



Ricerca di Sistema elettrico

Sviluppo e realizzazione in scala laboratorio di film pireoelettrici ottenuti mediante processi di stampa e/o coating (LA1.6)

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

SVILUPPO E REALIZZAZIONE IN SCALA LABORATORIO DI FILM PIROELETTRICI OTTENUTI MEDIANTE PROCESSI DI STAMPA E/O COATING (LA1.6)

G. Sico, M. Montanino, R. Miscioscia, F. Loffredo, C. Borriello (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: 'Materiali di frontiera per usi energetici'

Linea di attività: *LA1.6 - Sviluppo ed ottimizzazione dei materiali piroelettrici*

Responsabile del Progetto: Daniele Mirabile Gattia, ENEA

Indice

SOMMARIO	3
1 INTRODUZIONE	4
2 SVILUPPO E REALIZZAZIONE DI FILM PIROELETTRICI SU SCALA LABORATORIO	4
2.1 OTTIMIZZAZIONE FORMULAZIONE DI INCHIOSTRI A BASE DI PVDF	5
2.2 COMPOUNDING CON BaTiO_3	7
2.3 EFFETTO DEL TRATTAMENTO CORONA DEL SUBSTRATO	9
3 CONCLUSIONI	13
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	14

Sommario

L'impiego di materiali piroelettrici per il recupero di cascami termici è una delle proposte più recenti nell'ambito dell'energy harvesting e pertanto ancora poco esplorata. Dal momento che le particolari caratteristiche di funzionamento di dispositivi basati su tali materiali li rendono potenzialmente compatibili con le convenzionali tecniche di stampa e coating per la loro deposizione in forma di film, l'obiettivo di questa ricerca è stato quello di provare a sviluppare materiali piroelettrici potenzialmente idonei ad essere processati mediante tecniche innovative di processo per la realizzazione di futuri dispositivi a basso costo e basso impatto ambientale.

In questo report, come previsto nel PTR del progetto, sono stati ultimati i lavori relativi alla LA 1.6 riguardanti l'ottimizzazione sia della formulazione degli inchiostri contenenti i materiali piroelettrici studiati sia del loro processo di deposizione. In particolare, in base ai risultati ottenuti durante la precedente annualità sullo sviluppo degli inchiostri (WP1 LA 1.5) e dai test preliminari di verifica della funzionalità di film stampati (WP2 LA 2.5), si è proceduto ad ottimizzare le formulazioni degli inchiostri a base di PVDF, allo scopo di cercare da un lato di migliorare il film-forming in processi multistrato e dall'altro di provare ad incrementare la frazione di fasi cristalline elettroattive del PVDF. Infine, è stato sperimentato il pre-trattamento corona del substrato come metodo, compatibile con i processi di deposizione da soluzione, per provare ad indurre una polarizzazione significativa di tali fasi; infatti, è noto che affinché un film di materiale piroelettrico possa esibire adeguate funzionalità piroelettriche, è necessario che vi sia un elevato grado di allineamento di dipolo del film, aspetto potenzialmente limitante dei processi di deposizione da soluzione. Grazie ai risultati positivi ottenuti, sono stati realizzati, su scala laboratorio, mediante bar coating, film aventi funzionalità piroelettriche.

1 Introduzione

Scopo dell'attività di ricerca è stato quello di provare a sviluppare materiali piroelettrici potenzialmente depositabili mediante convenzionali tecniche di stampa e coating per la realizzazione di film piroelettrici, verificandone l'efficacia e la fattibilità di impiego. Infatti, sebbene ad oggi non risultano esempi dell'uso di tali tecniche nell'ambito applicativo dei materiali piroelettrici, le particolari caratteristiche fisiche di questi ultimi li rendono potenzialmente compatibili con i convenzionali processi di stampa e coating per la loro deposizione in forma di film sottili con apprezzabili vantaggi in termini di versatilità (geometrie arbitrarie, larghe aree), basso costo e potenziale rapida scalabilità industriale. Di contro, tali tecniche di produzione da soluzione possono non offrire un opportuno controllo della microstruttura del film durante la sua formazione [1-3], mentre le prestazioni piroelettriche dipendono fortemente dal grado di allineamento di dipolo del film secondo una specifica direzione [4].

Nel corso della terza annualità, oggetto di questo report, sono state eseguite prove di laboratorio volte all'ottimizzazione delle formulazioni di inchiostri a base di PVDF, preparati durante la precedente annualità (WP1 LA 1.5), giudicato il materiale piroelettrico più promettente da sviluppare, anche in base alla caratterizzazione funzionale preliminare svolta (WP2 LA 2.5). In particolare, sono state variate le concentrazioni degli inchiostri nella deposizione multistrato, fondamentale nella stampa, al fine di cercare di migliorare il film-forming, in termini di uniformità dello spessore e di riduzione della rugosità superficiale degli strati depositati in successione. Si è inoltre provato ad incrementare la frazione di fasi cristalline elettroattive dei film di PVDF, aumentando (oltre il 10wt%) il contenuto di nanofiller cristallino (BaTiO_3) rispetto alla precedente annualità. Utilizzando alcuni di questi inchiostri preparati, sono stati realizzati dei film mediante bar coating per studiare sia le loro caratteristiche morfologiche di film-forming che quelle strutturali necessarie ad assicurare ai film proprietà piroelettriche. Infine, è stato provato il pre-trattamento corona del substrato come metodo, compatibile con i processi di deposizione da soluzione, per cercare di indurre una polarizzazione significativa delle fasi elettroattive nei film depositati. Tale verifica è stata condotta mediante test della funzionalità utilizzando una metodica ed un set-up sperimentale sviluppato ad hoc durante la precedente annualità (WP2 LA 2.5).

2 Sviluppo e realizzazione di film piroelettrici su scala laboratorio

Nei processi di deposizione di film da soluzione, come stampa e coating, il materiale attivo di interesse deve essere trasferito sul substrato per mezzo di un sistema fluido multicomponente, detto inchiostro, avente opportune caratteristiche in termini di concentrazione, viscosità, tensione superficiale e stabilità, a seconda della specifica tecnica di deposizione [5]. La corretta formulazione di un inchiostro coinvolge la conoscenza e regolazione di numerosi parametri chimico-fisici, dalla cui combinazione dipende criticamente la qualità del film di inchiostro depositato. Tuttavia, nel caso specifico dei film piroelettrici, una buona qualità del film, in termini di omogeneità e bassa difettosità, non basta da sola a garantire anche una buona funzionalità del film in un dispositivo. Infatti, è necessario che vi sia primariamente un livello significativo di polarizzazione spontanea nel film e che vi sia poi anche un alto grado di allineamento di dipolo [6]. Controllare quest'allineamento risulta un compito critico in processi di deposizione da soluzione, dal momento che questi, per loro natura, processano e realizzano materiali policristallini, producendo film omogenei aventi tipicamente orientazioni casuali dei cristalli, o indesiderate per l'applicazione piroelettrica.

