



Ricerca di Sistema elettrico

Ottimizzazione di inchiostri serigrafici di PEDOT:PSS e PEDOT:PSS/CNT e realizzazione dei relativi film su substrati flessibili mediante tecnica screen printing

Antonio Imparato, Riccardo Miscioscia, Anna De Girolamo
Del Mauro

OTTIMIZZAZIONE DI INCHIOSTRI SERIGRAFICI DI PEDOT:PSS E PEDOT:PSS/CNT E REALIZZAZIONE DEI RELATIVI FILM SU SUBSTRATI FLESSIBILI MEDIANTE TECNICA SCREE PRINTIG (LA1.3)

Antonio Imparato (ENEA), Riccardo Miscioscia (ENEA), Anna De Girolamo Del Mauro (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: *Tecnologie*

Progetto: 1.3 Materiali di frontiera per usi energetici

Work package: WP1 Sviluppo di nuovi materiali attivi per lo sviluppo di generatori termoelettrici e piroelettrici

Linea di attività: LA1.3 Materiali termoelettrici Sviluppo ed ottimizzazione dei materiali termoelettrici

Responsabile del Progetto: Daniele Mirabile Gattia, ENEA

Responsabile del Work package: Francesca Di Benedetto ENEA

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 STAMPA SERIGRAFICA DI FILM ORGANICI DI PEDOT:PSS	6
2.1 STAMPA DI FILM DI PEDOT:PSS.....	6
2.2 TRATTAMENTO DEI FILM DI PEDOT:PSS CON ETILENE-GLICOLE.....	13
2.3 STAMPA DA SOLUZIONE DI PEDOT:PSS CON NANOTUBI DI CARBONIO	16
3 CONCLUSIONI.....	25
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	26

Sommario

Le attività hanno riguardato la realizzazione e lo studio di film di PEDOT:PSS ottenuti per stampa serigrafica di paste formulate a partire da soluzioni organiche commerciali a bassa viscosità. Sono state effettuate varie prove per aumentare la viscosità delle soluzioni in modo da renderle stampabili per serigrafia. La procedura che ha permesso di ottenere una soluzione, sotto forma di pasta, di viscosità adeguata è stata il trattamento termico a temperatura costante. A partire dai materiali così ottenuti, sono state effettuate stampe serigrafiche di film di PEDOT:PSS variando i parametri di stampa allo scopo di ottenere film con spessore uniforme e bassa rugosità. I film realizzati sono stati caratterizzati mediante misura di spessore e rugosità. Inoltre, sono state effettuate misure di resistenza di strato (sheet resistance) e coefficiente di Seebeck nell'intervallo di temperatura 25-140 °C.

I film stampati sono stati sottoposti a post-trattamento in Etilene-Glicole che ne ha prodotto un incremento del valore di conducibilità elettrica rispetto ai film non trattati.

Parallelamente, sono stati realizzati inchiostri costituiti da soluzioni ibride di PEDOT:PSS e nanotubi di carbonio. Sono stati stampati film su substrati flessibili PEN da soluzioni anch'esse trattate termicamente per aumentarne la viscosità contenenti nanotubi con percentuali in peso nell'intervallo 5-50%. I film stampati, con e senza post trattamento in Etilene Glicole, sono stati caratterizzati elettricamente, otticamente e morfologicamente. La valutazione delle prestazioni termoelettriche dei film è stata effettuata tramite calcolo del Power-Factor.

1 Introduzione

Negli ultimi anni, i polimeri conduttori hanno suscitato un grande interesse sia nell' Elettronica Organica in generale, sia perché sono ottimi candidati in applicazioni per la conversione termoelettrica. Essi hanno, infatti, intrinseche e vantaggiose caratteristiche di bassa densità, bassa conducibilità termica, flessibilità, leggerezza e lavorabilità. Si pensi ad esempio alla possibilità di realizzare dispositivi biomedicali per il monitoraggio dei parametri vitali nel corpo umano. Dispositivi che hanno bisogno per il loro funzionamento di alimentazione elettrica e quindi richiedono la presenza di un sistema di conversione ed accumulo di energia che possa ad esempio vantaggiosamente raccogliere energia dal calore del corpo della persona che lo indossa. Nello scenario descritto, l'energia termica sarà fornita al generatore attraverso l'applicazione di un piccolo gradiente di temperatura causato dal calore corporeo. Data la forma e le caratteristiche del corpo umano, si richiederà al dispositivo indossabile di essere sufficientemente flessibile così da adattarsi a superfici curve e in continuo movimento quando indossato. È quindi evidente che in questo specifico settore i dispositivi termoelettrici tradizionali non possono funzionare in modo efficiente in quanto rigidi e caratterizzati da un'area di lavoro limitata.

L'efficienza di conversione TE di un materiale può essere misurata mediante la figura adimensionale di merito $ZT = S^2 \cdot \sigma \cdot T / \kappa$ dove S , σ , κ e T sono, rispettivamente, il coefficiente di Seebeck, la conducibilità elettrica, la conduttività termica e la temperatura operativa. Il prodotto di σ e S^2 rappresenta il fattore di potenza ($PF = \sigma S^2$), comunemente usato per misurare le prestazioni dei materiali TE. Poiché σ , κ e S sono fortemente correlati tra loro, è difficile ottenere un'ottimizzazione indipendente di tre parametri per migliorare efficacemente il valore ZT . Valori elevati di ZT si osservano solitamente in composti inorganici cristallini con un κ relativamente basso e concentrazioni di portatori elevate.

Bisogna notare che è ancora tecnicamente impegnativo misurare il coefficiente di conducibilità termica κ nel caso di film sottili polimerici e quindi per la valutazione del fattore di merito ZT si utilizzano valori di letteratura. Alternativamente, per la stima del comportamento termoelettrico dei film di materiale polimerico è spesso utilizzato il valore del fattore di potenza PF (power factor).

I materiali termoelettrici organici più ampiamente studiati sono il PEDOT:PSS, la polianilina, il polipirrolo e i loro compositi con additivi inorganici [1-3]. Tra questi, nell'ultimo decennio grande attenzione è stata riservata al PEDOT:PSS poiché esso mostra un'alta conducibilità elettrica (σ), bassa conduttività termica (κ) e un coefficiente di Seebeck (S) relativamente alto dopo trattamento e ottimizzazione appropriata [4-6].

Per ottenere dispositivi a base di PEDOT:PSS con alte prestazioni termoelettriche (TE), sono stati fatti molti sforzi per migliorare σ o/e S . In quest'ambito, il post-trattamento con solventi e la preparazione di compositi con materiali inorganici sono due degli approcci più indagati per migliorare efficacemente le proprietà TE del PEDOT:PSS [7,8].

2 Stampa serigrafica di film organici di PEDOT:PSS

La stampa serigrafica è una tecnica comunemente usata nelle industrie per depositare in maniera veloce e poco costosa inchiostri con valori di viscosità tra 50 e 50000 mPa·s. Con tale tecnica si riescono, inoltre, a definire molto bene la geometria e i contorni del film stampato senza dovere utilizzare successive e costose tecniche fotolitografiche. Inoltre, è possibile ottenere film di spessore variabile in funzione della viscosità dell'inchiostro. In generale, l'elevata viscosità dell'inchiostro fa sì che esso assuma la forma di una pasta e per stampa si realizzano film di spessore superiori al micron.

In commercio esistono paste serigrafiche di materiale organico, in particolare di PEDOT:PSS, pronte all'uso per la stampa mediante telai serigrafici testati dagli stessi produttori. Una di queste, prodotta dalla Agfa con sigla EL-P 5015, è stata utilizzata per la realizzazione e lo studio dei film per applicazioni termoelettriche ed è stato oggetto del report relativo all'annualità precedente.

Nel presente report, invece, viene illustrato lo studio e la caratterizzazione di film di PEDOT:PSS ottenuti per stampa serigrafica di inchiostri realizzati partendo da una soluzione commerciale, prodotta dalla Heraeus con sigla Clevios PH1000, opportunamente trattata termicamente e/o modificata con l'aggiunta di nanotubi di carbonio.

2.1 Stampa di film di PEDOT:PSS

Durante il primo anno di attività sono stati realizzati mediante stampa serigrafica film di PEDOT:PSS-DMSO (5%) con caratteristiche riportate in tabella I:

Tab. I - Caratteristiche del film stampato di PEDOT:PSS-DMSO

Viscosità [mPa·s]	Sheet resistance [ohm/sq]	Spessore [nm]	Resistività [ohm·cm]	Conducibilità S/cm	Rugosità [nm]
25	100	150	0.00150	660	8
75	60	330	0.00168	500	20

L'inchiostro tal quale, ottenuto partendo da una dispersione acquosa commerciale di PEDOT:PSS (Clevios PH1000 della Heraeus) successivamente drogata con DMSO al 5% in peso, ha una viscosità di 25 mPa·s che risulta essere troppo bassa per la stampa mediante tecnica serigrafica. Per aumentarne la viscosità, l'inchiostro è stato sottoposto a riscaldamento in un bagno d'olio a 100°C per 2h al fine di evaporarne parte dell'acqua contenuta. Alla fine del trattamento la viscosità dell'inchiostro è risultata essere di 75 mPa·s. Trattamenti con tempi superiori provocano la formazione di grumi che rendono non stampabile l'inchiostro.

Come mostrato in tabella lo spessore del film stampato è di 330 nm, un valore troppo basso per poter realizzare dispositivi termoelettrici che in genere richiedono spessori di almeno qualche micron.

Per questo motivo nel terzo anno di attività sono stati studiati altri metodi per migliorare le caratteristiche di stampabilità dell'inchiostro. In particolare, considerato che un'evaporazione veloce dell'acqua può determinare la formazione di precipitati e la separazione tra fase solida e liquida, sono stati effettuati trattamenti termici a temperature più basse, nell'intervallo 40-100 °C, e per tempi più lunghi. Inoltre, sempre per evitare la formazione di aggregati, durante il trattamento la soluzione è stata mantenuta in agitazione così come mostrato nel setup in figura 1.

