



Test e realizzazione di dispositivi termoelettrici proof of concept (LA2.3)

Contento G., Di Benedetto F., Massaro M., Fucci R., Rizzo A.

TEST E REALIZZAZIONE DI DISPOSITIVI TERMOELETTRICI PROOF OF CONCEPT (LA2.3)

Autori (affiliazione)

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"

Linea di attività: *LA 2.3 Dispositivi termoelettrici - sviluppo ed ottimizzazione dei dispositivi termoelettrici*

Responsabile del Progetto: Daniele Mirabile Gattia, ENEA

Indice

SOMMARIO	3
1 INTRODUZIONE	4
1.1 4	
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI	5
2.1 REALIZZAZIONE DI DIMOSTRATORI DI DISPOSITIVI TEG	5
2.2 CARATTERIZZAZIONE IV DEI DISPOSITIVI TEG PROOF OF CONCEPT	11
3 CONCLUSIONI	19
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	20
5 ALLEGATI	21

Sommario

Come previsto nel PTR del progetto sono stati testati e realizzati alcuni dispositivi del tipo proof-of-concept a struttura verticale compatta ed elevata modularità ottenute a partire da substrati flessibili per piegature successive di un multistrato costituito da: substrato; materiali attivi accoppiati; isolante polimerico. Due nastri di rame adesivo garantiscono i contatti elettrici esterni.

La caratterizzazione elettrica dei dispositivi ha mostrato un fattore di efficienza significativo, considerato l'uso di materiali di prova metallici.

In particolare, la ridotta produzione energetica risulta addebitabile al ridotto spessore dei materiali attivi ed alle specifiche caratteristiche termoelettriche dei materiali qui usati semplicemente come materiali di prova. Ciò nondimeno, il particolare tipo di dispositivo "origami" proposto risulta essere compatibile in principio con una gran varietà di tecniche di deposizioni fra cui certamente va annoverata la tecnica Dr. Blade.

Ciò si ritiene possa rappresentare una concreta possibilità di, superare le difficoltà intrinseche dovute ai ridotti spessori depositati nel contesto della sperimentazione in oggetto, comunque preservando le potenzialità del dispositivo in termini di: scalabilità, basso costo, facilità e modularità.

Ulteriori miglioramenti sono infine possibili usando materiali con migliori prestazioni termoelettriche.

1 Introduzione

1.1

L'ideazione e la progettazione di un dispositivo di generazione termoelettrica efficiente ed efficace richiede che vengano affrontate e risolte diverse questioni di carattere pratico: contesto d'uso, effettive condizioni al contorno in condizioni di funzionamento reale, modalità di accoppiamento alla sorgente di calore, natura della sorgente stessa.

In relazione al dispositivo stesso poi, fondamentali sono inoltre le modalità di realizzazione, la modularità e la scalabilità della struttura proposta, e ciò tanto in ordine ai materiali usati quanto alla semplicità di realizzazione ed al costo potenziale dei dispositivi.

Fra le possibili varianti di strutture di un generatore termoelettrico quelle di tipo verticale compatto possiedono molte delle caratteristiche richieste ed è per questo che in questo progetto questo genere particolare di configurazione è stata considerata candidabile per la realizzazione *proof-of-concept* da realizzarsi nel corso del terzo anno di attività oggetto particolare di questa relazione.

A tale fine il lavoro degli anni precedenti, in particolare, lo studio delle reti termiche in grado di rappresentare in maniera semplificata ma efficace le condizioni di funzionamento ha portato alla realizzazione di routine di calcolo e simulazione propedeutiche alla progettazione del sistema finale in termini di *layout* geometrico; ossia, in termini di dimensioni geometriche delle singole componenti e rispettive proporzioni geometriche (fill factor, aspect ratio etc), necessarie per applicazioni alle basse temperature.

Allo scopo di concentrare l'attenzione su queste specifiche problematiche relative al TEG, è stata individuata Infatti una comoda coppia di metalli composta da argento e nichel, in grado di essere usati come materiali prova con cui realizzare un dispositivo μ -TEG *proof-of-concept*.

Tale coppia di materiali è stata utilmente usata tanto per testare diverse modalità di realizzazione di dispositivi TEG a struttura verticale compatta del tipo origami, quanto per sperimentare differenti modalità di applicazione dei materiali termo-elettricamente attivi sia su substrati rigidi che flessibili.

In particolare, la tecnica di deposizione Dr. Blade è stata individuata e testata come promettente, per la realizzazione di dimostratori del tipo "origami" relativamente semplici ed di buone prestazioni; ovvero suscettibili di ampi miglioramenti.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Realizzazione di dimostratori di dispositivi TEG

Come riportato nel relativo rapporto tecnico, la seconda annualità del progetto in corso ci ha suggerito di escludere, in prima battuta, la realizzazione strutture dimostrative ottenute usando substrati rigidi o flessibili di dimensioni pari ai leg da sovrapporre a strati successivi.

Si è preferito optare infatti per modalità alternative di realizzazione, come quella che qui convenzionalmente indichiamo come struttura “origami” – poi da ultimo usata per realizzare dei dimostratori.

Parte del lavoro a cavallo fra la fine della seconda annualità e l’avvio della terza ci ha consentito, in particolare, di vagliare tecniche di deposizione a basso costo, scalabili ed in grado di consentire in maniera semplice la deposizione di materiali attivi in paste o simili, anche di tipo commerciale, con spessori consistenti, tanto substrati rigidi quanto flessibili.