Nel corso della precedente annualità, l'attività di ricerca sul PVDF si è concentrata sulla sperimentazione di solventi polari, condizioni di asciugatura e additivazione con nanofiller, allo scopo di promuovere la cristallizzazione delle fasi elettroattive polari nel film. La caratterizzazione eseguita ha dimostrato che è possibile ottenere efficacemente un'apprezzabile frazione di fase polare utilizzando un solvente misto DMSO/acetone al 50/50wt% ed una temperatura di asciugatura del film di inchiostro di 50°C. Inoltre, è stato anche osservato che l'aggiunta di nanopolveri di BaTiO₃ appare favorire ulteriormente la formazione di fasi polari. È bene ricordare che soltanto le fasi β e γ del PVDF sono cristalline polari [7] e possono dar luogo ad un'eventuale risposta piroelettrica [8, 9].

Nei paragrafi seguenti, sono riportati i principali risultati sperimentali ottenuti durante la terza annualità di progetto riguardanti: l'ottimizzazione delle formulazioni di inchiostri a base di PVDF, al fine di migliorare il film-forming in deposizioni multistrato; l'effetto dell'aumento del contenuto di BaTiO₃ oltre il 10% in peso rispetto al PVDF; l'effetto del pre-trattamento corona del substrato come strumento con cui cercare di indurre una polarizzazione significativa delle fasi elettroattive nei film depositati.

2.1 Ottimizzazione formulazione di inchiostri a base di PVDF

Nel corso della precedente annualità, sono state effettuate numerose campagne di stampa (LA 2.5), anche multistrato, allo scopo di valutare la possibilità di realizzare film di PVDF con spessori > 1 μ m: questo infatti si rende necessario nella realizzazione di dispositivi al fine di scongiurare il manifestarsi di possibili micro-cortocircuiti. In particolare, i risultati migliori in termini di qualità di stampa sono stati ottenuti sovrapponendo fino a 5 strati dello stesso inchiostro al 10wt% di PVDF, raggiungendo variazioni dello spessore del 15% ed una variazione della rugosità pari al 4 % dello spessore. Sebbene tali variazioni risultino accettabili nel settore della stampa, queste potrebbero limitare le prestazioni del film in dispositivo. In dettaglio, la rugosità superficiale può compromettere il trasferimento di carica elettrica tra il film piroelettrico e gli elettrodi risultando in una corrente di perdita (minore efficienza) e una ridotta durata del dispositivo stesso sia in termini di prestazioni che di vita (maggiore degrado/invecchiamento).

Pertanto, si è deciso di intervenire sulla concentrazione dell'inchiostro durante la sovrapposizione di strati depositati in successione, allo scopo di provare a migliorare ulteriormente il film-forming del PVDF multistrato, in termini di uniformità dello spessore, ridotta difettosità ed omogeneità dello strato depositato. Infatti, è stato osservato che la qualità del multistrato può migliorare variando la concentrazione degli inchiostri da sovrapporre (a parità degli altri parametri di processo) rispetto ad utilizzare una concentrazione fissa [10].

Le prove di stesura sono state realizzate su substrati di ITO-PET, mediante bar coating utilizzando una barra avente profondità pari a 24 μ m. Gli inchiostri di PVDF sono stati preparati in diverse concentrazioni (10-15wt%) diluendo il PVDF con il 50/50wt% di DMSO/acetone che, durante la precedente annualità di progetto, ha mostrato le migliori proprietà di processo tra tutte le miscele investigate. I film depositati sono stati quindi asciugati in stufa a 50°C per un'ora prima di essere caratterizzati. Macroscopicamente, non sono state osservate differenze nella sovrapposizione dei diversi inchiostri preparati, che è apparsa uniforme e priva di difetti in tutti i casi. Dal momento che la caratterizzazione microscopica, effettuata con l'ausilio di un profilometro ottico ad interferometria (Taylor Hobson, modello Talysurf CCI HD), ha rivelato che la rugosità superficiale del film prodotto diminuisce all'aumentare della diluizione dell'inchiostro, si è proceduto a sovrapporre strati aventi concentrazione di PVDF decrescente al crescere del numero di strati sovrapposti. I risultati migliori sono stati ottenuti sovrapponendo in progressione 3 inchiostri aventi concentrazione del 12,

10, 8wt% di PVDF rispettivamente (dal primo al terzo strato). Un siffatto multistrato presentava uno spessore di $2,1 \pm 0,19 \mu\text{m}$ (variazione del 9%) ed una rugosità finale di $0,11 \pm 0,03 \mu\text{m}$ (variazione < 2 % dello spessore), migliorando il risultato ottenuto nella precedente annualità (variazione dello spessore del 15% e della rugosità del 4 % dello spessore). Una maggiore quantità di solvente negli inchiostri sovrapposti, sempre più diluiti, migliora lo spreading dell'inchiostro sullo strato pre-depositato, portando due vantaggi: da un lato migliora la distribuzione del PVDF, convogliando più solido nelle valli dello strato sottostante, e dall'altro contiene la rugosità superficiale, sciogliendo maggiormente i suoi picchi. Infatti, la rugosità dei 3 strati (Figura 1) risulta molto simile e solo debolmente crescente all'aumentare del numero di strati sovrapposti (rugosità I strato: $0,10 \pm 0,01 \mu\text{m}$; rugosità II strato: $0,10 \pm 0,02 \mu\text{m}$; rugosità III strato: $0,11 \pm 0,03 \mu\text{m}$).

La qualità del multistrato preparato è stata anche confermata dall'elevata omogeneità del film. In figura 2, è riportato, a titolo di esempio, l'andamento della trasmittanza ottica al variare della lunghezza d'onda per un campione del suddetto PVDF multistrato, effettuando un campionamento con aree circolari (diametro 2 cm) su di un'area di 4 cm x 4 cm, utilizzando uno spettrofotometro UV-visibile (Lambda 900, Perkin Elmer). Come è possibile osservare, le curve si presentano pressoché sovrapposte; prendendo come riferimento la lunghezza d'onda di 550 nm, la trasmittanza risulta $T_{550} = 85,8 \pm 0,7$, presentando quindi una variazione < 1%.