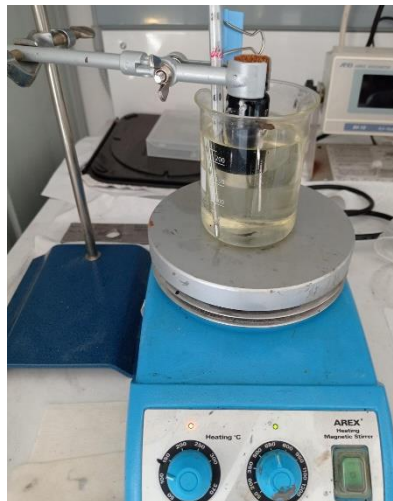


Fig. 1 - Setup di trattamento termico delle soluzioni di PEDOT:PSS

Per gli inchiostri di PEDOT:PSS-DMSO non è stato possibile raggiungere valori di viscosità tali da renderli stampabili con tecnica serigrafica anche per tempi lunghi senza incorrere nella formazione di grumi e precipitazione di particelle solide.

Attribuendo la formazione di grumi alla presenza del DMSO, sono stati trattati inchiostri di solo PEDOT:PSS che, se mantenuti a 60°C per 6 ore, hanno mostrato valori di viscosità di 150 mPa*s senza dar luogo alla formazione di particelle solide e/o grumi.

Pertanto, le stampe serigrafiche sono state realizzate sottoponendo l'inchiostro al suddetto trattamento termico.

I substrati flessibili utilizzati per la stampa sono stati ricavati da fogli di PEN prodotti dalla Dupont con sigla Teonex e Q51 con spessore di 125 µm. Prima dell'utilizzo, i substrati sono stati sottoposti a lavaggio e sonicazione dapprima in acqua deionizzata, poi in isopropanolo per poi essere asciugati in forno a 130 °C.

Per migliorare la bagnabilità dei substrati e favorire l'adesione dell'inchiostro serigrafico al substrato, immediatamente prima della stampa i substrati sono stati trattati superficialmente con un sistema ad effetto corona (150W, 1.5KV) per 10 secondi. In questo modo la superficie del substrato di PEN è stata resa idrofilica e dunque compatibile con le soluzioni acquose preparate.

Mediante misure di angolo di contatto, è stato rilevato che il trattamento corona fa abbassare l'angolo di contatto della goccia di dispersione acquosa di PEDOT:PSS da 76° a 12° migliorando notevolmente la bagnabilità del substrato di PEN e favorendo la stampa di film di spessore uniforme.

In tabella II sono riportati i valori ricavati da misure di angolo di contatto e in figura 2 sono mostrate le immagini della goccia della soluzione acquosa di PEDOT:PSS su PEN prima e dopo trattamento con corona.

Tab. II - Valori di angolo di contatto dell'inchiostro di PEDOT:PSS su PEN prima e dopo trattamento corona.

Inchiostro	Prima del trattamento corona	Dopo trattamento corona
PEDOT:PSS	76°	12°

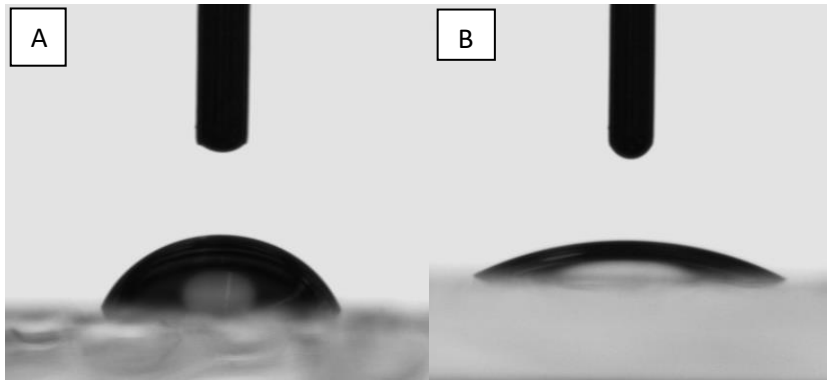


Fig. 2 - Immagini della goccia della soluzione polimerica su PEN prima (A) e dopo trattamento (B) corona.

Come si può osservare in figura 2, il trattamento corona migliora la bagnabilità del substrato di PEN. Infatti la goccia, inizialmente di forma sferica, dopo il trattamento si espande sul substrato permettendo così di bagnarne una maggiore superficie e ottenere film stampati più omogenei.

Viceversa, in figura 3 si mostra la stampa effettuata su un substrato non sottoposto a trattamento corona.

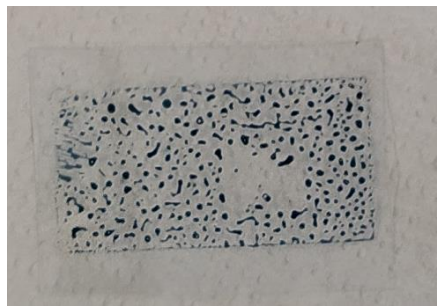


Fig. 3 - Immagini della stampa di PEDOT:PSS su substrato senza trattamento corona.

La soluzione ottenuta è stata stampata utilizzando un telaio serigrafico mostrato in figura 4 le cui caratteristiche sono riportate nella tabella III.

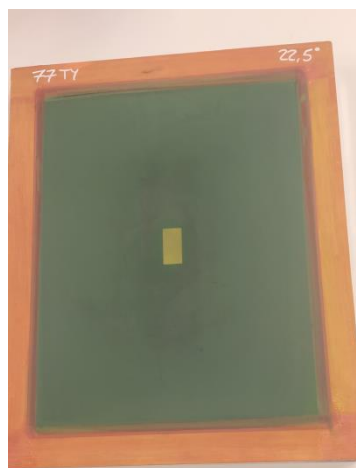


Fig. 4 - Telaio per la stampa serigrafica

Tab. III - Caratteristiche telaio di stampa

Numero fili per cm	Diametro fili [μm]	Apertura [μm]
77	54	75

Il telaio prevede la stampa di un film rettangolare di dimensioni 25 mm X 40 mm, in modo da permettere di effettuare la misura delle caratteristiche elettriche ed ottiche.

La descrizione dei parametri di stampa e la loro influenza sulle caratteristiche del film stampato è stata riportata nella relazione relativa all'annualità precedente.

Note le caratteristiche del telaio e della pasta, il nostro studio sui film stampati ha riguardato l'ottimizzazione di parametri quali la velocità della racla, la pressione della racla e la distanza tra telaio e substrato (snap-off) per ottenere valori dello spessore del film più elevati e una rugosità più bassa possibile compatibilmente con i limiti intrinseci al processo di stampa serigrafica. Nella tabella IV sono indicati gli intervalli di variazione dei parametri di stampa con cui sono stati lavorati i film.

Tab. IV - Intervallo di variazione dei parametri di stampa serigrafica

Velocità racla [mm/s]	Snap-off [mm]	Pressione Racla [kg]
20 - 150	0.3 – 1.5	3-5

Più in dettaglio, per ogni fissato valore di velocità di racla sono stati stampati film con snap-off crescenti regolando la pressione della racla in modo da garantire il contatto tra il telaio e il substrato durante la stampa. Il risultato di alcune stampe è mostrato nelle figure 5-7.

La figura 5 mostra la stampa risultante da un errato accoppiamento tra la distanza di snap-off e la forza esercitata dalla racla sul telaio.

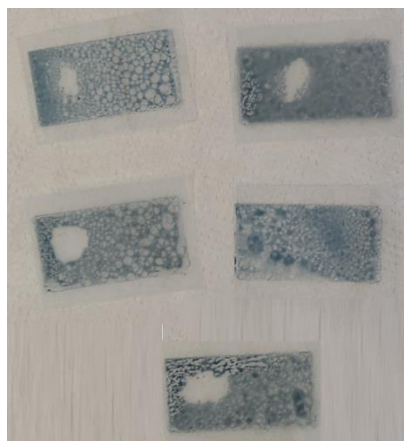


Fig. 5 - Campioni con errato accoppiamento tra snap-off e forza racla

La figura 6 mostra le stampe ottenute durante la fase di ottimizzazione della velocità rispetto alla distanza di snap-off

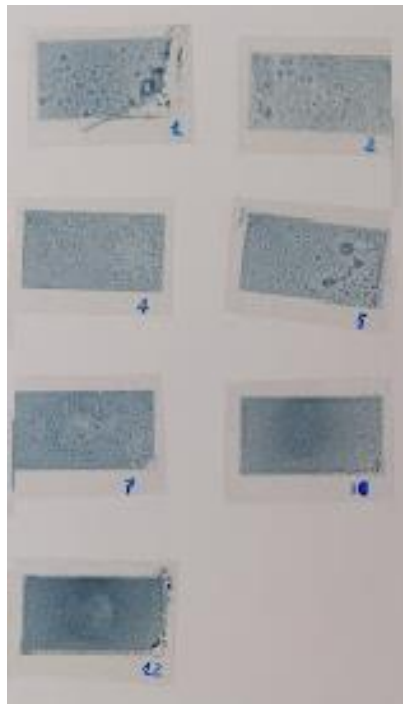


Fig. 6 - Campioni per varie distanze di snap-off e velocità costante

La figura 7 seguente mostra film realizzati con parametri di stampa ottimizzati.

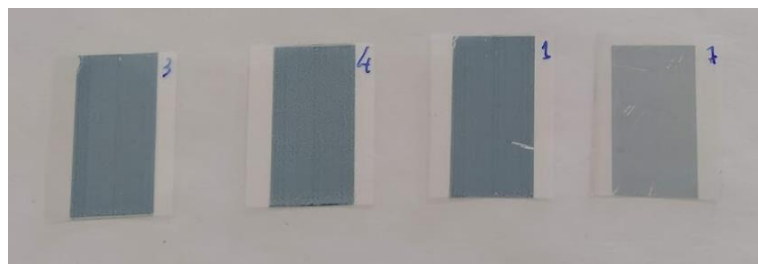


Fig. 7 - Campioni di spessore diverso con parametri ottimizzati

Dopo un'analisi preliminare effettuata mediante visore ottico a 15 ingrandimenti, i campioni che hanno mostrato uniformità di spessore e bassa rugosità superficiale sono stati caratterizzati mediante analisi al profilometro ottico e analisi al SEM per valutarne la morfologia e, infine, analizzati con un sistema a quattro punte per misurarne la conducibilità elettrica.