Una analisi di mercato dedicata ha permesso in particolare di individuare specificatamente la tecnica di deposizione Dr Blade che permette la deposizione di film con spessori controllati e risponde alle esigenze di semplicità operativa e scalabilità richieste. In particolare in Fig.1 si riporta una immagine di un sistema della TCQ del tipo detto, piuttosto semplice, facile da usare e flessibile, sebbene adatto a superfici di area non elevata, poi di fatto acquistato. In particolare in figura è mostrato, a sinistra, il sistema di movimentazione a velocità regolabile e di fissaggio della superficie di deposizione – su vetro ed a vuoto (della TCQ). Tale sistema è stato, dopo una ulteriore ed accurata indagine di mercato accoppiato ad un applicatore di film a regolazione micrometrica della *MTI Corporation* riportato nella parte destra della medesima figura.

Ovviamente la messa a punto del processo di deposizione riguarda ogni materiale in maniera differente e specifica e pertanto, riservandoci di mettere a punto il processo nella maniera più adatta al materiale di interesse via via che se ne presenterà l’opportunità, tale tecnica è stata testata nel contesto di questo progetto per i casi dell’Ag e del Ni. In particolare per due paste d’argento del tipo *5064H Silver Paste* e la *5065 Silver Paste* e *Pelco High Performance* e *nickel paste*.



Figura.1 S) Sistema Dr. Blade della TCQ. Consente la applicazione di materiali semifluidi in paste o simili a varie velocità di deposizione su superfici sino a 200 cm 300 cm circa. Molto semplice e flessibile da usare consente il fissaggio del substrato anche con sistema da vuoto: D) applicatore di film della MTI Corporation a regolazione micrometrica: consente di spalmare film di materiali di spessore variabile.



Figura.2. Risultato della deposizione di paste commerciali con tecnica Dr. Blade mediante sistema TCQ. Parametri di deposizione 10 mm/s e spessore 20 μm

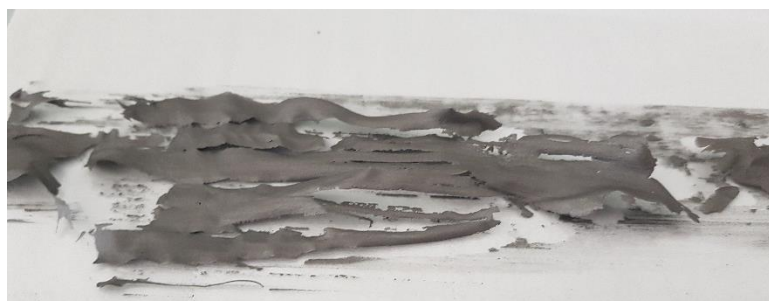


Figura.3. Risultato della deposizione di paste commerciali con tecnica Dr. Blade mediante sistema TCQ. Parametri di deposizione 10 mm/s.

Tenendo conto dei risultati dei test preliminari realizzati con i vetrini di cui si è già parlato nella relazione del secondo anno di attività, queste prove di deposizione sono state realizzate su materiale flessibile, in particolare kapton, in previsione di un suo uso per la realizzazione dei dispositivi. In Fig.2 si riportano le immagini di alcune delle deposizioni ottenute con argento di vario spessore (20 μm) Come si può notare i risultati ottenuti sono buoni e ripetibili.

Al contrario difficoltà sono state riscontrate nella deposizione della pasta di Ni (Fig.3).

La prova di adesione non ha dato infatti buon esito. In particolare, la tecnica Dr. Blade ha consentito di applicare uno strato apparentemente uniforme di materiale in tutti i casi, ma dopo l'asciugatura in forno il prodotto ha mostrato evidenti problemi di adesione risultando quindi non adatto ad essere sottoposto al lungo processo di manipolazione in genere necessario e prevedibile per la realizzazione del dispositivo.

Sottolineiamo che, un tale risultato, suggerisce di evitare: la procedura di lavorazione del foglio di partenza per ottenerne un certo numero di pezzi più piccoli con cui eventualmente realizzare una struttura multistrato del tipo già descritto nel rapporto tecnico della seconda annualità; od in alternativa la semplice piegatura multipla del foglio iniziale.

Il cattivo esito dei test può essere addebitato, ovviamente, tanto alle caratteristiche delle paste usate, quanto al substrato, o al trattamento post-deposizione. Inoltre deve essere sottolineato che la tecnica Dr. Blade per sua stessa natura non consente di depositare film di spessore inferiore a qualche decina di micron, e ciò può rendere talvolta più difficile la realizzazione di film abbastanza flessibili da essere manipolabili, se il materiale non è adatto in termini di viscosità e opportunamente specifico. Ciò nondimeno, incidentalmente, tale caratteristica risulta però essere per altri versi vantaggiosa, poiché consente la deposizione di film spessi e la realizzazione di TEG che operando con correnti più elevate possano garantire anche la generazione di maggiori densità di potenza.