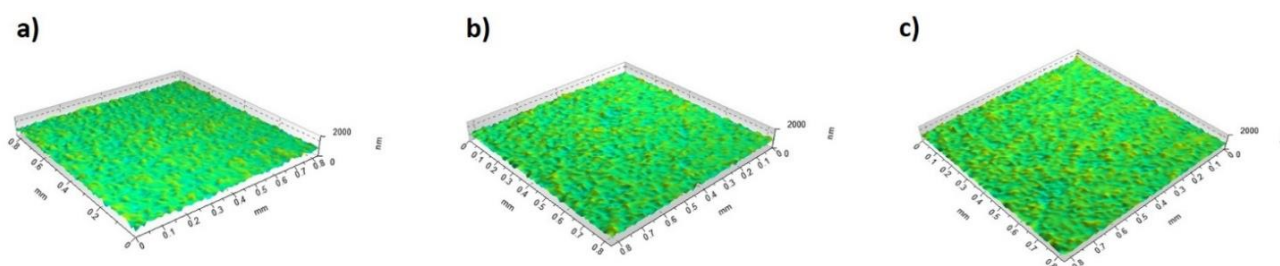


Figura 1. Topografia superficiale di film multistrato di PVDF depositato mediante bar coating: a) primo strato; b) secondo strato; c) terzo strato.

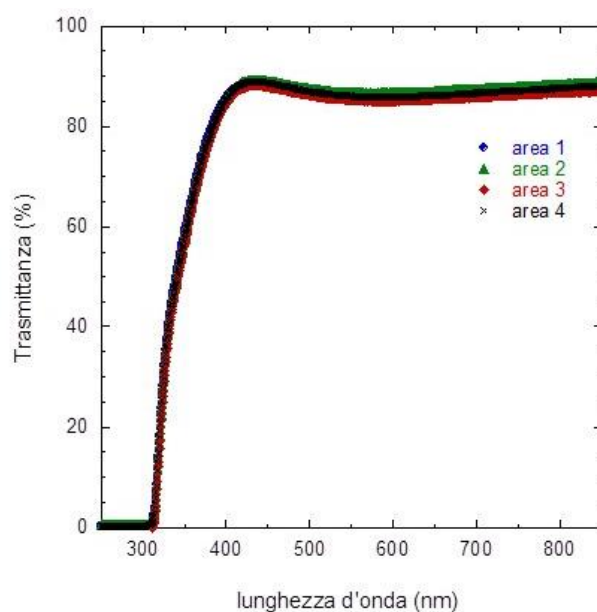


Figura 2. Trasmittanza ottica, campionata su diverse aree, di film multistrato di PVDF (3 strati sovrapposti aventi concentrazione decrescente pari al 12, 10, 8wt% di PVDF) depositato con bar coating al variare della lunghezza d'onda.

I film multistrato di PVDF preparati con il metodo a concentrazione decrescente di inchiostro sono stati poi ripreparati su foglio di alluminio e caratterizzati ai raggi X, allo scopo di valutare e confermare i contributi delle fasi cristalline del PVDF. Come si può osservare dal grafico di figura 3, i diffrattogrammi dei sistemi multistrato di PVDF presentano un picco dominante a circa $2\theta = 20.4^\circ$, attribuito soprattutto alla fase β (200/110), e sovrapposto al picco in posizione $2\theta = 20.2^\circ$ della fase γ [11], mentre la spalla sulla sinistra di tale picco è la somma di contributi delle fasi α e γ [12]; inoltre, si osserva che il contenuto relativo alle fasi elettroattive β e γ risulta aumentato con la sovrapposizione di tre strati. Pertanto, i multistrato così preparati presentano quindi un'elevata frazione di fase polare (β e γ), confermando l'efficacia del metodo, messo a punto nella precedente annualità (LA 1.5), basato sulla cristallizzazione da soluzione mediante evaporazione di solvente polare a bassa temperatura.

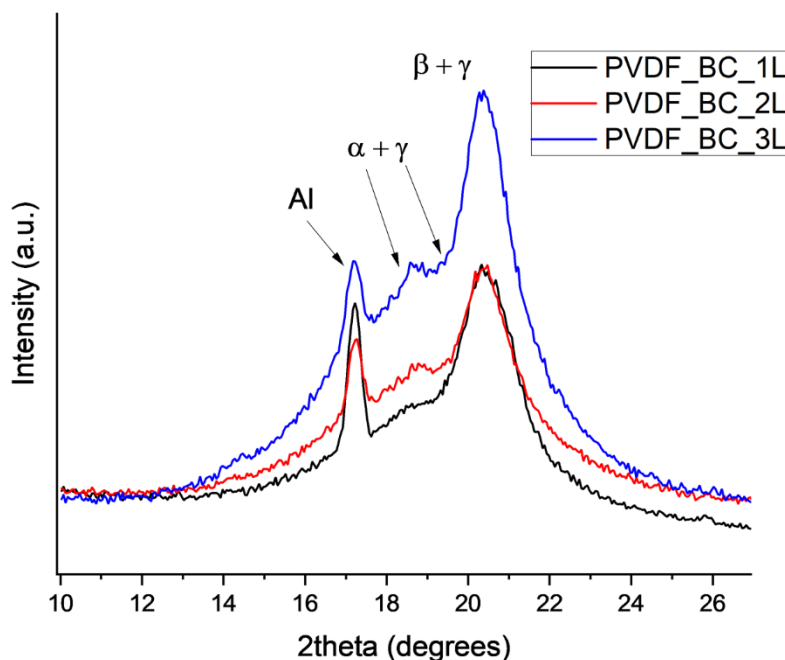


Figura 3. Spettri a raggi X (Cu $K\alpha$) di film multistrato di PVDF depositati su substrato di alluminio mediante bar coating (BC): uno strato (1L), due strati (2L) e tre strati (3L).

2.2 Compounding con BaTiO₃

Nel corso della precedente annualità di progetto, è stato osservato che l'aggiunta di piccole quantità (fino al 10wt%) di nanopolveri di BaTiO₃ favoriva un possibile aumento delle fasi elettroattive β e γ del PVDF all'aumentare della sua percentuale. Sulla scorta di questo risultato, si è deciso di investigare l'effetto sulla cristallinità del PVDF incrementando la quantità di filler. Pertanto, sono state preparate soluzioni di PVDF (al 12wt%), disciolto in DMSO/acetone 50/50wt, aggiungendo nanopolvere di BaTiO₃ in percentuali superiori al 10% in peso rispetto al PVDF (in particolare, 15, 20 e 30wt%). I diversi inchiostri preparati sono stati poi

depositati su foglio di alluminio mediante bar coating ed asciugati in stufa alla temperatura di 50°C per 1h. Nella figura 4 sono riportati i diffrattogrammi ottenuti ai raggi X per gli stessi campioni. Si osserva l'incremento del segnale (100) del BaTiO₃ all'aumentare della sua concentrazione. Non si osserva invece un incremento sostanziale delle fasi cristalline del PVDF: superata la concentrazione del 10% i rapporti tra i segnali relativi alle varie fasi restano pressoché costanti. Tuttavia, l'analisi risulta piuttosto complessa per la parziale sovrapposizione dei picchi del BaTiO₃ e dell'Al.