La tabella V riassume i risultati della caratterizzazione: in essa sono riportati per ogni valore di snap-off la velocità della racla con cui sono stati stampati i film con rugosità minore.

Tab. V - Valori di rugosità, di spessore e di sheet resistance dei film realizzati per screen-printing

Campione	Spessore [nm]	Rugosità Sq [nm]	Rapporto Rugosità/Spessore [%]	Sheet Resistance [Ω/\square]	Conducibilità [S/cm]	Snap-off [mm]	Velocità racla [mm/s]
1	290	32	11	7900	4.36	0.3	20
2	350	40	11	5500	5.19	0.6	50
3	770	53	7	3100	4.19	0.9	80

4	1170	150	13	3050	4.07	1.2	100
---	------	-----	----	------	------	-----	-----

Dalla tabella V si vede che lo spessore dei film aumenta con la distanza telaio-substrato (snap-off) mentre aumentando la distanza di snap-off si ottengono valori di rugosità minimi crescenti all'aumentare della velocità della racla.

Il valore di rugosità più basso, ottenuto per snap-off di 0.3 mm e velocità della racla di 20 mm/sec, è stato di 32 nm, 11% circa rispetto allo spessore del film di 290 nm.

Il valore di rugosità rapportato allo spessore del film è stato del 7% per i film di spessore 770 nm stampati con snap-off di 0.9 mm e velocità della racla 80 mm/sec.

Lo spessore del film stampato risulta essere al massimo di circa 1200 nm per snap-off di 1.2 mm e velocità della racla di 100 mm/s.

Per la realizzazione di dispositivi termoelettrici sarebbe necessario utilizzare parametri di stampa che garantiscano nello stesso tempo spessori elevati e bassa rugosità. La combinazione: snap-off 0.9 mm e velocità della racla 80 mm/sec, con cui è stato stampato il campione n. 3, sembra essere il giusto compromesso per soddisfare valori di spessore e rugosità adeguati.

In figura 8 sono mostrate le immagini rilevate al profilometro ottico per la misura dello spessore e della rugosità del campione n. 3.

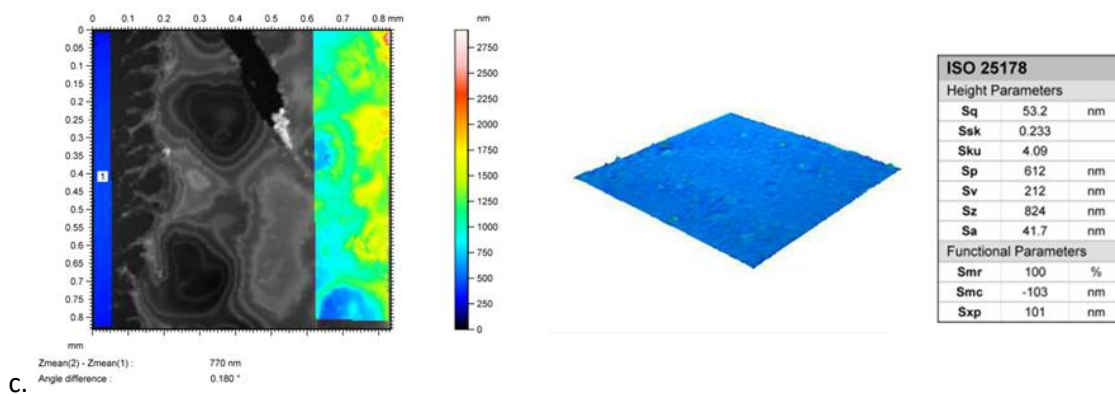


Fig. 8 - Spessore e rugosità del campione 3

Per valutare le proprietà termoelettriche dei film, è stata effettuata la misura del coefficiente di Seebeck mediante il sistema di misura LINSEIS HCS-1 mostrato in figura 9.



Fig. 9 - Setup LINSEIS per la misura del coefficiente di Seebeck

Lo strumento effettua la misura con tecnica differenziale nelle condizioni di quasi equilibrio (qDC). Questa metodologia prevede che vengano misurate in ogni istante sia la differenza di temperatura sia la tensione prodotta mentre agli estremi del campione viene impostata una differenza di temperatura variabile nel tempo.

Questa tecnica permette di misurare il coefficiente di Seebeck alle varie temperature in modo molto più veloce rispetto al sistema di misura realizzato presso i nostri laboratori. Infatti quest'ultimo sfrutta la tecnica differenziale stazionaria (DC) che, per ogni intervallo prefissato di temperatura, richiede di raggiungere l'equilibrio termico prima di rilevare i valori di temperatura e la tensione prodotta.

La tabella VI riepilogativa delle proprietà dei film di PEDOT:PSS riporta anche il valore del Power Factor definito come:

$$PF = S^2 \cdot \sigma \quad (1)$$

con S coefficiente di Seebeck e σ conducibilità elettrica.

Tab. VI - Valori dei parametri termoelettrici dei film realizzati per screen-printing

Campione	Conducibilità [S/cm]	Coefficiente di Seebeck [mV/°K]	PF [mW/m°K]
1	4.36	15.00	0.10
2	5.19	16.00	0.13
3	4.19	19.60	0.16
4	4.07	17.00	0.12

Il film che possiede il valore più elevato di power factor risulta essere il campione n. 3 anche se, in generale, i valori di power factor ottenuti per i film stampati risultano essere molto bassi.

Le figure seguenti mostrano per il campione n. 3 i grafici da cui sono stati stimati il coefficiente di Seebeck a temperatura ambiente e nell'intervallo 30-140 °C e la sheet resistance nel medesimo intervallo di temperatura.

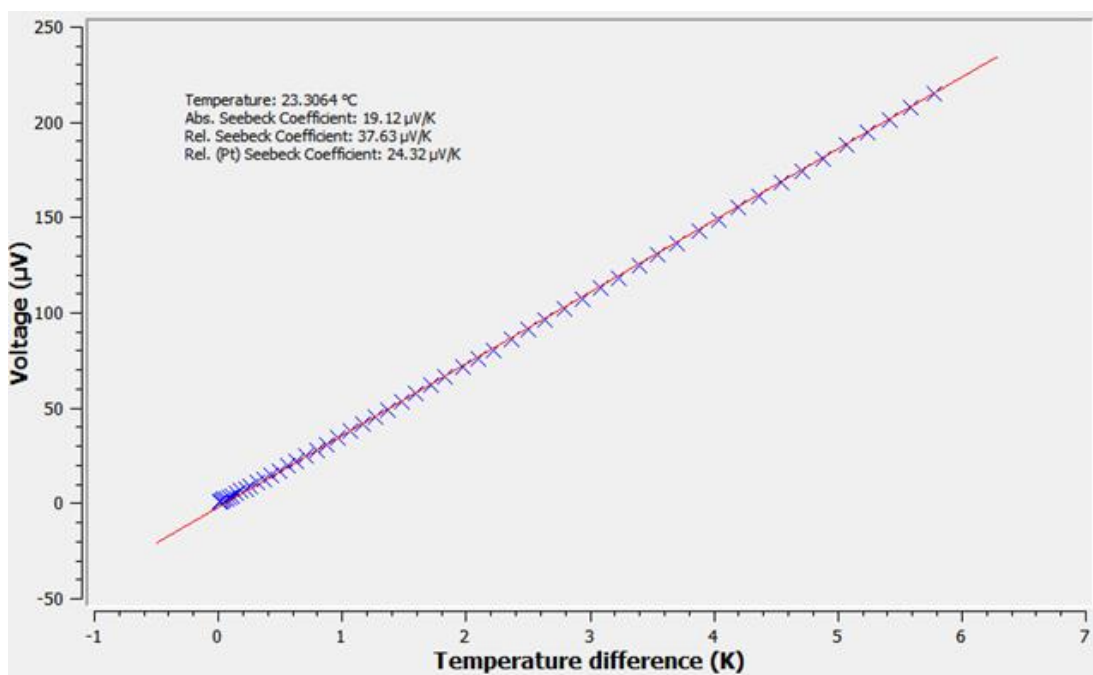


Fig. 10 - Coefficiente di Seebeck a temperatura ambiente del campione n. 3

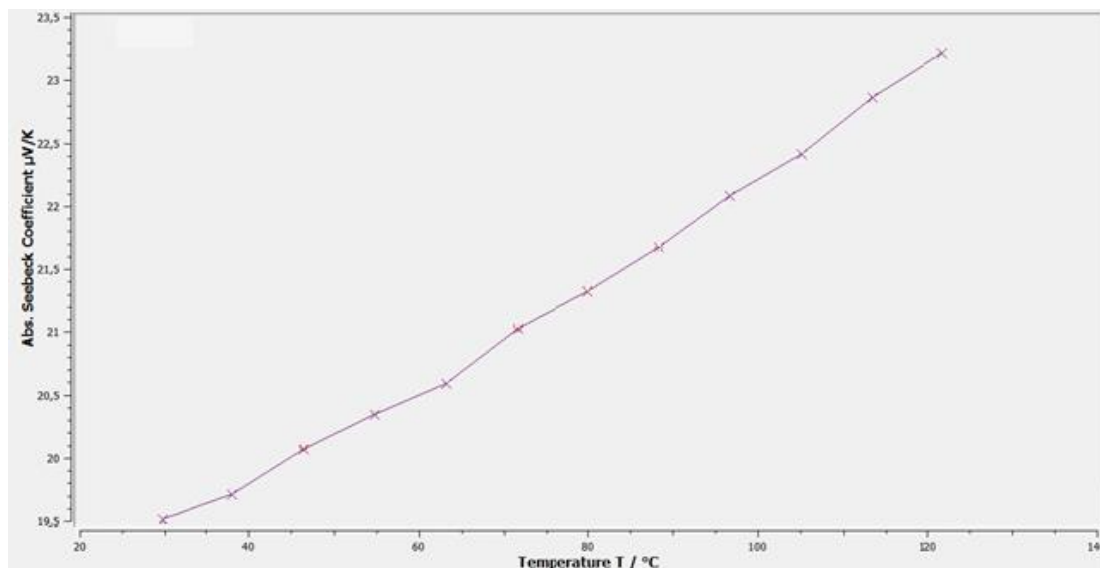


Fig. 11 - Andamento del coefficiente di Seebeck del campione n. 3 in funzione della temperatura