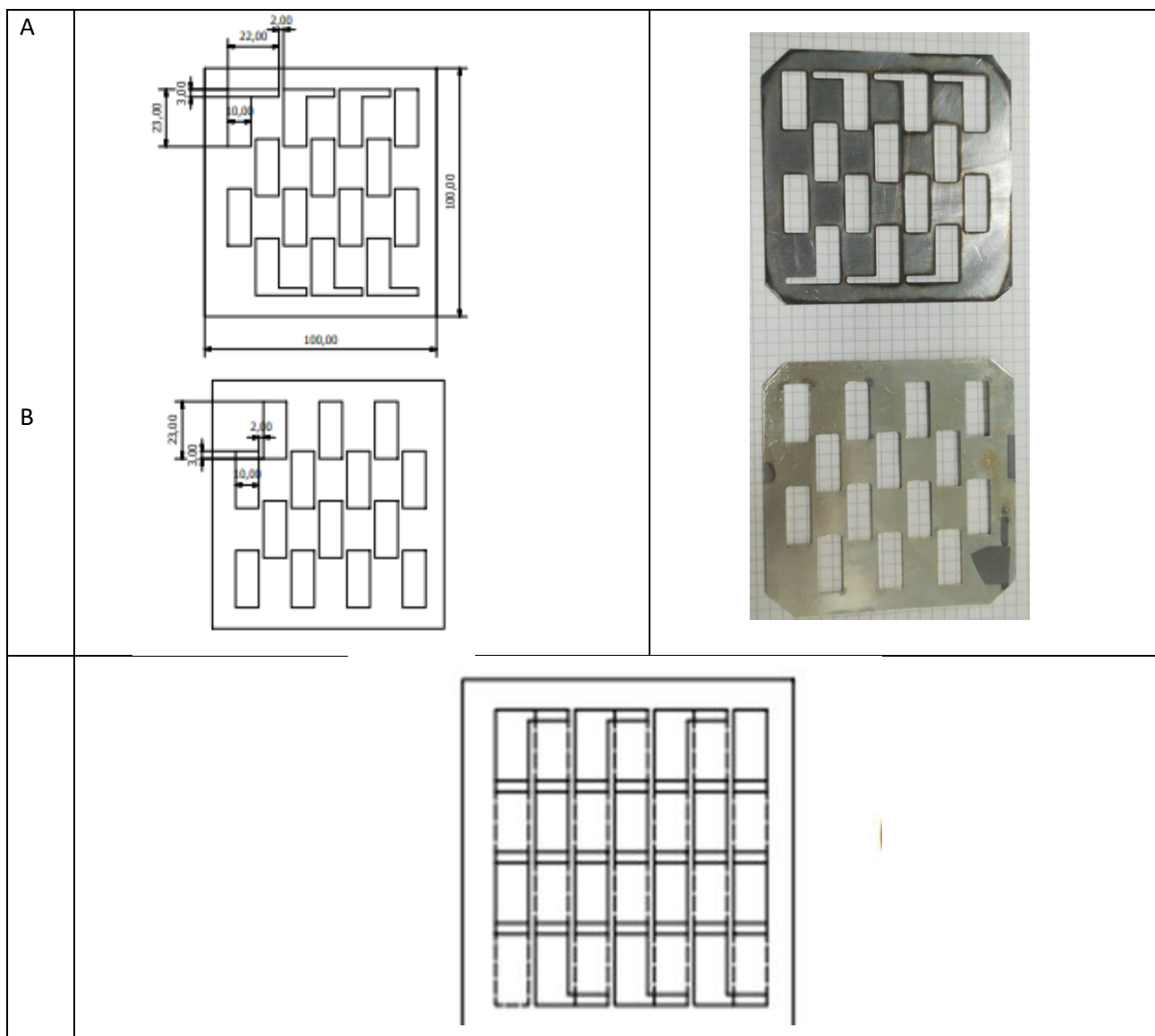


Figura.4. In figura il progetto di due semplici maschere metalliche da utilizzare per la deposizione via PVD dei materiali attivi Ag e Ni; nello specifico, per la realizzazione di un dispositivo costituito da 14 termocoppie in serie depositate su di un substrato flessibile delle dimensioni di 10 cm 10 cm.

A valle delle considerazioni e dei test effettuati, durante il corso del terzo anno quindi, la tecnica, Dr. Blade è stata momentaneamente accantonata per la deposizione dei materiali attivi dei primi dimostratori basati su Ag e Ni; fermo restando l'interesse generale di tale tecnica di deposizione che resta quella di riferimento in prospettiva futura.

Come già anticipato infatti le considerazioni inerenti i limiti pratici connessi alla costruzione mediante semplice sovrapposizione di più strati rigidi, o flessibili ed ottenuti per taglio da un unico substrato flessibile di partenza, soprattutto in ordine alla laboriosità della procedura, hanno suggerito di optare per una tecnica di realizzazione alternativa. Tale tecnica, che qui indichiamo convenzionalmente come "origami" e che descriveremo più in avanti nel dettaglio, in sintesi procede, a partire da un unico substrato flessibile, per opportune successive piegature sino ad ottenere la struttura verticale compatta desiderata.

