviluppo di un dispositivo TEG grazie anche alle caratteristiche di scalabilità e costo contenuto delle tecniche di produzione tramite deposizione PVD.

In riferimento allo sviluppo di materiali di tipo ibrido l'attività sperimentale di tipo esplorativo ha riguardato lo studio di nano compositi a base di PANI addizionati i nanotubi di carbonio (CNT) e la valutazione di una alternativa più economica costituita dalla grafite dispersa. Sebbene le prove sperimentali condotte siano state del tutto preliminari e non complete per quanto riguarda la caratterizzazione termoelettrica, è possibile confermare che la Polianilina è un valevole candidato come materiale TE; inoltre, la grafite come fase secondaria nel materiale ibrido rappresenta un'economica ed interessante opzione per lo sviluppo futuro di economici dispositivi TEG. Sicuramente resta da ottimizzare la metodologia da utilizzare per ottenere strati di spessore omogeneo e controllato; a questo proposito un'ipotesi da verificare è il possibile utilizzo del Doctor Blade.

4 Riferimenti bibliografici

- [1] P. Mele, S. Saini, H. Honda, K. Matsumoto, K. Miyazaki, H. Hagino, A. Ichinose "Effect of substrate on thermoelectric properties of Al-doped ZnO thin films" *Appl. Phys. Lett.* 102, 253903 (2013)
- [2] R. Cebulla, R. Wendt, and K. Ellmer "Al-doped zinc oxide films deposited by simultaneous rf and dc excitation of a magnetron plasma: Relationships between plasma parameters and structural and electrical film properties" *Journal of Applied Physics* 83, 1087 (1998)
- [3] C. G. Marjanovic, "Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications", *Synth. Met.* 177, 1-47 (2013).
- [4] M. F. De Riccardis, V. Martina, *Developments in Corrosion Protection*, Aliofkhazraei, M. (Ed.), ISBN 978-953-51-1223-5 (2014)
- [5] Y. Sun, S.R. Wilson, D.I. Schuster, "High dissolution and strong light emission of carbon nanotubes in aromatic amine solvents", *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 5348-5349. ACS Publications, Washington (2001).
- [6] H. Zengin, W. Zhou, J.Y. Jin, R. Czerw, D.W. Smith, L. Echegoyen, D.L. Carroll, S.H. Foulger, J. Battato "Carbon nanotube doped polyaniline", *Adv. Mat.*, 14, 1480-1483, J. Wiley and Sons, USA (2002).
- [7] M. Cochet, W.K. Masser, A.M. Benito, M.A. Callejas, M.T. Martínez, J.M. Benoit, J. Schreiber, O. Chauvet "Synthesis of a new polyaniline/nanotube composite: "in-situ" polymerisation and charge transfer through site-selective interaction", *Chem. Comm.* 16, 1450-1451. RSC Publishing, London (2001).
- [8] M. F. De Riccardis, V. Martina, D. Carbone, "Study of polymer particles suspensions for electrophoretic deposition", *J. Phys. Chem. B*, 117 (6), pp 1592–1599 (2013)
- [9] M. F. De Riccardis, D. Carbone, and D. Cuna, "Electrophoretic Deposition of lignin reinforced polymer coatings", *Key Engineering Materials*, 654, pp. 247-251 (2015)
- [10] Egemen Avcu, Fatih E. Baştan, Hasan Z. Abdullah, Muhammad Atiq Ur Rehman, Yasemin Yıldıran Avcu, Aldo R. Boccaccini, "Electrophoretic deposition of chitosan-based composite coatings for biomedical applications: A review", *Progr. Mat. Sci.*, 103, pp 69-108 (2019)
- [11] Jin J., Wang, Q.; Haque, M.A. "Doping dependence of electrical and thermal conductivity of nanoscale polyaniline thin films", *J. Phys. D-Appl. Phys.*, 43, 205302 (2010).
- [12] Weifang Yang, Han Xu, Yuanyuan Li, Wei Wang, "Fabrications of polyaniline films by pulse electrodeposition in acidic solutions with different anions and their thermoelectric performance", *J. Electronic Materials*, Vol. 46, No. 8, (2017).
- [13] Yao, Q.; Wang, Q.; Wang, L.; Wang, Y.; Sun, J.; Zeng, H.; Jin, Z.; Huang, X.; Chen, L. "The synergic regulation of conductivity and Seebeck coefficient in pure polyaniline by chemically changing the ordered degree of molecular chains", *J. Mater. Chem. A*, 2, 2634–2640 (2014).
- [14] Yao, Q.; Chen, L.; Zhang, W.; Liufu, S.; Chen, X. "Enhanced thermoelectric performance of single-walled carbon nanotubes/polyaniline hybrid nanocomposites", *ACS Nano*, 4, 2445–2451 (2010)
- [15] Wang, Q.; Yao, Q.; Chang, J.; Chen, L. "Enhanced thermoelectric properties of CNT/PANI composite nanofibers by highly orienting the arrangement of polymer chains", *J. Mater. Chem.* 22, 17612–17618 (2012).
- [16] Yan, H.; Kou, K. "Enhanced thermoelectric properties in polyaniline composites with polyaniline-coated carbon nanotubes", *J. Mater. Sci.*, 49, 1222–1228 (2014).
- [17] Jikun Chen, Xuchun Gui, Zewei Wang, Zhen Li, Rong Xiang et al., "Superlow thermal conductivity 3d carbon nanotube network for thermoelectric applications". *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 4, 81–86 (2012)
- [18] N. Karaoglan, Cuma Bindal "Synthesis and optical characterization of benzene sulfonic acid doped polyaniline", *Engineering Science and Technology, an International Journal* 21, 1152–1158 (2018)
- [19] J. L. Bredas and G. B. Street "Polarons, Bipolarons, and Solitons in Conducting Polymers" *Acc. Chem. Res.*, 18, 309-315 (1985).
- [20] Stephen R. Hostler, Pankaj Kaul, Kevin Day, Violet Qu, Chad Cullen, and Alexis R. Abramson, Xiaofeng Qiu and Clemens Burda "Thermal and electrical characterization of nanocomposites for thermoelectrics", *IEEE* (2006)