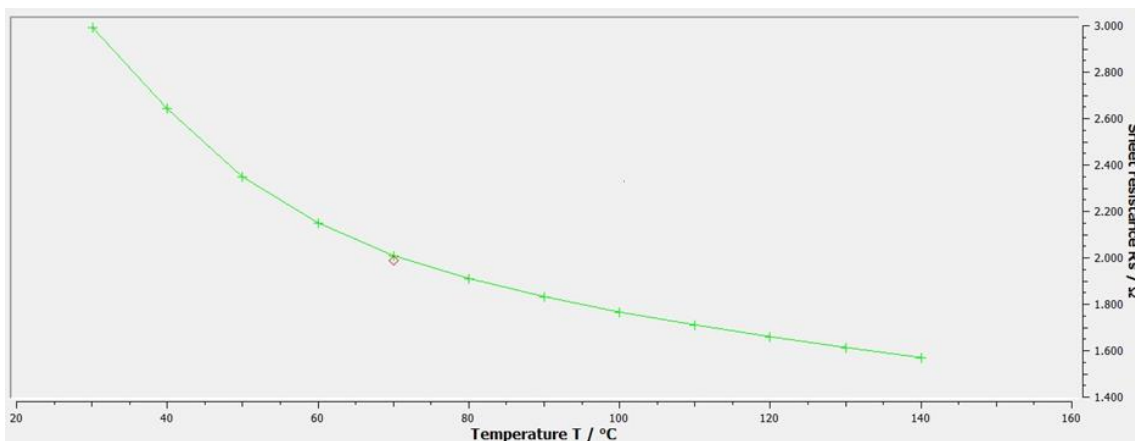


Fig. 12 - Andamento della sheet resistance del campione n. 3 in funzione della temperatura.

2.2 *Trattamento dei film di PEDOT:PSS con etilene-glicole*

I film di PEDOT:PSS stampati mostrano un basso valore di fattore di potenza (PF) a causa della loro bassa conducibilità elettrica, conducibilità che può essere migliorata effettuando opportuni trattamenti quali il drogaggio della soluzione prima della stampa oppure il post-trattamento sul film stampato [9-12].

Tenendo conto sia della sostenibilità che della necessità di ridurre al minimo la tossicità dei materiali utilizzati, si è scelto di incrementare la conducibilità dei film mediante post trattamento in Glicole Etilenico (EG).

E' noto da letteratura che il PEDOT è un polimero conduttore insolubile in solventi organici. Per renderlo solubile nella maggior parte dei solventi organici, esso viene polimerizzato con PSS. La presenza di catene libere di PSS e non complessate con il PEDOT comporta però una diminuzione della conducibilità dei film di PEDOT:PSS [9-12]. Tuttavia, le catene di PSS possono essere rimosse immergendo i film in EG con conseguente aumento della conducibilità elettrica del PEDOT (fig.13).

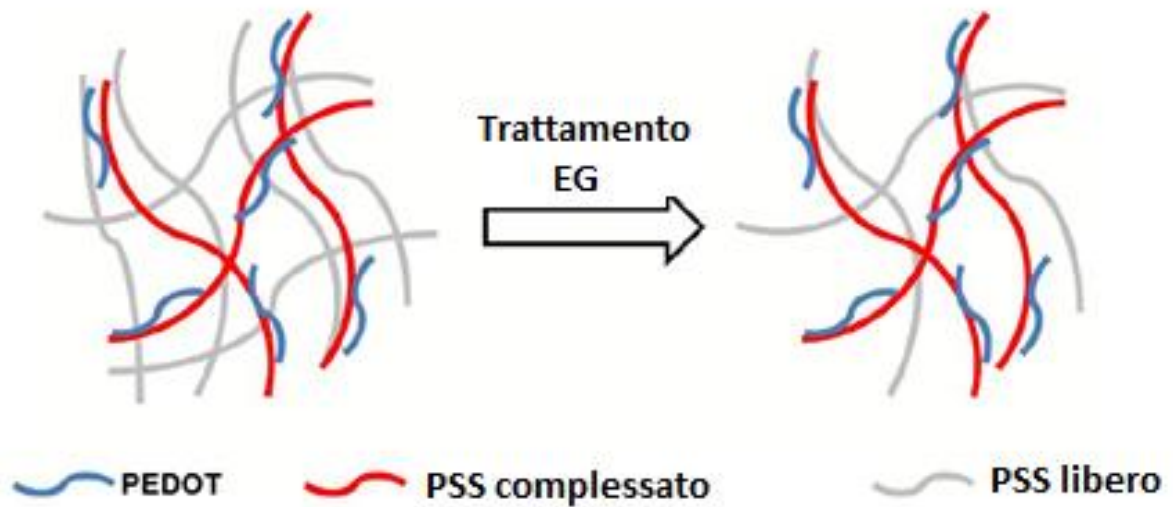


Fig. 13 - Rappresentazione schematica che mostra l'organizzazione delle catene polimeriche del PEDOT:PSS dopo immersione in EG.

Tenendo conto dei dati di letteratura [13], i film di PEDOT:PSS stampati sono stati prima immersi in EG per 1 h a temperatura ambiente e poi trattati termicamente a 140°C per 10 minuti per rimuovere eventuali residui di EG. I film così trattati sono stati di nuovo caratterizzati per la misura della conducibilità elettrica e del coefficiente di Seebeck. In tabella VII sono mostrati i nuovi valori misurati per gli stessi campioni della tabella VI dopo trattamento in EG.

Tab. VII - Valori dei parametri dei film di PEDOT:PSS dopo trattamento in EG

Campione	Conducibilità [S/cm]	Coefficiente di Seebeck [mV/°K]	PF [mW/m°K]
1	574	12.50	8.9
2	571	13.00	9.7
3	579	16.70	15.5
4	474	14.50	10.7

Si può osservare che la conducibilità elettrica dei campioni è aumentata di due ordini di grandezza mentre il coefficiente di Seebeck è leggermente diminuito, comportamento in linea con i dati di letteratura. Complessivamente, il trattamento ha consentito il notevole aumento del fattore di potenza PF di due ordini di grandezza.

Confrontando i valori ottenuti risulta che il campione n. 3 presenta il fattore di merito più elevato.

Del suddetto campione, in figura 14, 15 e 16 sono mostrati l'andamento del coefficiente di Seebeck a temperatura ambiente, l'andamento nell'intervallo di temperatura 30-120°C del coefficiente di Seebeck e l'andamento in temperatura della sheet resistance.

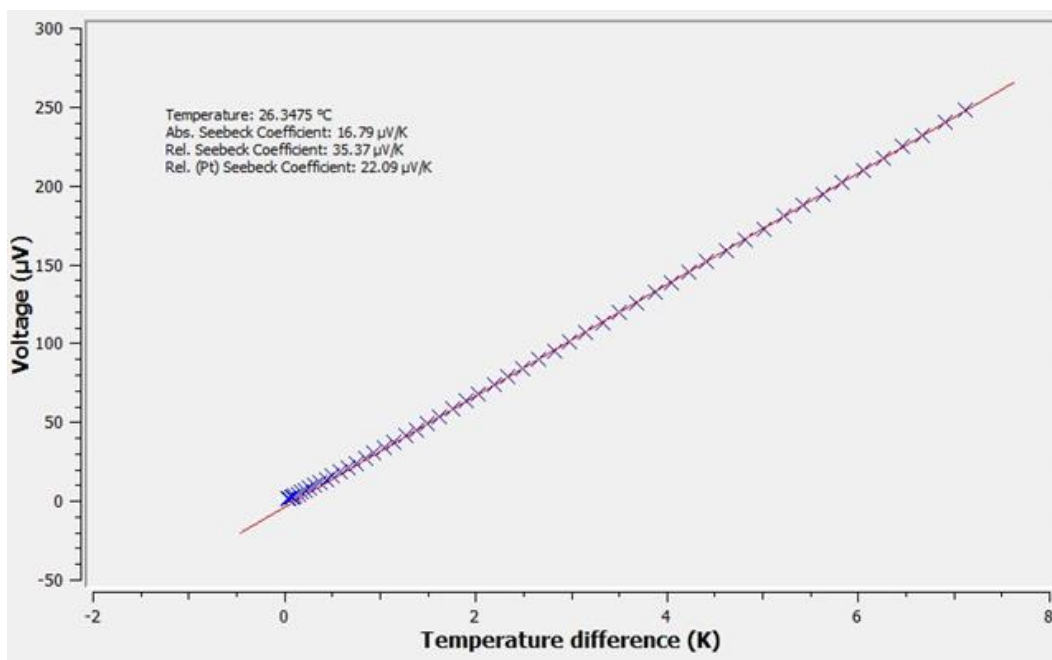


Fig. 14 - Coefficiente di Seebeck del campione 3 di PEDOT:PSS dopo trattamento in Etilene Glicole a temperatura ambiente