In particolare, il primo passo per la realizzazione dei dispositivi è evidentemente la deposizione dei materiali attivi. Per tale deposizione si è infine optato per una deposizione via sputtering dei materiali di prova

selezionati, Ag e Ni, avendo ben chiaro a mente che ogni altro materiale attivo, ed in particolare quelli ibridi organico-inorganico, potrebbero essere usati per tale tipologia di TEG. Allo scopo sono state realizzate due semplici maschere metalliche delle dimensioni esterne di circa 10 cm x 10 cm, in alluminio dello spessore di 0.8 mm. Utilizzando la maschera A di Fig.4 è possibile realizzare in parallelo 14 gambe di un materiale attivo, la successiva deposizione del secondo materiale attivo avviene utilizzando la maschera B di Fig.4 Il corretto posizionamento e dimensionamento delle maschere assicura la sovrapposizione dei materiali in corrispondenza delle piegature e permette la realizzazione di 14 termocoppie sul piano di deposizione delle dimensioni di 1 cm x 2 cm per una più semplice piegatura origami. Quale substrato di deposizione si è scelto, infine, dopo diversi test con spessori differenti, un foglio di kapton dello spesso di 0.025 mm. Tale materiale si è infatti dimostrato sufficientemente robusto, flessibile, sottile, resistente alla temperatura per poter essere usato allo scopo.

Il risultato della deposizione in successione di Ag e Ni è mostrato in Fig.5. Tale deposizione è stata realizzata per comodità su di un substrato di kapton leggermente più grande del necessario con l'intento di ritagliare il materiale in eccesso della cornice esterna in una fase successiva.

In particolare, si è scelto di realizzare 14 termocoppie lunghe 20 mm e larghe 10 mm su un substrato di 10 cm x 10 cm circa.

Tali dimensioni sono state scelte in questa fase semplicemente quale soluzione di compromesso fra la lavorabilità in fase di piegatura e la necessità di ottenere un numero minimo di termocoppie in serie.

Un discorso a parte meritano invece gli spessori. Questi ultimi infatti sono stati depositati in un rapporto tale da ottimizzarne l'accoppiamento allo scopo di massimizzare la produzione energetica. Allo scopo sono state svolte specifiche simulazioni, con apposite routine di calcolo, cui si è già fatto riferimento nei rapporti precedenti, e che hanno preso in considerazione le proprietà termoelettriche specifiche della coppia di materiali usata. In particolare, tali calcoli hanno evidenziato che rapporti nello spessore di film di Ni ed Ag del valore compreso fra 4/1 e 5/1 consentono produzioni energetiche ottimizzate. Dopo alcune ulteriori prove di tenuta meccanica un primo TEG è stato ottenuto usando per Ag e Ni rispettivamente spessori pari a 250 nm e di 1 μ m.

Il passaggio successivo della costruzione consiste nella deposizione di un opportuno strato isolante che protegga i materiali attivi e consenta di ripiegare il foglio verso l'interno senza che i leg vengano a trovarsi in contatto elettrico. Ovviamente tale strato isolante dovrà restare integro e dovrà consentire facilmente la piegatura prevista.

La tecnica usata allo scopo, è stata appunto la Dr. Blade, la quale appare peraltro, come già anticipato, potenzialmente indicata anche per la realizzazione dell'intero dispositivo. Il materiale che è apparso più adatto allo scopo è risultato essere il PDMS (polidimetilsilossano) per la felice combinazione di flessibilità, inerzia chimica ed adesione.

Una serie di prove hanno consentito di mettere a punto una semplice deposizione di 0.075 mm di tale materiale con cui è stato possibile ottenere multistrati elastici a sufficienza per un'agevole piegatura senza rotture e con una ottimale adesione al substrato (vedi Fig.6).

Va però sottolineato che per ottenere il dispositivo finale la deposizione del PDMS è preceduta dalla applicazione dei contatti metallici esterni, ottenuti applicando ai due estremi della catena di termocoppie due striscioline di rame adesivo (a cui si è aggiunta una piccola quantità di pasta d'argento per migliorare il contatto). In effetti, nel primo dei due dispositivi misurati tale contatti erano stati fissati successivamente alla deposizione del PDMS, grazie ad una parziale rimozione del materiale dagli estremi; mentre nella successiva realizzazione, assai più efficacemente, i nastri di rame adesivo sono stati applicati già prima della stesura del PDMS di copertura: è stato possibile così ottenere contatti di resistenze pari a pochissimi ohm.

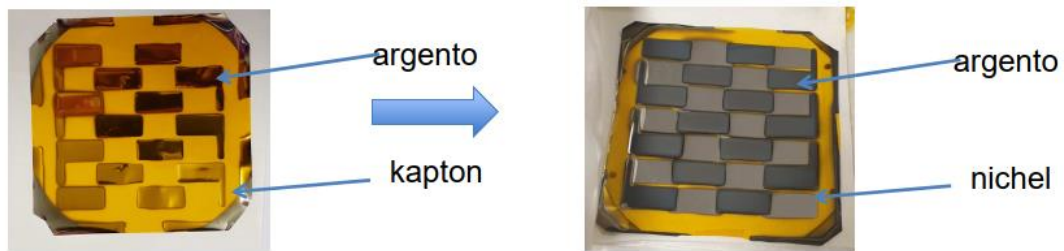


Figura.5. Deposizione per sputtering di Ni (s) ed Ag (d) per la realizzazione di un tipico dispositivo.



Figura.6. Il multistrato di partenza è ottenuto depositando per Dr. Blade uno strato di PDMS sulle 14 coppie Ag-Ni depositate su kapton. Se ne ottiene un foglio flessibile ed elastico su cui i materiali reggono senza screpolatura e con buona adesione.