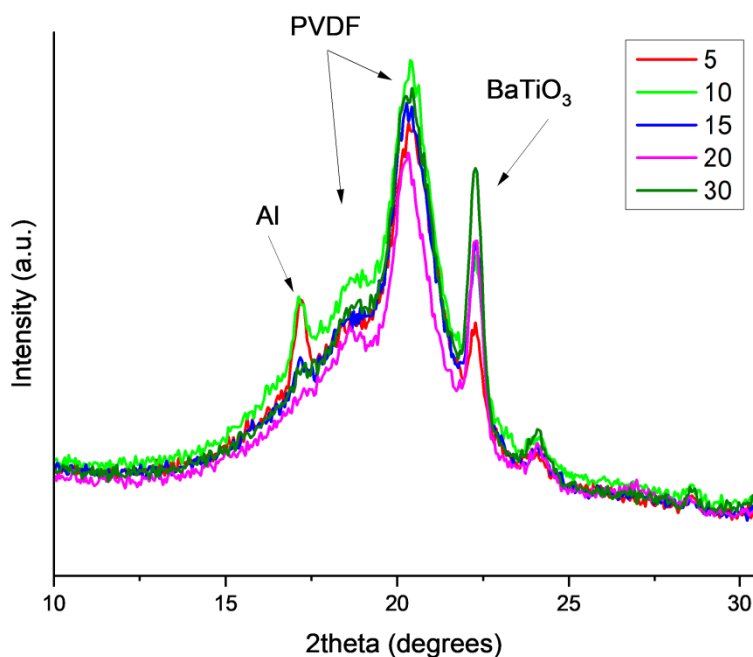


Figura 4. Spettro a raggi X (Cu α) di film di compositi PVDF/ BaTiO₃ contenenti dal 5 al 30% in peso di BaTiO₃.

Un'ulteriore analisi dei campioni di PVDF additivati è stata effettuata mediante spettroscopia Raman andando a studiare l'effetto dell'introduzione del filler sull'intensità delle bande Raman tipiche delle diverse forme cristalline del PVDF evidenziate in figura 5, in cui è riportato, a titolo di esempio, lo spettro misurato nella regione 400-950cm⁻¹ di un film di PVDF contenente il 15% di BaTiO₃. L'analisi si è concentrata principalmente sulle bande del PVDF centrate a 787cm⁻¹, 814cm⁻¹ e 840cm⁻¹ attribuibili rispettivamente alla presenza di cristalli di PVDF in forma α e γ , e nel caso della banda a 840cm⁻¹ alla presenza sia di campione in forma β che γ . È stata esclusa dallo studio la banda centrata intorno a 514cm⁻¹ tipica del PVDF in sola forma β perché parzialmente sovrapposta con una banda debole del BaTiO₃ centrata a ~520cm⁻¹ (attribuita ai modi vibrazionali A1(3TO) + E(4TO) del filler) [13]. Tale contributo risulta sempre più significativo all'aumentare della concentrazione di filler e quindi per le concentrazioni analizzate in questo ultimo studio. Dalla figura 5 emerge subito che il campione analizzato è una miscela complessa di diverse fasi cristalline. Per cercare di comprendere l'effetto della concentrazione di BaTiO₃ sul polimorfismo del campione, il rapporto di intensità I_{787}/I_{840} (ossia $I_{\alpha}/I_{(\beta+\gamma)}$) e I_{814}/I_{840} (ossia $I_{\gamma}/I_{(\beta+\gamma)}$) è stato valutato al variare della concentrazione di filler, da cui si può desumere un decremento del valore di entrambi i rapporti all'aumentare della concentrazione di BaTiO₃ che sembra suggerire un incremento della fase β nei campioni (figura 6). Ad ogni modo, la stima precisa delle frazioni di fasi del PVDF appare alquanto complessa con le sole tecniche usate. Pertanto, alla luce delle

attività svolte, i possibili effetti positivi che possono derivare dall'introduzione del BaTiO₃ in matrice di PVDF, sono da destinare ad un approfondimento specifico, da dedicare a possibili sviluppi progettuali futuri.

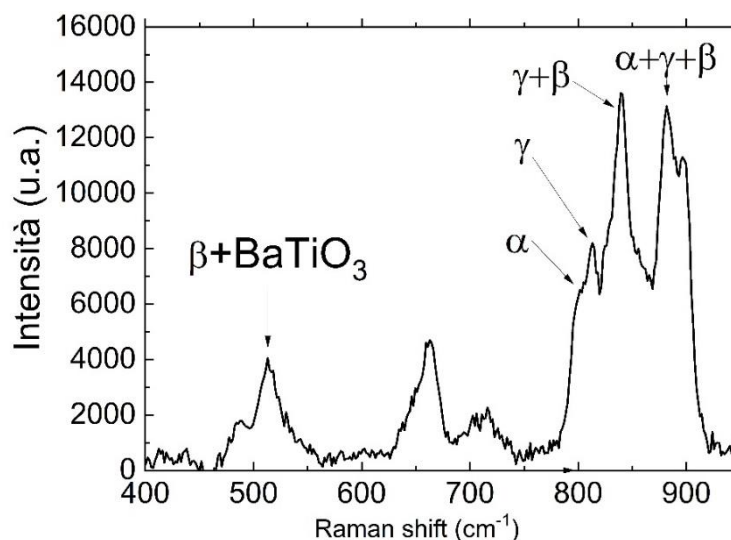


Figura 5. Spettro Raman di un film di PVDF con 15% di BaTiO₃ con attribuzione delle principali bande associate alle diverse forme cristalline del PVDF.