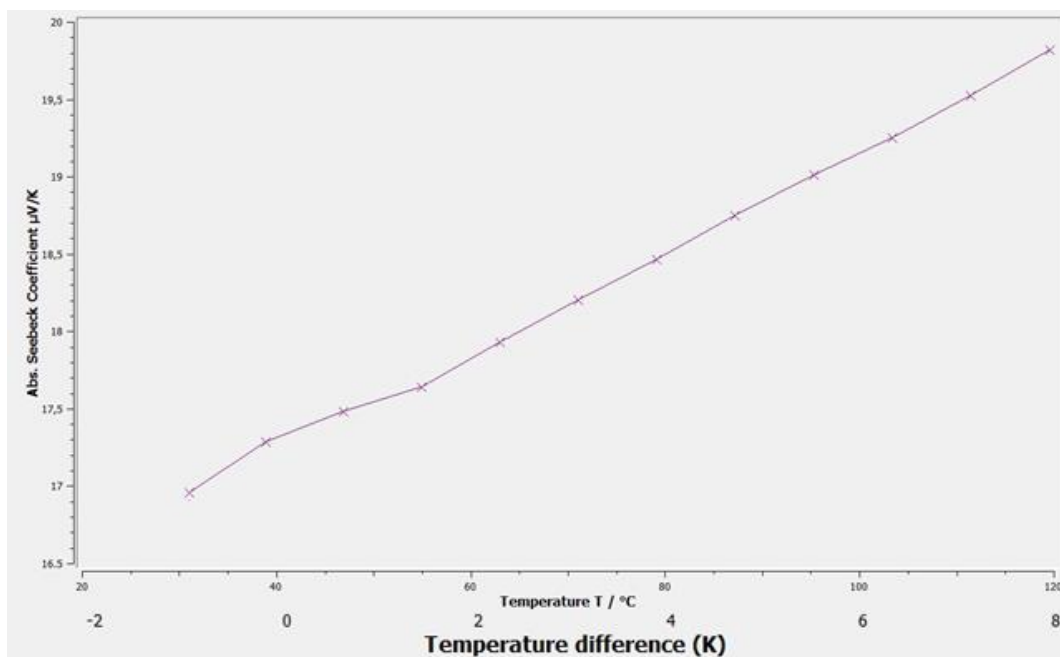


Fig. 15 - Andamento in temperatura del coefficiente di Seebeck del campione 3 di PEDOT:PSS dopo il trattamento in Etilene Glicole

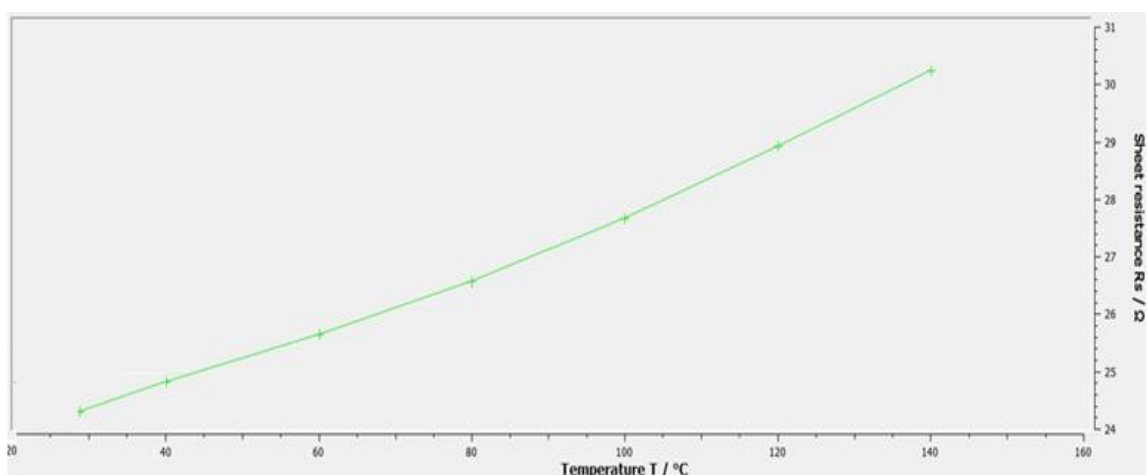


Fig. 16 - Andamento in temperatura della sheet resistance del campione 3 dopo il trattamento in Etilene Glicole

Si osserva che le curve in temperatura della sheet resistance del campione 3 hanno comportamento diverso in assenza e presenza di trattamento. In dettaglio, nel film senza trattamento la sheet resistance diminuisce con l'aumento della temperatura mentre dopo il trattamento la sheet aumenta all'aumentare della temperatura.

In figura 17 è riportata la foto SEM del campione 3 trattato con EG in cui si osserva ancora la buona uniformità del film.

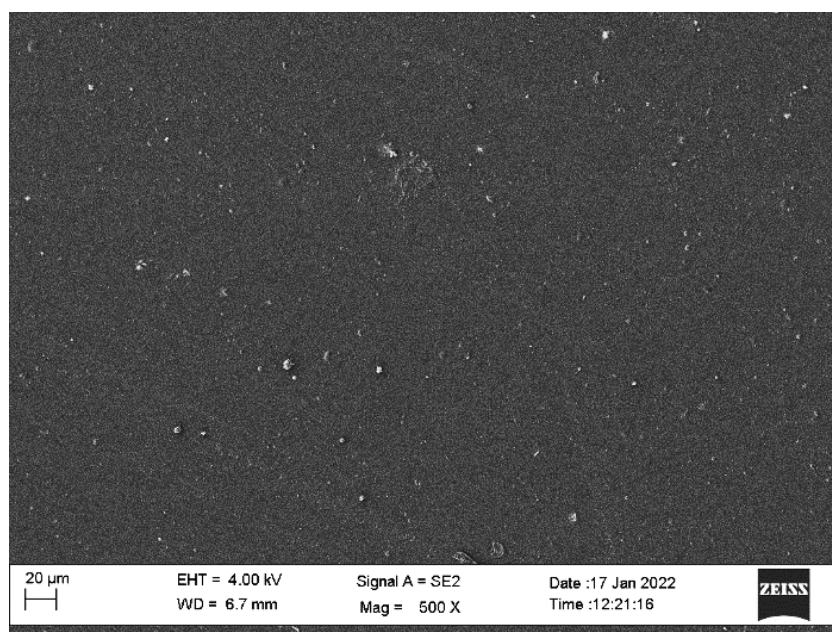


Fig. 17 - Immagine SEM del campione n.3 di PEDOT:PSS stampato e immerso in EG

2.3 Stampa da soluzione di PEDOT:PSS con nanotubi di carbonio

In letteratura sono descritti numerosi metodi per incrementare il power factor dei film di PEDOT:PSS mediante la realizzazione di film compositi di PEDOT-PSS con l'aggiunta di materiali organici ed inorganici [14,15]. Tra questi, la nostra attenzione è stata posta sulla realizzazione di soluzioni ibride di PEDOT:PSS con addizione di nanotubi di carbonio (PEDOT:PSS/CNT) [16-19]. .

Sebbene la realizzazione di film a partire da tali soluzioni ibride sia normalmente svolta mediante tecniche di casting e spin coating, in questo report è stato condotto lo studio e la realizzazione di film ibridi mediante tecnica serigrafica.

In particolare, sono state preparate soluzioni con differenti percentuali in peso (5, 10, 25 e 50%) del contenuto di CNT rispetto al PEDOT:PSS.

Le dispersioni di PEDOT:PSS/CNT hanno, in funzione della percentuale di CNT, valori di viscosità nell'intervallo 90-120 mPa*s, maggiori di quella della soluzione di PEDOT-PSS ma comunque non compatibili con la stampa serigrafica. Anche in questo caso è stato necessario effettuare un trattamento termico per aumentare la viscosità della soluzione mediante riscaldamento alla temperatura di 60°C in costante agitazione per tempi crescenti da 3 a 5 ore all'aumentare della percentuale di CNT. In questo modo la viscosità finale delle soluzioni ibride è stata di 150 mPa*s consentendone la stampa utilizzando i parametri di tabella III relativi al campione n. 3. Anche in questo caso le stampe sono state effettuate su un substrato di PEN opportunamente lavato e sottoposto a trattamento Corona per favorire l'adesione del film stampato.

In figura 18 sono mostrati film stampati con le diverse percentuali di CNT.

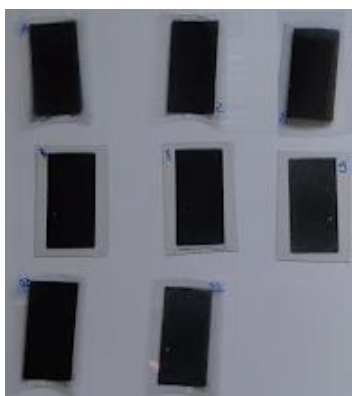


Fig. 18 - Film di PEDOT:PSS con diverse percentuali in peso di CNT

Purtroppo, anche se la soluzione è stata mantenuta in continua agitazione, non è stato possibile evitare l'aggregazione dei nanotubi e la conseguente bassa uniformità e alta rugosità dei film stampati soprattutto con le concentrazioni più alte di CNT.

Le immagini riportate in figura 19 mostrano la superficie e il profilo di un film stampato con il 50% di CNT ed evidenziano la presenza di numerosi picchi dovuti ad aggregati di nanotubi.

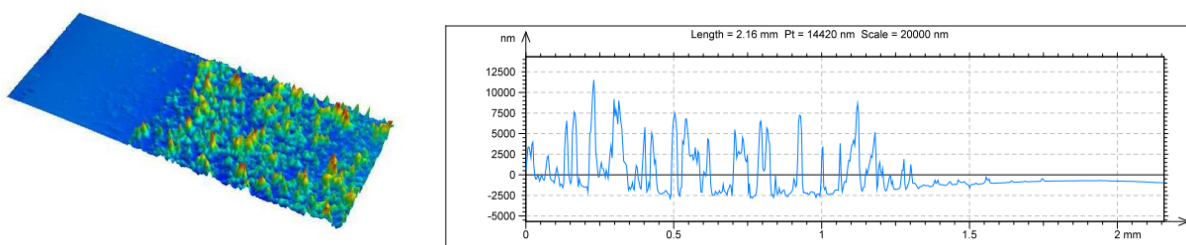


Fig. 19 - Immagine al profilometro ottico di un film di PEDOT:PSS/CNT con il 50% di CNT

La presenza di aggregati di CNT appare evidente anche dalle immagini SEM riportate in figura 20 in cui si può osservare che all'aumentare della percentuale di nanotubi dispersi nella soluzione di PEDOT:PSS aumenta la presenza di agglomerati di nanotubi in superficie.