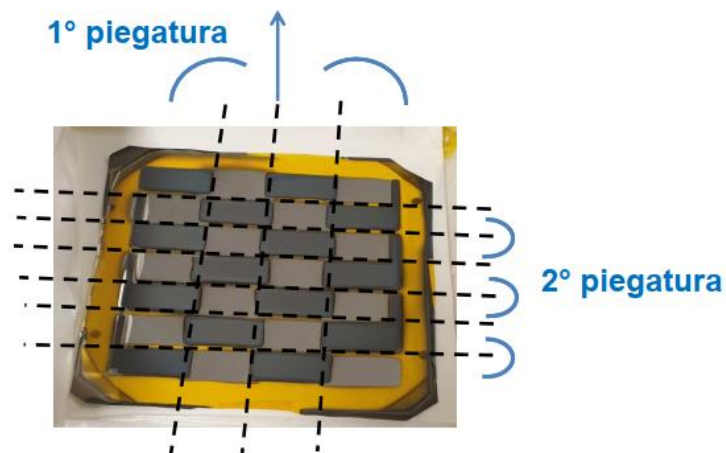


Figura.7. Si effettua una prima serie di piegature verso l'interno, a partire dalle linee più esterne e lungo le linee di contatto fra i leg di Ag e Ni, facendo in modo che tali piegature siano alternate. A seguire, una seconda serie di piegature alternate viene effettuata lungo le linee di separazione delle termocoppie, ortogonali alle precedenti. Pur non essendo mostrato in figura, le piegature origami devono essere precedute dalla realizzazione dei contatti metallici verso l'esterno. In pratica le due strisce di rame vengono applicate in alto a sinistra ed in basso a destra direttamente sui leg di Ni ed Ag, rispettivamente.

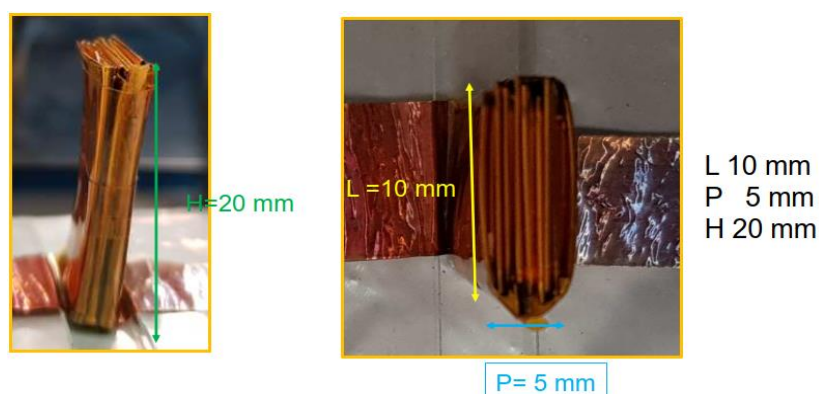


Figura.8. Il risultato della piegatura, ampiamente modulabile, è una sub-unità di base delle dimensioni di 10 mm 20 mm 5 mm.

Il passaggio successivo consiste nella piegatura finale: uno schema di principio per il caso specifico di quattro file orizzontali di termocoppie è riportato in Fig.7, dove però non sono mostrati i contatti metallici esterni. Sostanzialmente si tratta di ripiegare verso l'interno il foglio, e lungo le linee parallele di connessione fra le coppie di *leg* dei materiali adottati, partendo dall'esterno, in direzioni alternate via via che ci si muove verso l'interno. Successivamente, le termocoppie così create ed elettricamente in serie, ma tutte allineate su di un medesimo piano potranno essere compattate, per piegature ancora una volta alternate, ma in direzioni perpendicolari alle precedenti (vedi figura) fino a compattare le termocoppie nella misura desiderata. In particolare, in Fig.8 è riportato il risultato per il caso del massimo compattamento (una termocoppia per piano) a formare una struttura di sezione pari a circa 0.5 cm^2 , lunga 20 mm e larga 10 mm. Un nastro adesivo in kapton adesivo sigilla e fissa dall'esterno la struttura del dispositivo.

Nella Fig.8 sono chiaramente visibili i contatti esterni in rame che consentono il collegamento in serie di più sub-moduli sovrapposti; ovviamente, in alternativa, strisce in rame nel piano della larghezza del TEG, consentirebbero un collegamento modulare nella direzione parallela alla larghezza del modulo base: in tal senso il dispositivo base è suscettibile di ampia modularità.

Due prototipi delle medesime dimensioni esterne sono stati caratterizzati dopo numerose prove effettuate. Il primo con rapporto degli spessori 4/1 in Ni ed Ag ($1.25 \mu\text{m}$ e $0.25 \mu\text{m}$), come già detto, con connessioni in rame realizzate successivamente alla deposizione del PDMS; ed un secondo, con contatti realizzati prima della deposizione dell'isolante e rapporto degli spessori appena superiore al valore 7/1: ovvero con Ag spesso 450 nm e Ni $3.2 \mu\text{m}$. In particolare, nel successivo paragrafo vengono riassunti i risultati del secondo e migliore dei due dimostratori, essendo le prestazioni del primo decisamente peggiori.