[21] Miccoli, I., Edler, F., Pfnür, H., & Tegenkamp, C. The 100th anniversary of the four-point probe technique: the role of probe geometries in isotropic and anisotropic systems. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 27(22), 223201 (2015).

5 Allegati

Tabella di riferimento per frammentazione di ioni (La tecnologia del vuoto Paolo Michelato)

Key fragment ions

Mass number	Key fragments		
1	H ⁺		
2	H ₂ ⁺	(He ⁺⁺)	
4	He ⁺		
6	C ⁺⁺		
7	N ⁺⁺		
8	O ⁺⁺		
12	C ⁺		
13	CH ⁺		
14	N ⁺	CH ₂ ⁺	CO ⁺⁺
15	CH ₃ ⁺	NH ⁺	
16	O ⁺	CH ₄ ⁺	NH ₂ ⁺
17	OH ⁺	NH ₃ ⁺	
18	H ₂ O ⁺		
19	F ⁺	H ₃ O ⁺	
20	HF ⁺	²⁰ Ne ⁺	Ar ⁺⁺
22	CO ₂ ⁺	²² Ne ⁺	
24	C ₂ ⁺		
26	C ₂ H ₂ ⁺		
27	C ₂ H ₃ ⁺		
28	N ₂	C ₂ H ₄ ⁺	CO ⁺
29	C ₂ H ₅ ⁺	¹⁵ N ¹⁴ N ⁺	
30	C ₂ H ₆ ⁺	NO ⁺	
31	CF ⁺	CH ₂ OH ⁺	
32	O ₂ ⁺	³² S ⁺	
34	H ₂ ³² S ⁺	³⁴ S ⁺	¹⁸ O ¹⁶ O ⁺
35	³⁵ Cl ⁺		
36	H ³⁵ Cl ⁺	³⁶ Ar ⁺	
37	³⁷ Cl ⁺	C ₃ H ⁺	
38	H ³⁷ Cl ⁺	C ₃ H ₂ ⁺	³⁸ Ar ⁺
39	C ₃ H ₃ ⁺	³⁹ K ⁺	

37	³⁷ Cl ⁺	C ₃ H ⁺	
38	H ³⁷ Cl ⁺	C ₃ H ₂ ⁺	³⁸ Ar ⁺
39	C ₃ H ₃ ⁺	³⁹ K ⁺	
40	Ar ⁺	C ₃ H ₄ ⁺	
41	C ₃ H ₅ ⁺	⁴¹ K ⁺	
42	C ₃ H ₆ ⁺		
43	C ₃ H ₇ ⁺	CH ₃ CO ⁺	
44	C ₃ H ₈ ⁺	CO ₂ ⁺	N ₂ O ⁺
45	C ₂ H ₅ O ⁺ (Alcohol)		
46	NO ₂ ⁺	C ₂ H ₅ OH ⁺	
48	SO ⁺		
50	CF ⁺		
55	C ₄ H ₇ ⁺		
57	C ₄ H ₉ ⁺		
58	(CH ₃) ₂ CO ⁺ (Aceton)		
64	SO ₂ ⁺		
69	CF ₃ ⁺		
77	C ₆ H ₅ ⁺ (Phenyl)		
78	C ₆ H ₆ ⁺ (Benzol)		
85	C ³⁵ ClF ₂ ⁺ (Freon)		
87	C ³⁷ ClF ₂ ⁺ (Freon)		
92.5	¹⁸⁵ Re ⁺⁺		
93.5	¹⁸⁷ Re ⁺⁺		
101	C ³⁵ Cl ₂ F ⁺ (Freon)		
103	C ³⁵ Cl ³⁷ ClF ⁺ (Freon)		
105	C ³⁷ Cl ₂ F ⁺ (Freon)		
130	C ₂ HCl ₃ ⁺ (Trichlor)		
132	C ₂ HCl ₃ ⁺ (Trichlor)		
134	C ₂ HCl ₃ ⁺ (Trichlor)		
136	C ₂ HCl ₃ ⁺ (Trichlor)		
149	Phthalic ester (Softening agent)		
151	C ₂ ³⁵ Cl ₂ F ₃ ⁺ (Freon)		
153	C ₂ ³⁵ Cl ³⁷ ClF ₃ ⁺ (Freon)		
155	C ₂ ³⁷ Cl ₂ F ₃ ⁺ (Freon)		
182	W ⁺		
183	W ⁺		
184	W ⁺		
185	Re ⁺		
186	W ⁺		
187	Re ⁺		