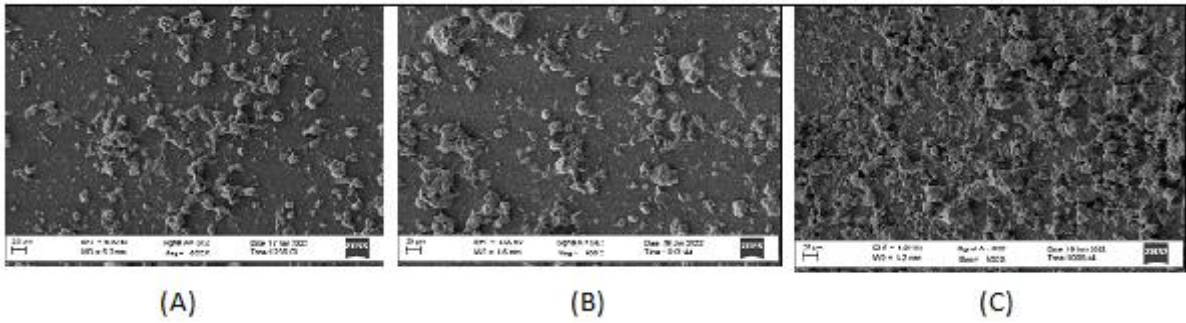


Fig. 20 - Foto SEM dei film stampati di A) PEDOT:PSS con 10% CNT B) PEDOT:PSS con 25% CNT C) PEDOT:PSS con 50% CNT

Analogamente a quanto fatto per i film di PEDOT:PSS, per migliorarne le caratteristiche elettriche i film stampati sono stati immersi in EG per 1 h e poi trattati termicamente a 140°C per 10 minuti. La presenza di aggregati sulla superficie rende complicata la determinazione dello spessore del film. Per avere una stima attendibile, lo spessore dei film è stato calcolato facendo la media dei valori su più aree ognuna in un punto diverso del film.

Le figure 19-22 e 21-24 mostrano il valore dello spessore misurato per alcuni film stampati.

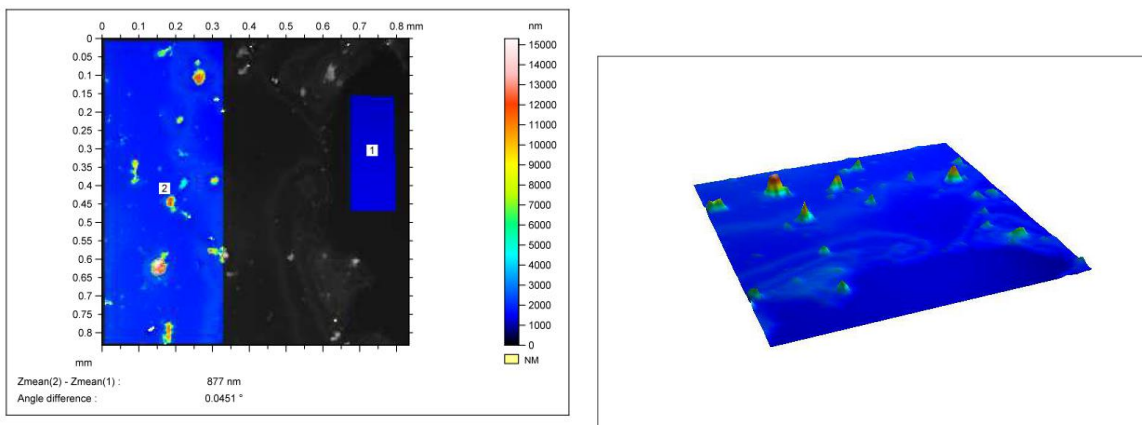


Fig. 21 - Misura spessore e superficie del film PEDOT:PSS con il 5% di CNT

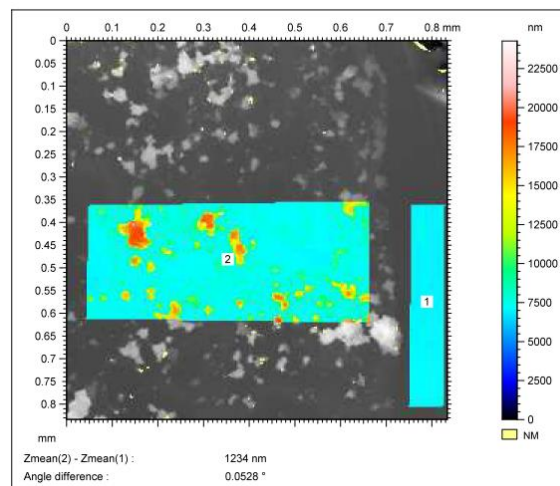


Fig. 22 - Misura spessore e superficie del film PEDOT:PSS con il 10% di CNT

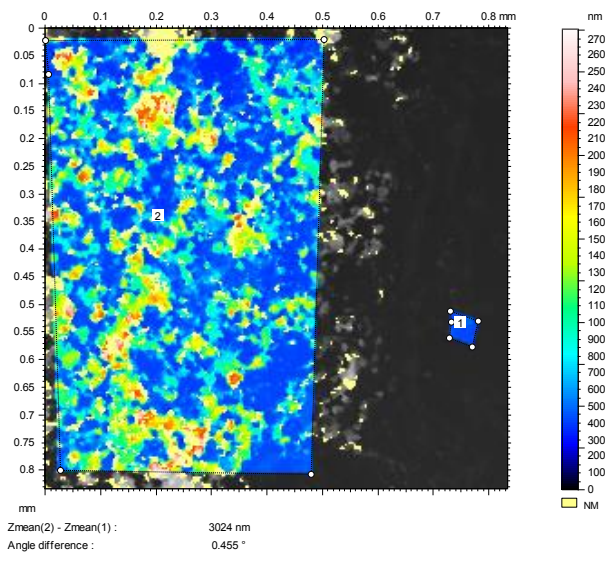


Fig. 23 - Misura spessore e superficie del film PEDOT:PSS con il 25% di CNT

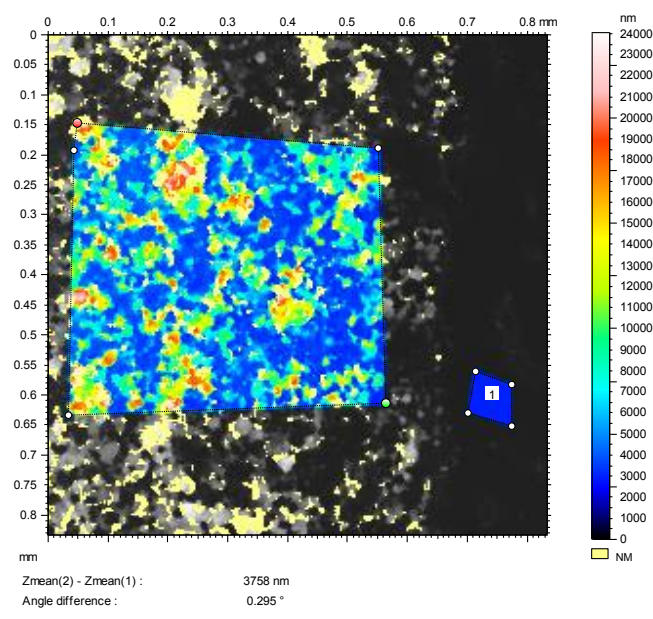


Fig. 24 - Misura spessore e superficie del film PEDOT:PSS con il 50% di CNT

Nelle figure 25-30 sono riportati, per alcuni campioni, i grafici di misura del coefficiente di Seebeck, il suo andamento al variare della temperatura e l'andamento della sheet resistance prima e dopo il trattamento dei film in EG.

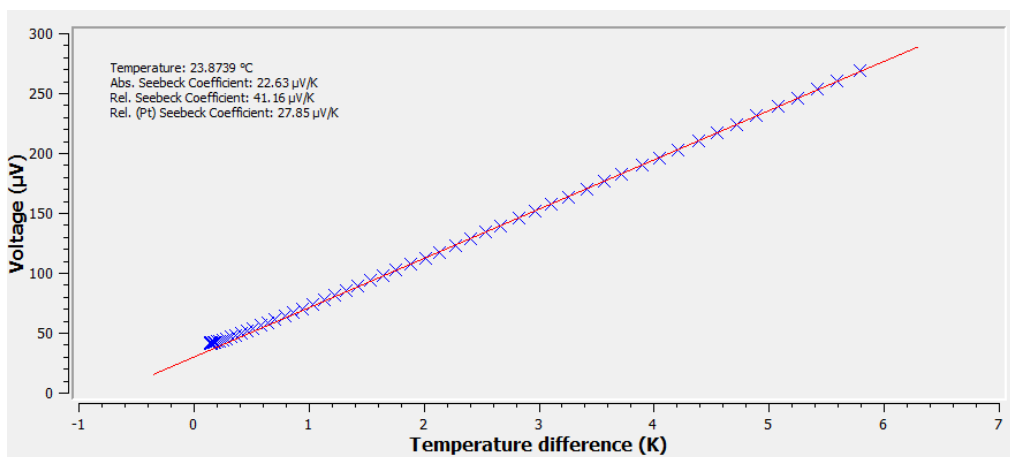


Fig. 25 - Coefficiente di Seebeck del film PEDOT:PSS con il 10% CNT prima del trattamento EG