Come chiaramente indicato dai risultati delle simulazioni, infatti, e già anticipato nel precedente rapporto tecnico - con risultati in tutto simili anche per il caso di un substrato di vetro -, la potenza teoricamente erogabile varia infatti poco con il rapporto degli spessori in prossimità del valore ottimale, ed il valore scelto di 7/1 ha semplicemente consentito un buon compromesso fra una buona adesione e tenuta dell'argento; un maggiore spessore dei materiali attivi; ed un ragionevole tempo di deposizione. Va da sé che valori degli spessori dei materiali attivi più vicini agli ottimali siano ottenibili con materiali spalmabili efficacemente per Dr. Blade o depositabili con tecniche alternative appropriate: è questa è una promettente linea di sviluppo futura per dispositivi così strutturati anche in vista dell'uso di materiali ibridi organico-inorganici intrinsecamente adatti a simili modalità di applicazione.

2.2 Caratterizzazione IV dei dispositivi TEG proof of concept

L'adeguatezza di un materiale termo-elettrico a far parte di un generatore TEG è tipicamente valutata tramite la determinazione dell'adimensionale figura di merito termo-elettrico (Z):

$$Z = \alpha^2 / (\rho \cdot \lambda)$$

funzione del coefficiente di Seebeck (α), della resistività elettrica (ρ) e della conducibilità termica (λ). In generale " Z " può essere determinata misurando separatamente i tre coefficienti (α , ρ , λ) o direttamente tramite il metodo di "Harman" [1].

Purtroppo entrambe le tecniche possono fornire risultati significativi per piccole differenze di temperatura e per bassi valori di corrente. Viceversa i dispositivi termo-elettrici (sia generatori che raffreddatori) possono lavorare anche per correnti più elevate e ΔT (salti termici) più ampi.

È stata quindi sviluppata una tecnica di misura [2] basata sulla determinazione delle caratteristiche I-V (corrente-tensione) in due condizioni di funzionamento:

- A) Flusso termico costante
- B) Salto termico costante

Questa caratterizzazione permette, oltre alla valutazione del valore di " Z " per ogni singolo materiale termo-elettrico e per ogni condizione di funzionamento, anche la caratterizzazione dell'intero generatore TEG in termini di efficienza elettrica di trasformazione del dispositivo.

Esiste un'altra metodologia di caratterizzazione di un dispositivo TEG che, pur utilizzando un apparato strumentale significativamente più semplice rispetto a quello necessario a determinare l'efficienza elettrica, permette di estrarre un numero significativo di informazioni.

Infatti (Fig. 1) semplicemente utilizzando un dispositivo riscaldante, una serie di termocoppie (minimo due a misurare la temperatura del lato caldo (T_{hot}) e quella del lato freddo (T_{cold}) del TEG) ed infine un carico elettronico utile a misurare le caratteristiche I-V per valori significativi di T_h , è possibile modellare il comportamento del TEG in condizioni reali di funzionamento (lato caldo a temperatura T_h , lato freddo a contatto con l'ambiente (T_{amb})).

Le seguenti caratteristiche funzionali possono essere così determinate:

- 1) Misura del coefficiente di Seebeck, una volta misurati i valori di temperatura lato caldo-lato freddo
- 2) Valutazione dell'effetto di migliorie tecnologiche sulle prestazioni del TEG. Per tale obiettivo si misura in via prioritaria il valore di tensione di circuito aperto (V_{oc}) (anche I_{sc} , corrente di corto circuito, può risultare utile) imponendo unicamente la temperatura lato caldo al variare della temperatura stessa [3]. L'effetto migliorativo o peggiorativo si deduce in base all'aumento o alla diminuzione del valore di V_{oc} - I_{sc} a parità di temperatura lato caldo.
- 3) Nel lavoro [4] è stato introdotto un nuovo parametro di valutazione (Φ : fattore di efficienza termo-elettrica) utile a livello progettuale per andare a determinare le migliori combinazioni fra materiali utilizzati e fattori geometrici del TEG:

$$\Phi = P_o / (A \cdot \Delta T^2)$$

Il parametro Φ evidenzia le prestazioni ottimizzate dell'intero dispositivo termo-elettrico non solo in termini di potenza d'uscita ma anche in funzione del salto termico ΔT , del numero di termocoppie, della lunghezza degli elementi e dell'area della sezione trasversale (caratteristiche geometriche del TEG). Quindi informazioni utili sia in fase progettuale che di verifica del TEG.