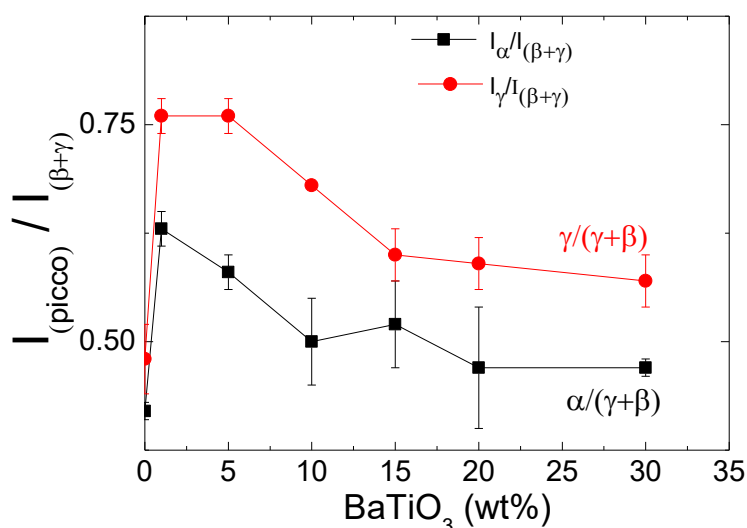


Figura 6. Rapporti tra le intensità delle bande centrate a 787 cm⁻¹ (forma α) e 814 cm⁻¹ (forma γ) e la banda posizionata a 840cm⁻¹ (forme polari β e γ) in funzione della percentuale di BaTiO₃ nel film di PVDF.

2.3 Effetto del trattamento corona del substrato

La presenza di fasi cristalline elettroattive polari β e γ (Figura 3), ottenute efficacemente attraverso l'evaporazione di solvente polare a bassa temperatura, rappresenta una condizione necessaria ma da sola non sufficiente a garantire l'eventuale risposta piroelettrica di un film di PVDF. Infatti, è opportuno ricordare

che, affinché un film di materiale piroelettrico esibisca tale funzionalità, è indispensabile che oltre alla presenza di un livello significativo di polarizzazione spontanea nel film vi sia anche un alto grado di allineamento di dipolo [6]. Controllare quest'allineamento è un fattore particolarmente critico nei processi di deposizione da soluzione, dal momento che questi tipicamente processano e realizzano materiali policristallini, producendo film omogenei aventi generalmente orientazioni casuali dei domini cristallini, o indesiderate per l'applicazione piroelettrica [1-3].

Per questo motivo, è stato preso in considerazione il pre-trattamento corona del substrato come metodo, compatibile con i processi di deposizione da soluzione, con cui provare ad indurre un allineamento significativo delle fasi polari nei film depositati. Il corona è, ad oggi, il metodo di trattamento superficiale più utilizzato nell'industria dei film plastici, dell'estrusione e della stampa [14] dove viene tipicamente impiegato per modificare l'energia superficiale di un substrato, rendendolo più facilmente stampabile, con proprietà bagnanti e di adesione migliorate [15]. Il trattamento consiste nel bombardare il substrato con elettroni, mediante una scarica elettrica che rompe i legami molecolari superficiali del substrato, creando radicali liberi capaci di formare nuovi gruppi funzionali superficiali [16]. Dal momento che la scarica corona viene effettuata in aria, i radicali liberi che si formano superficialmente sul substrato possono interagire e combinarsi con atomi di ossigeno e acqua, potendo dar luogo a funzionalità polari idrofile. Questo è stato anche osservato per i substrati di ITO trattati con plasma atmosferico [17-20]. In letteratura, è riportato che substrati di ITO, resi idrofili, consentono l'allineamento verticale di cristalli liquidi sopra depositati [21]. Più di recente, è stato riportato che depositando da soluzione il PVDF su di un substrato idrofilo, è possibile ottenere l'auto-allineamento dei dipoli (*self-poling*), ortogonalmente al substrato, attraverso l'interazione substrato-PVDF via ponti a idrogeno [22].

Pertanto, si è proceduto a sperimentare il pre-trattamento corona del substrato di ITO-PET per indurvi funzionalità superficiali polari con cui provare ad orientare le fasi polari dei film di PVDF multistrato. Le prove di trattamento sono state condotte impostando una potenza nominale di 120W e variando il tempo del processo, utilizzando un LabTEC Corona Lab System equipaggiato con un generatore HV-X02 ad alta frequenza (range 25-35 kHz) della Tantec, in dotazione presso il laboratorio ENEA di Portici (figura 7). Successivamente, sui substrati di ITO-PET trattati è stato depositato il multistrato di PVDF ottimizzato come da paragrafo 2.1. Allo scopo di valutare gli effetti sull'eventuale polarizzazione delle fasi elettroattive nei film depositati, sono stati preparati dei dispositivi di test in configurazione di condensatore a facce piane e parallele, dove il PVDF è frapposto tra due elettrodi: l'ITO-PET costituisce l'elettrodo inferiore mentre quello superiore è stato realizzato utilizzando una vernice spray conduttiva a base di rame ricoperto d'argento, la cui area, definita mediante una maschera ad ombra, rappresenta l'area attiva individuata per i test (1 cm²). I test di funzionalità piroelettrica sono stati condotti utilizzando la metodica ed il set-up sperimentale sviluppato ad hoc nella precedente annualità di progetto (WP2 LA 2.5). In particolare, le misure elettriche sono state effettuate imponendo un rate nominale di 150°C/min. Il coefficiente piroelettrico p è stato ricavato dalla formula $p^{\sigma,E} = I_p / \left(A \cdot \frac{dT}{dt} \right)$, dove I_p è la corrente piroelettrica misurata, A è l'area attiva e dT/dt è il rate nominale imposto [4]. La figura 8 mostra un esempio di acquisizione effettuata su di un dispositivo testato. Da quanto si può osservare, gli andamenti ottenuti risultano compatibili con fenomeni di piroelettricità, dal momento che la corrente elettrica misurata sale rapidamente in corrispondenza della rampa crescente di temperatura, si annulla quando il transitorio termico termina e ricompare con segno opposto durante la rampa termica decrescente. In tabella 1 sono riportati i valori ottenuti per i campioni misurati. Come si può osservare dai dati della tabella, le proprietà piroelettriche risultano aumentare al crescere del tempo di trattamento. Questi risultati mostrano che i film di PVDF preparati posseggono sia una polarizzazione spontanea (grazie alla presenza di fasi polari) sia un certo grado di allineamento dei dipoli

(grazie alla capacità di self-poling del substrato pre-trattato). Tale evidenza appare significativa considerando che i processi di deposizione da soluzione tipicamente realizzano materiali policristallini, aventi generalmente orientazioni casuali dei domini cristallini [1-3, 23].