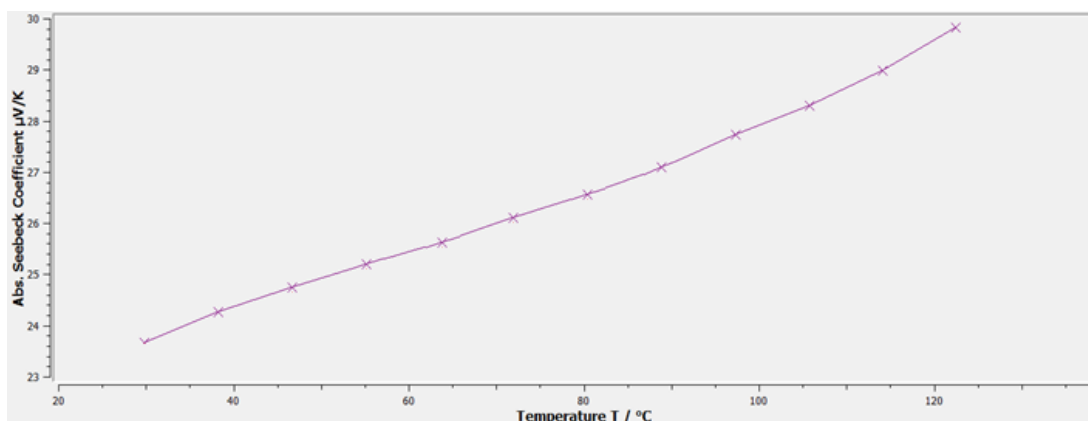


Fig. 26 - Andamento in temperatura del coefficiente di Seebeck del film -PEDOT:PSS con il 10% CNT prima del trattamento EG

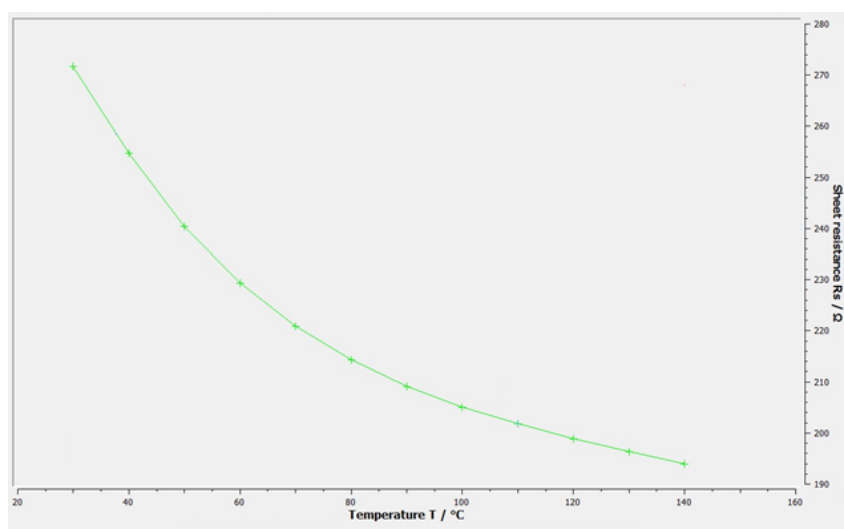


Fig. 27 - Andamento in temperatura della resistenza di strato del film PEDOT:PSS con il 10% CNT prima del trattamento EG

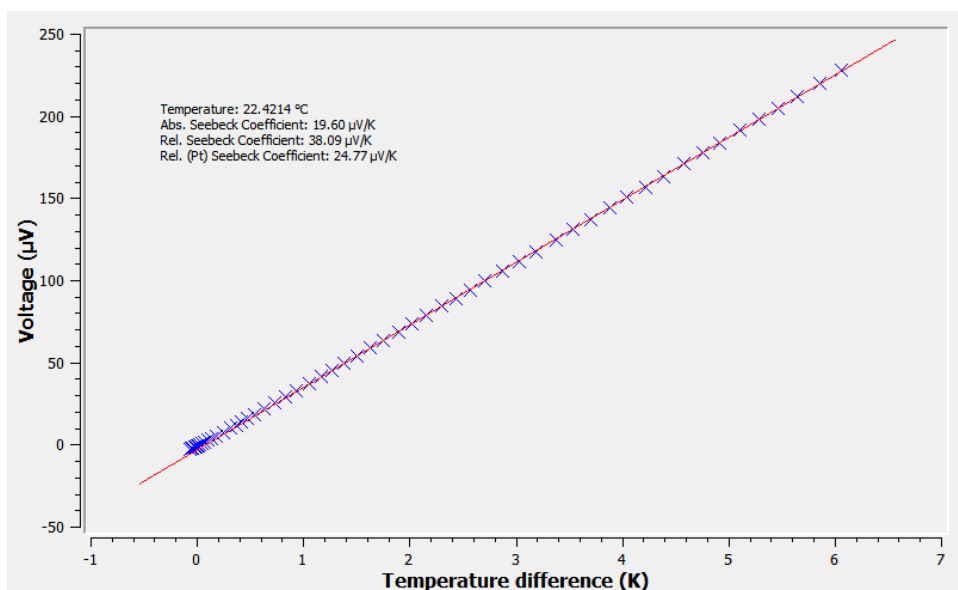


Fig. 28 - Coefficiente di Seebeck del film 10%CNT-PEDOT:PSS dopo il trattamento EG

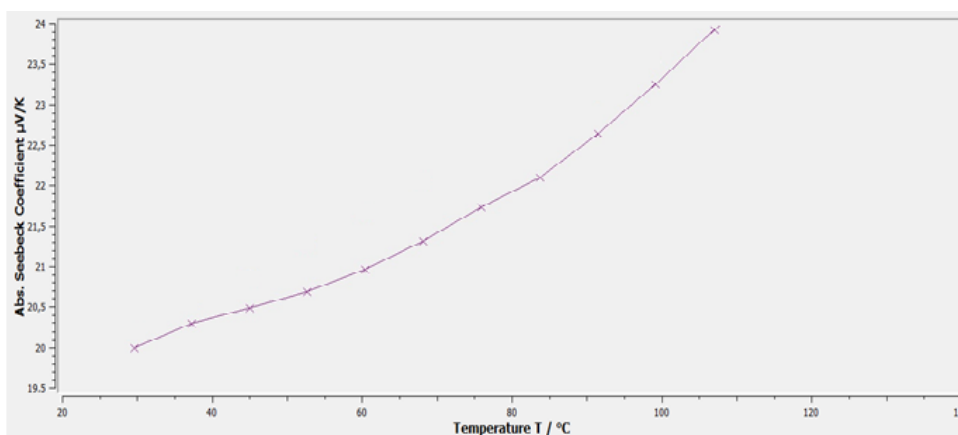


Fig. 29 - Andamento in temperatura del coefficiente di Seebeck del film PEDOT:PSS con il 10% CNT dopo il trattamento EG

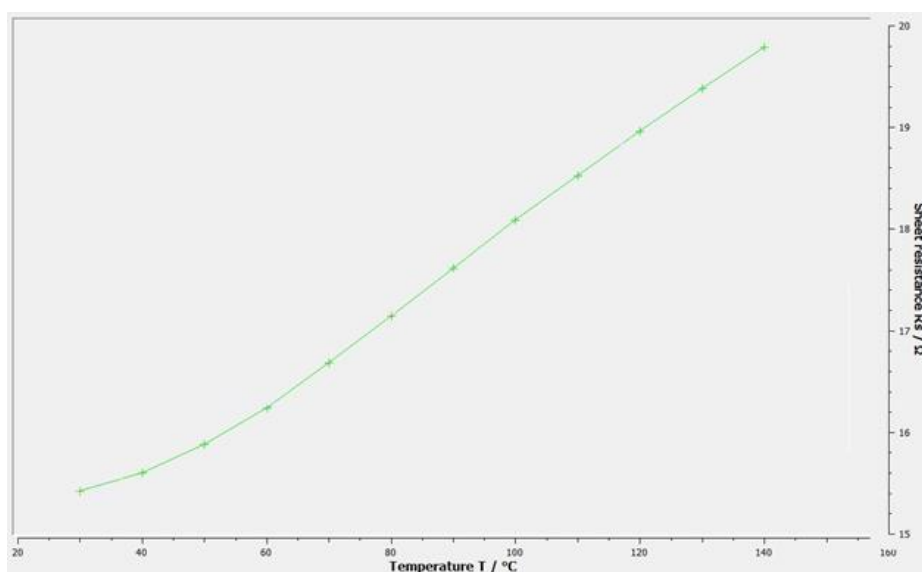


Fig. 30 - Andamento in temperatura della sheet resistance del film PEDOT:PSS con il 10% CNT dopo il trattamento EG

La tabella VIII riassume i valori dello spessore e le proprietà termoelettriche dei film stampati.

Tab. VIII - Proprietà elettriche dei film di PEDOT:PSS/ CNT prima e dopo trattamento in EG

CNT [%]	Senza trattamento EG					Con trattamento EG				
	Sheet res [Ω]	Spessore nm	Conducibilità [S/cm]	Seebeck [μV/°K]	Power Factor [μW/m²K²]	Sheet res [Ω]	Spessore nm	Conducibilità [S/cm]	Seebeck [μV/°K]	Power Factor [μW/m²K²]
0	3100	770	4.2	19.2	0.15	23.8	770	546	16.8	15.4
5	1000	877	11.4	17.1	0.33	23.2	877	491	16.3	13.1
10	280	1234	28.9	22.6	1.48	15.2	1234	533	19.6	20.5
25	215	3059	15.2	18.3	0.51	12.0	3059	272	16.2	7.1
50	180	3758	14.8	16.2	0.39	10.5	3758	242	15.1	5.5

Dai valori in tabella, in cui è stato riportato per confronto anche la riga relativa al film senza nanotubi (campione n. 3 della tabella VI), si osserva che senza trattamento in EG i film con nanotubi hanno in partenza valori di conducibilità e coefficiente di Seebeck maggiori rispetto al film di solo PEDOT:PSS; i valori del fattore di potenza sono comunque bassi. In seguito al trattamento in EG la conducibilità aumenta mentre il coefficiente di Seebeck diminuisce per tutti i film qualunque sia la percentuale di CNT. Il fattore di potenza PF risulta essere il più elevato per percentuali di CNT del 10% (PF=20.5) e risulta essere superiore a quello ottenuto per i film di solo PEDOT:PSS (PF=15.4).

Inoltre viene confermato il comportamento in temperatura della sheet resistance, e quindi della conducibilità, che, analogamente a quanto riscontrato per i film di solo PEDOT:PSS, anche per nei film di PEDOT:PSS/CNT, in assenza di trattamento diminuisce all'aumentare della temperatura mentre dopo trattamento in EG aumenta all'aumentare della temperatura.