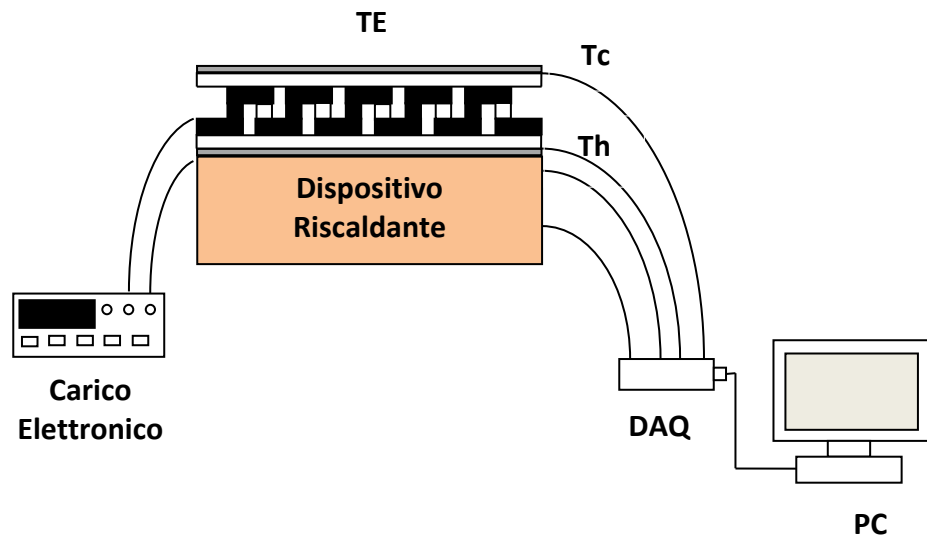


Figura.9. Apparato caratterizzazione TEG

Nei laboratori del C.R.-ENEA di Brindisi l'impianto sperimentale per la caratterizzazione di un generatore termo-elettrico (TEG) è stato usato, in particolare, per il test di due dispositivi realizzati all'interno del laboratorio, denominati TEG-1_{ENEA} e TEG-2_{ENEA}. Entrambi i campioni hanno evidenziato un comportamento da generatore termo-elettrico (Fig.10), producendo un profilo di tensione ai capi proporzionale alla differenza di temperatura fra lato caldo (T_{hot}) e lato freddo (T_{cold}), con valori confrontabili fra le due realizzazioni. I dati di misura riportati in seguito si riferiscono esclusivamente al TEG-2_{ENEA}, avendo il TEG-1_{ENEA} valori di corrente talmente bassi (a causa degli esigui spessori dei materiali depositati) da risultare confrontabili con gli errori di misura della strumentazione e dell'apparato nel complesso.

Per semplicità di misura, e capacità di fornire un numero rilevante di dati caratterizzanti la struttura sotto esame, in questa prima fase di studio si è utilizzata semplicemente una piastra riscaldante, abile a portare la temperatura sul lato caldo ad un valore prefissato (T_{set}), e due termocoppie e relativo data-logger per misurare e memorizzare i valori di temperatura (T_c) e (T_h). Tramite un opportuno carico elettronico è possibile misurare V_{oc} (tensione di circuito aperto) e I_{sc} (corrente di corto circuito) assieme a tutte le altre coppie di valori I-V (corrente-tensione) compresi fra questi due estremi.

Con questa semplice configurazione è possibile determinare il comportamento di un generatore TEG in condizioni reali di funzionamento, ossia con lato caldo a temperatura T_h , e lato freddo a contatto con l'ambiente esterno (T_{amb}). La misura è così configurata:

- 1) La temperatura della piastra è fissata ad un valore T_{set} (nel nostro caso $T_{set}=150^{\circ}C$).
- 2) Dopo $t=30''$ dall'inizio dell'acquisizione dati, si accende la piastra (ON).
- 3) Al tempo $t=3':30''$ (corrispondente all'istante in cui il led della piastra, che segnala il raggiungimento della temperatura T_{set} , si spegne) si pone la piastra in (OFF).
- 4) Si acquisiscono i dati per circa 70' effettuando periodicamente delle misure I-V.

Partendo dall'analisi dei dati misurati, è possibile estrarre alcune informazioni. Si può dividere lo studio in due parti: per i primi 5 minuti si denota un comportamento essenzialmente in transitorio, cioè un periodo in cui abbastanza velocemente portiamo la temperatura della piastra dal valore T_{amb} a un valore T_h (che come vedremo sarà superiore al valore impostato $T_{set}=150^{\circ}C$).

In una seconda fase, si osserva invece un comportamento stazionario (o meglio quasi-stazionario), durante la quale le temperature sul campione variano molto più lentamente. Questa condizione permette il rilievo di una serie di caratteristiche I-V a varie temperature T_h che potremo utilizzare per modellare il funzionamento del dispositivo in condizioni reali (quasi-stazionarietà).

Consideriamo dapprima il comportamento in regime transitorio

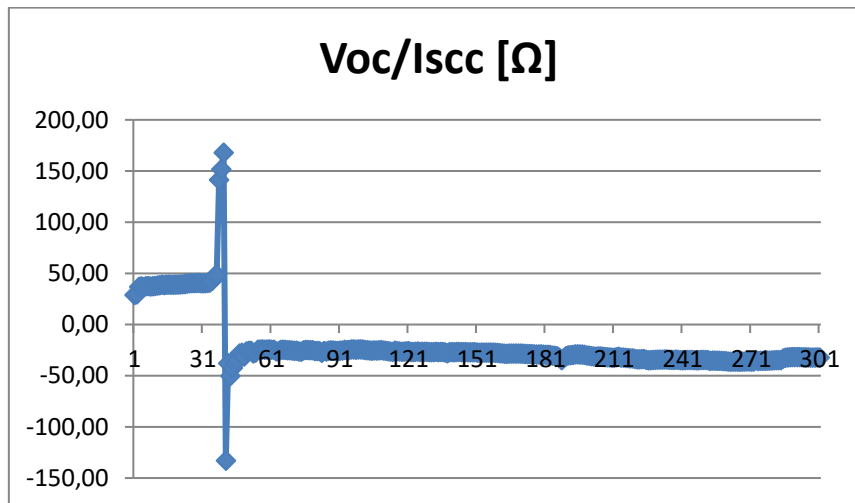


Figura. .10. Andamento del rapporto V_{oc}/I_{sc} nell'intervallo ($t=0'' \rightarrow t=300''$)