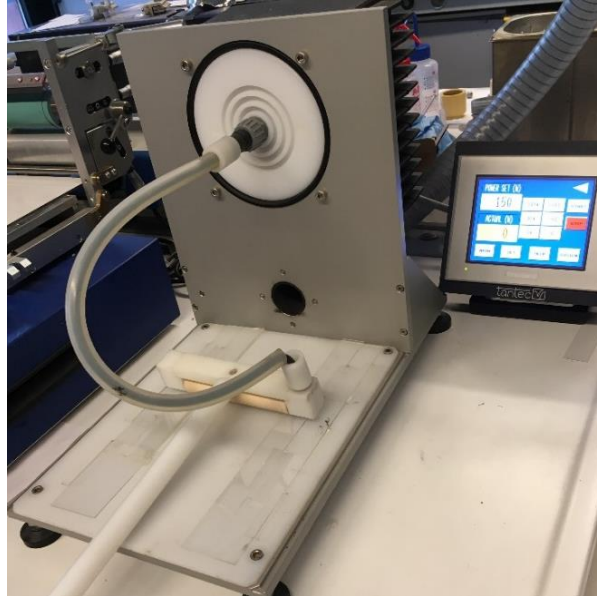


Figura 7. Trattatore corona LabTEC della Tantec, in dotazione presso il laboratorio ENEA di Portici.

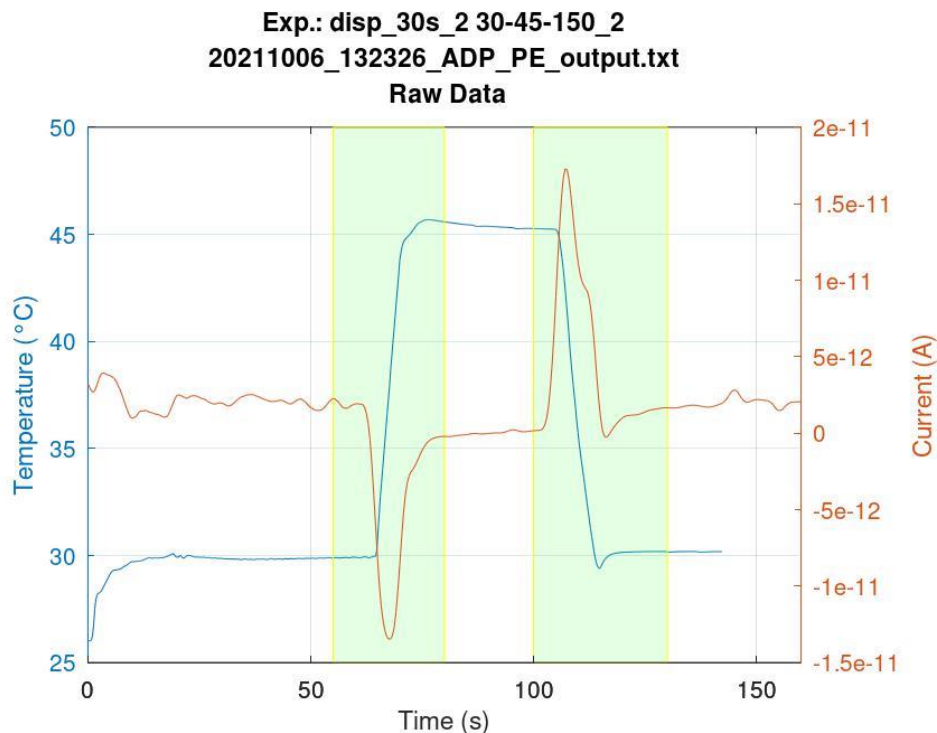


Figura 8. Grafico della temperatura e della corrente elettrica misurate in funzione del tempo per un dispositivo con dielettrico in PVDF multistrato (3 strati sovrapposti aventi concentrazione decrescente pari al 12, 10, 8wt% di PVDF).

Tabella 1: Valori delle correnti piroelettriche (I_p) e del coefficiente piroelettrico misurati al rate nominale di 150°C/min sui dispositivi in PVDF multistrato, depositato per bar coating su substrato di ITO-PET pre-trattamento corona al variare del tempo di trattamento.

Tipologia dispositivo	Pre-trattamento corona dell'ITO-PET		Caratterizzazione piroelettrica	
	Potenza nominale (W)	tempo (s)	I_p (pA)	p (nC m ⁻² K ⁻¹)
PET-ITO / PVDF / Cu	120	5	-7,47	-29,89
	120	20	-8,06	-32,23
	120	30	-13,50	-53,82

Allo scopo di stimare l'efficienza dei film prodotti, si è proceduto a calcolarne la figura di merito, impiegando la più usata per applicazioni di generazione elettrica, definita come $F_E = p^2 / \varepsilon_{33}^\sigma$, dove ε_{33}^σ è la componente della costante dielettrica nella direzione di polarizzazione a stress costante [4]. Per la valutazione della costante dielettrica sono state effettuate misure di impedenza sui dispositivi di cui sopra al variare della frequenza nell'intervallo 20Hz e 10MHz, utilizzando un analizzatore d'impedenza Keysight E4990A in una configurazione a quattro cavi, con polarizzazione nulla e segnale di test di ampiezza 1V. Impiegando i dati di tabella 1, si ottiene, nel caso migliore, un valore di F_E di $1,21 \cdot 10^{-4} \text{ J m}^{-3} \text{ K}^{-2}$, al di sotto (inferiore di quattro ordini di grandezza) rispetto a quanto riportato in letteratura per il PVDF [4].

Sebbene le prestazioni misurate possano apparire basse se confrontate con lo stato dell'arte, va in primo luogo affermato che i dispositivi proposti in letteratura sono stati prodotti con tecniche più consolidate e specifiche di quanto qui sperimentato. A tal proposito, è doveroso ricordare che i film commerciali di PVDF utilizzati vengono tipicamente prodotti con tecniche energivore e/o time consuming, come lo stretching meccanico a temperature di 80-140°C o il poling elettrico, imponendo un prolungato campo elettrico di almeno 100 kV mm⁻¹ a temperature di 80-165°C [24, 25]. Come detto, in un film policristallino le proprietà piroelettriche dipendono fortemente dall'orientamento dei singoli cristalli [26]; per quanto i film realizzati siano composti di cristalli polari (si veda paragrafo 2.1) il loro allineamento nella specifica direzione ortogonale agli elettrodi risulta, come atteso, limitato.

Inoltre, va comunque ricordato che la definizione di F_E non tiene conto della natura transitoria del trasferimento di calore e delle perdite dielettriche e pertanto F_E viene tipicamente utilizzata per effettuare soltanto una preselezione dei materiali piroelettrici in fase di progettazione [6].