In figura 31 sono confrontati gli andamenti in temperatura, 30-120 °C, del PF dei film di PEDOT:PSS e PEDOT:PSS/CNT con 10% di CNT. In entrambi i casi il PF aumenta con la temperatura con intervallo di variazione maggiore per il film ibrido.

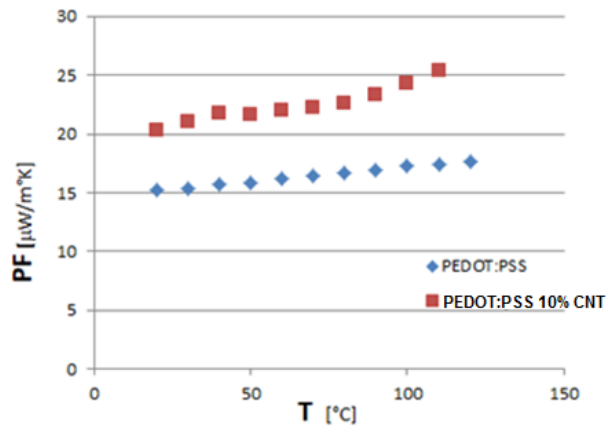


Fig. 31 - Andamento in temperatura del Power Factor dei film di PEDOT:PSS

Le figure seguenti mostrano gli andamenti dei principali parametri termoelettrici in funzione della percentuale di CNT dei film.

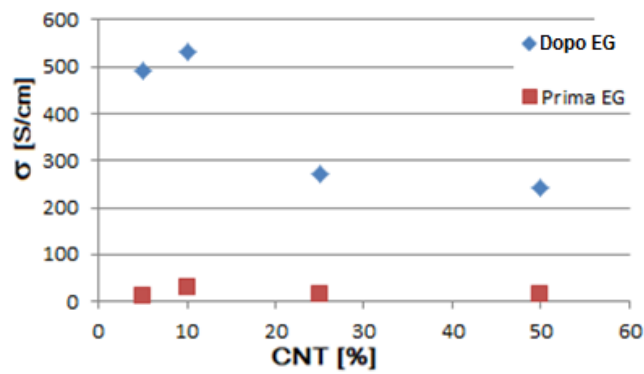


Fig. 32 - Andamento della conducibilità elettrica in funzione della percentuale di CNT del film di CNT/PEDOT:PSS

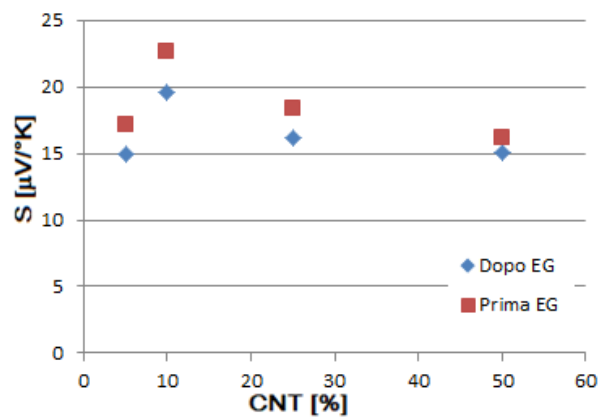


Fig. 33 - Andamento in funzione della percentuale di CNT del coefficiente di Seebeck

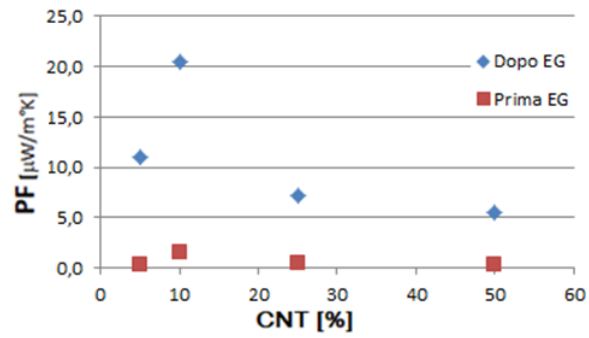


Fig. 34 - Andamento in funzione della percentuale di CNT del Power factor del film di CNT/PEDOT:PSS

Gli andamenti sono molto simili per il coefficiente di Seebeck e per il fattore di potenza, sia senza che con trattamento EG con massimo per la percentuale del 10% di CNT. Anche la conducibilità massima è stata ottenuta per percentuale del 10% di CNT.

3 Conclusioni

Durante il terzo anno di attività di ricerca, sono stati preparati e caratterizzati inchiostri di PEDOT:PSS e PEDOT:PSS/CNT con percentuali di CNT nell'intervallo di concentrazione di 5-50% in peso. Da questi inchiostri sono stati ottenuti film mediante stampa serigrafica su substrato flessibile PEN.

Gli inchiostri di PEDOT:PSS e PEDOT:PSS/CNT appena preparati non hanno mostrato caratteristiche di viscosità compatibili con la stampa serigrafica e quindi non permettono di ottenere film con spessore e uniformità necessarie per applicazioni termoelettriche. E' stato quindi necessario sottoporre gli inchiostri ad alcuni trattamenti termici con lo scopo di aumentarne il valore di viscosità. L'inchiostro ottimale per la stampa screen-printing è stato ottenuto trattando la soluzione iniziale in un bagno ad olio a 60°C per 6 ore con valori di viscosità di 150 mPa*s senza dar luogo alla formazione di particelle solide e/o grumi.

Dopo aver ottimizzato gli inchiostri e i parametri di stampa (velocità di racla, snap-off e pressione racla), sono stati ottenuti film uniformi ed omogenei di PEDOT:PSS a differenza dei film con percentuali in peso di CNT in cui sono presenti agglomerati di nanotubi sulla superficie. Successivamente i film sono stati caratterizzati otticamente, elettricamente e morfologicamente. In particolare, sono stati misurati parametri termoelettrici come il coefficiente di Seebeck e il relativo Power Factor (PF). Per tutti i film stampati sono stati ottenuti valori di Seebeck tra 12-22 [$\mu\text{W}/\text{K}$] ma con bassi valori di PF. Per migliorarne le proprietà termoelettriche, i film di PEDOT:PSS e PEDOT:PSS/ CNT sono stati sottoposti a trattamento per immersione in etilene glicole (EG). Tale trattamento induce un notevole aumento della conducibilità elettrica dei film e una diminuzione del coefficiente di Seebeck. Il fattore di potenza in tutti i casi aumenta. I valori migliori di conducibilità, coefficiente di Seebeck e fattore di potenza pari a 20.5 [$\mu\text{W}/\text{m}^2\text{K}^2$] si ottengono con il film di PEDOT:PSS/CNT con il 10% di CNT.

La stampa serigrafica di film di PEDOT:PSS ibridi può essere migliorata utilizzando metodi di preparazione della soluzione che riducano al minimo la formazione di agglomerati e permettano di realizzare film di spessore uniforme.

Inoltre, in futuro potranno essere realizzati film di PEDOT:PSS ibridi aggiungendo in soluzione nanotubi di diverso tipo (SWCNT, MWCNT) oppure altri tipi di materiali organici e/o inorganici.

4 Riferimenti bibliografici

- [1] G. Chen, W. Xu, D. Zhu, *J. Mater. Chem. C* 5 (2017) 4350–4360
- [2] M. Bharti, A. Singh, S. Samanta, D.K. Aswal, *Prog. Mater. Sci.* 93 (2018) 270–310
- [3] H. Yao, Z. Fan, H. Cheng, X. Guan, C. Wang, K. Sun, J. Ouyang, *Macromol. Rapid Commun.* 39 (2018)
- [4] Q. Wei, M. Mukaida, K. Kirihara, Y. Naitoh, T. Ishida, *Materials* 8 (2015) 732–750
- [5] Y. Yang, H. Deng, Q. Fu, , *Materials Chemistry Frontiers* 4 (2020) 3130–3152
- [6] .Y. Li, Y. Du, Y. Dou, K. Cai, J. Xu, *Synth. Met.* 226 (2017) 119–128
- [7] J. Xiong, F. Jiang, W. Zhou, C. Liu, J. Xu, , *RSC Adv.* 5 (2015) 60708–60712
- [8] G.H. Kim, L. Shao, K. Zhang, K.P. Pipe, *Nat. Mater.* 12 (2013) 719–723,
- [9] W. Lee, Y.H. Kang, J.Y. Lee, K.-S. Jang, S.Y. Cho, *RSC Adv.* 6 (2016) 53339–5334
- [10] H. Okuzaki, Y. Harashina and H. Yan, *Eur. Polym. J.*, 2009, 45, 256.
- [11] Y. H. Kim, C. Sachse, M. L. Machala, C. May, L. Müller-Meskamp and K. Leo, *Adv. Funct. Mater.*, 2011, 21, 1076
- [12] D. A. Mengistie, C.-H. Chen, K. M. Boopathi, F. W. Pranoto, L.-J. Li and C.-W. Chu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, 7, 94.
- [13] W. Lee, Y. Hun Kang, J. Young Lee, Kwang-Suk Jang, S. Yun Cho, *RCS Advances Issue 58, 2016*
- [14] L. Chen, W. Liu, X. Su, S. Xiao, H. Xie, C. Uher, X. Tang, *Synth. Met.* 229 (2017) 65–71
- [15] K. Zhang, Y. Zhang, S. Wang, *Sci. Rep.* 3 (2013) 3448
- [16] L. Zhang, Y. Harima, I. Imae, *Org. Electron.* 51 (2017) 304–307.
- [17] D. Kim, Y. Kim, K. Choi, J.C. Grunlan, C. Yu, *ACS Nano* 4 (2010) 513–523,
- [18] Q. Jiang, X. Lan, C. Liu, H. Shi, Z. Zhu, F. Zhao, J. Xu, F. Jiang, *Materials Chemistry Frontiers* 2 (2018)
- [19] I. Haruka, Y. Keiichilmato, Y. Ooyama, *Composites Communications Volume 27, October 2021, 100897.*