Nonostante la recente espansione delle tecnologie e dei nuovi materiali da applicarsi ai film piroelettrici, la generale comprensione del funzionamento dei dielettrici e, in particolare, delle loro risposte piroelettriche appare essere ancora un campo estremamente difficile da sondare. Basti pensare che la stessa caratterizzazione di questi fenomeni richiede la simultanea misurazione della temperatura e della corrente piroelettrica, spesso risultante dalla convoluzione di segnali piroelettrici con risposte di sistema influenzate da parametri meccanici, elettrici e termici. Ciò richiede necessariamente cautela nella valutazione delle prestazioni dei sistemi in oggetto e nella loro comparazione soprattutto in presenza di sistemi a film sottile o multistrato nei quali il controllo delle proprietà è ancora più delicato e recente nel panorama scientifico. In dettaglio, i film e i dispositivi realizzati per le prove riportate in questa relazione appartengono alla categoria "a film sottile", categoria che risulta essere ad oggi estremamente meno studiata e conosciuta rispetto alla maggioranza degli studi sui materiali piroelettrici bulk [4]. Infatti, nel campo della piroelettricità, il controllo deterministico delle strutture di dominio nei film sottili è stato affrontato soltanto negli anni recenti e ciò fa

intuire perché il confronto dei risultati ottenuti in termini di prestazioni e figure di merito col panorama di letteratura non possa condurre a risposte certe e univoche, ma necessiti di opportune spiegazioni e interpretazioni calate nel contesto tecnologico in cui il progetto s'inquadra.

Pertanto, considerato il carattere esplorativo di questa ricerca, le indicazioni ed i positivi risultati ottenuti incoraggiano a proseguire gli studi, approfondendo i metodi interpretativi e produttivi proposti, come pure provare nuove soluzioni compatibili con i processi da soluzione per tentare di incrementare ulteriormente il grado di allineamento di dipolo dei film, tenendo ben presente i vantaggi, anche in termini economici, offerti dalle tecniche proposte, soprattutto in relazione alla scalabilità dei processi produttivi e delle prestazioni in caso di larghe aree [4].

3 Conclusioni

L'impiego di materiali piroelettrici per il recupero di cascami termici è una delle proposte più recenti nell'ambito dell'energy harvesting ed ancora poco investigata. Obiettivo di questa ricerca esplorativa è stato quello di provare a sviluppare materiali piroelettrici potenzialmente idonei ad essere processati mediante tecniche da soluzione innovative per la realizzazione di futuri dispositivi per il recupero di energia a basso costo e basso impatto ambientale.

Nel corso dell'ultima annualità di progetto, l'attività sperimentale ha riguardato l'ottimizzazione delle formulazioni di inchiostri a base di PVDF e del loro processo di deposizione multistrato, allo scopo di provare sia a migliorare il film-forming che a incrementare la frazione di fasi cristalline elettroattive del PVDF. Inoltre, è stato sperimentato il pre-trattamento corona del substrato come metodo, compatibile con i processi di deposizione da soluzione, con cui provare ad indurre una polarizzazione significativa di tali fasi. Infatti, affinché un film di materiale piroelettrico possa esibire significative funzionalità piroelettriche, è necessario che vi sia un elevato grado di allineamento di dipolo del film, aspetto che potenzialmente può limitare fortemente l'uso dei processi di deposizione da soluzione in quest'ambito applicativo. I risultati ottenuti hanno positivamente dimostrato che i film multistrato di PVDF depositati mediante bar coating su substrati pre-trattati e processati, in modo ottimizzato, mediante evaporazione di solvente polare a bassa temperatura, posseggono funzionalità piroelettriche.

In prima istanza, si può affermare che le prestazioni ottenute possono risultare basse se confrontate con lo stato dell'arte di film prodotti con tecniche più specifiche e consolidate di quanto qui sperimentato, a causa principalmente del limitato grado di polarizzazione ottenibile con i processi da soluzione. Tuttavia, alla luce degli sforzi che ancora nel panorama di letteratura si stanno compiendo nel campo dell'interpretazione delle risposte piroelettriche, in special modo nel campo dei film sottili, delle tecniche di processo vacuum-free, dei gradienti composizionali, le indicazioni qui riportate ed i positivi risultati ottenuti stimolano a proseguire gli studi, rappresentando un avanzamento nelle conoscenze tecnologiche sui materiali piroelettrici, promuovendone lo sviluppo. Si resta fiduciosi, infatti, riguardo eventuali sviluppi futuri in special modo perché i dispositivi piroelettrici a film sottile sono in grado di sfruttare intrinsecamente (dalla fisica del dispositivo) e per costruzione (dalla geometria degli strati) regole di scalamento dipendenti dall'area e non dal volume e gestire le componenti piroelettriche convolute con inerzie che si prevedono molto basse se confrontate con i propri corrispettivi bulk.

Nondimeno, le specificità di questa classe di dispositivi imporrà la valutazione di figure di merito maggiormente adatte a rappresentarne le caratteristiche fisiche e i limiti. La scienza e la tecnologia dei film

sottili e dei processi di deposizione da soluzione stanno progressivamente conquistando un controllo fine della configurazione elettrica microstrutturale nei film sottili anche in relazione a generatori piroelettrici. Su queste basi, è probabile che questa capacità di ottimizzare le proprietà dei materiali possa infine consolidarsi nelle tecniche da soluzione facendole considerare ad oggi una complessa quanto fondamentale frontiera nel recupero di energia da cascami termici.

In sintesi, in tabella 2 sono raccolti alcuni dei principali risultati ottenuti, individuati come indicatori per la valutazione dei risultati di progetto.

Tabella 2. Indicatori per la valutazione di progetto.

Indicatore	Risultato atteso	Risultato ottenuto
Omogeneità dei film piroelettrici	variazione di trasmittanza ottica <10%	variazione < 1% su di un'area di 4 cm x 4 cm per il PVDF depositato su ITO-PET
Uniformità di spessore dei film piroelettrici	variazione < 20%	variazione ≤ 9% depositando fino a 3 strati di PVDF su ITO-PET
Difettosità dei film piroelettrici	rugosità < 10% dello spessore	variazione < 2% dello spessore depositando fino a 3 strati di PVDF su ITO-PET
Funzionalità dei film piroelettrici	$F_E^{PVDF} \leq 9,15 \text{ J m}^{-3} \text{ K}^{-2}$	$F_E^{PVDF} = 1,21 \cdot 10^{-4} \text{ J m}^{-3} \text{ K}^{-2}$

4 Riferimenti bibliografici

1. H. Wang, Y. Xu, X. Yu, R. Xing, J. Liu, Y. Han, "Structure and morphology control in thin films of conjugated polymers for an improved charge transport", *Polymers*, 5 (2013), pp.1272-1324.
2. Y. Diao, L. Shaw, Z. Bao, S. C. B. Mannsfeld, "Morphology control strategies for solution-processed organic semiconductor thin films", *Energy & Environmental Science*, 7 (2014), pp. 2145-2159.
3. Y. Diao, Y. Zhou, T. Kurosawa, L. Shaw, C. Wang, S. Park, Y. Guo, J. A. Reinspach, K. Gu, X. Gu, B. C. K. Tee, C. Pang, H. Yan, D. Zhao, M. F. Toney, S. C. B. Mannsfeld, Z. Bao, " Flow-enhanced solution printing of all-polymer solar cells", *Nature Communications*, 6 (2015), pp. 1-10.
4. C. R. Bowen, J. Taylor, E. LeBoulbar, D. Zabek, A. Chauhan, R. Vaish, "Pyroelectric materials and devices for energy harvesting applications", *Energy & Environmental Science*, 7 (2014), pp. 3836-3856.
5. Q. Huang, Y. Zhu, "Printing conductive nanomaterials for flexible and stretchable electronics: a review of materials, processes, and applications", *Advanced Materials Technologies*, (2019), pp. 1800546-41.
6. A. Thakre, A. Kumar, H.-C. Song, D.-Y. Jeong, J. Ryu, "Pyroelectric energy conversion and its applications - flexible energy harvesters and sensors", *Sensors*, 19 (2019), pp. 1-25.
7. F. Wang, X. Zhao, J. Li, "PVDF energy-harvesting devices: film preparation, electric poling, energy-harvesting efficiency", 2015, pp. 80-83.
8. C. Wan, C. R. Bowen, "Multiscale-structuring of polyvinylidene fluoride for energy harvesting: the impact of molecular-, micro- and macro-structure", *Journal of Materials Chemistry A*, 5 (2017), pp. 3091-3128.
9. K. S. Tan, W. C. Gan, T. S. Velayutham, W. H. Abd Majid, "Pyroelectricity enhancement of PVDF nanocomposites thin films doped with ZnO nanoparticles", *Smart Materials and Structures*, 23 (2014), pp. 125006-11.

10. G. Sico, M. Montanino, A. De Girolamo Del Mauro, A. Imparato, G. Nobile, C. Minarini, "Effects of the ink concentration on multi-layer gravure-printed PEDOT:PSS", *Organic Electronic*, 28 (2016), pp. 257–262.
11. S. K. Mahadeva, J. Berring, K. Walus, B. Stoeber, "Effect of poling time and grid voltage on phase transition and piezoelectricity of poly (vinylidene fluoride) thin films using corona poling", *Journal of physics D: applied physics*, 46 (2013), pp. 285305.
12. X. Cai, T. Lei, D. Sund, L. Lind, "A critical analysis of the α , β and γ phases in poly(vinylidene fluoride) using FTIR", *RSC Advances*, 7 (2017), pp. 15382-15389.
13. V. P. Pavlovic, M. V. Nikolic, V. B. Pavlovic, J. Blanus, S. Stevanovic, V. V. Mitic, M. Scepanovic, B. Vlahovic, "Raman responses in mechanically activated BaTiO₃", *Journal of the American Ceramic Society*, 97 (2014), pp. 601-608.
14. K. S. Johansson, "Surface Modification of Plastics", *Applied Plastics Engineering Handbook* (Second Edition), 2017, pp. 443-487, William Andrew, Cambridge USA.
15. P. Fabbri, M. Messori, "Surface Modification of Polymers: Chemical, Physical, and Biological Routes", *Modification of Polymer Properties*, 2017, pp. 109-130, William Andrew, Cambridge USA.
16. L. W. McKeen, "Powder Coating and Films", *Fluorinated Coatings and Finishes Handbook*, 2016, pp. 185-209, William Andrew, Waltham USA.
17. J. H. Choi, E. S. Lee, S. H. Choi, H. K. Baik, K. M. Song, Y. S. Lim, S.-M. Lee, "Work function increase of indium-tin-oxide surfaces by atmospheric air plasma treatment with steady-state airflow", *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 23 (2005), pp. 1479-1482.
18. M.-H. Jung, H.-S. Choi, "Surface treatment and characterization of ITO thin films using atmospheric pressure plasma for organic light emitting diodes", *Journal of Colloid and Interface Science*, 310 (2007), pp. 550-558.
19. T. Homola, J. Matousek, V. Medvecká, A. Zahoranova, M. Kormunda, D. Kovacik, M. Cernak, "Atmospheric pressure diffuse plasma in ambient air for ITO surface cleaning", *Applied Surface Science*, 258 (2012), pp. 7135-7139.
20. Y. Ueda, J. Abe, H. Murata, Y. Gotoh, O. Sakai, "Control of work function of indium tin oxide: A surface treatment by atmospheric-pressure plasma layer on fabric-type electrodes", 53 (2014), pp. 03DG03-6.
21. I. Son, J. Y. Yoo, J. H. Kim, B. Lee, C. Kim, J. H. Lee, "Vertical alignment of liquid crystal using an in situ self-assembled molecular layer on hydrophilic ITO electrodes", *Ferroelectrics*, 495 (2016), PP. 174-180.
22. Y. Wu, X. Du, R. Gao, J. Li, W. Li, H. Yu, Z. Jiang, Z. Wang, H. Tai, "Self-polarization of PVDF film triggered by hydrophilic treatment for pyroelectric sensor with ultra-low piezoelectric noise", *Nanoscale Research Letters*, 14:72 (2019), pp. 1-9.
23. A. J. L. Garcia, G. Sico, M. Montanino, V. Defoor, M. Pusty, X. Mescot, F. Loffredo, F. Villani, G. Nenna, G. Ardila, "Low-Temperature Growth of ZnO Nanowires from Gravure-Printed ZnO Nanoparticle Seed Layers for Flexible Piezoelectric Devices", *Nanomaterials* 11 (2021), pp. 1430-15.
24. P. Costa, J. Nunes-Pereira, N. Pereira, N. Castro, S. Goncalves, S. Lanceros-Mendez, "Recent progress on piezoelectric, pyroelectric, and magnetoelectric polymer-based energy-harvesting devices", *Energy Technology*, 7 (2019) pp. 1800852-19.
25. C.-M. Wu, M.-H. Chou, T. F. Chala, Y. Shimamura, R.-I. Murakami, "Infrared-driven poly(vinylidene difluoride)/tungsten oxide pyroelectric generator for non-contact energy harvesting", *Composites Science and Technology*, 178 (2019), pp. 26-32.

26. R. Dorey, "Microstructure–property relationships: How the microstructure of the film affects its properties", *Ceramic Thick Films for MEMS and Microdevices*, 2012, pp. 85-112, William Andrew, Waltham USA.