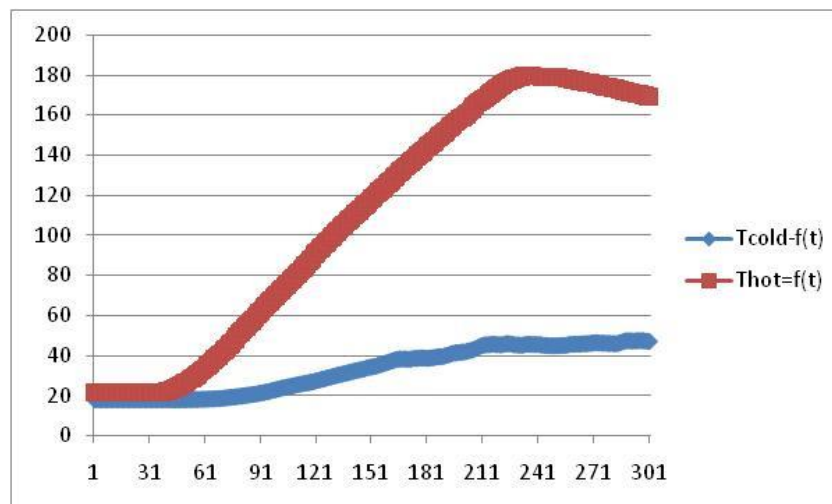


Figura. .11. Andamenti di T_h e T_c nell'intervallo ($t=0'' \rightarrow t=300''$).

Il grafico in Fig.10 evidenzia l'insorgere dell'effetto termo-elettrico dopo il 30-esimo secondo: infatti prima tensione e corrente presentano lo stesso segno (comportamento resistivo). Una volta che la differenza di temperatura ΔT fra lato caldo e lato freddo inizia a crescere (Fig.11), si ha una inversione di comportamento (la corrente si inverte di segno) e quindi il sistema inizia a comportarsi da generatore.

Altri grafici di interesse risultano essere gli andamenti di V_{oc} , I_{sc} , P_{ma} in funzione del tempo:

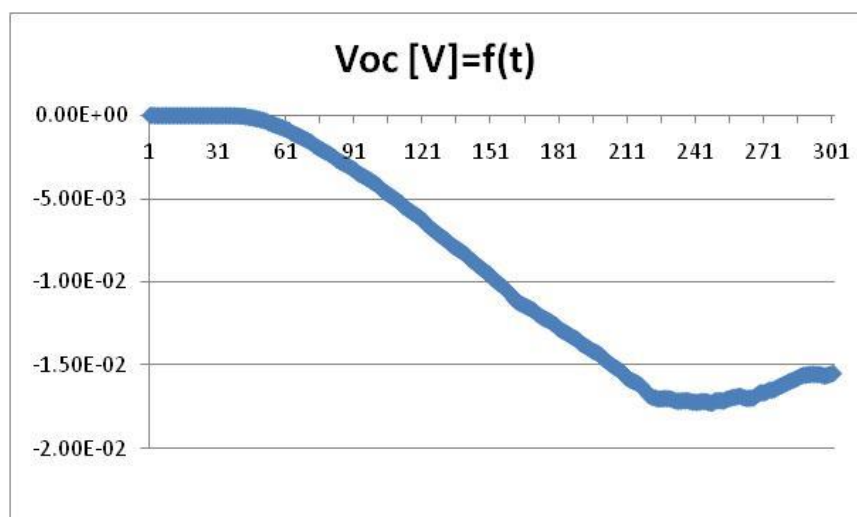


Figura. .12. Tensione a circuito aperto in funzione del tempo ($t=0'' \rightarrow t=300''$).

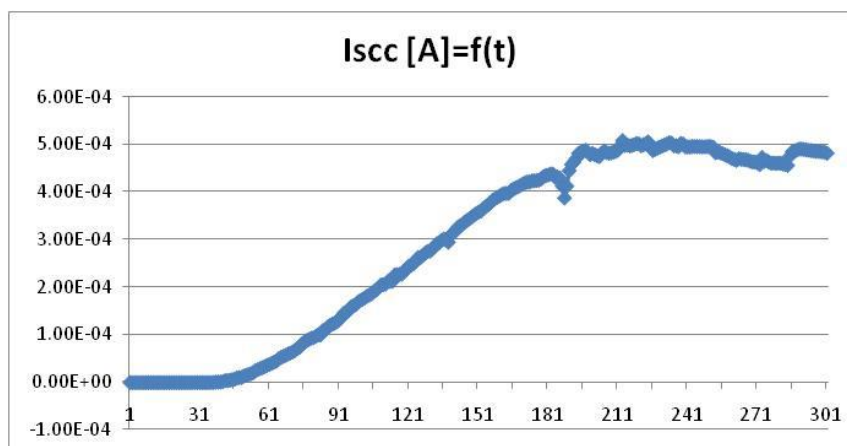


Figura. .13. Corrente di corto circuito in funzione del tempo ($t=0'' \rightarrow t=300''$).

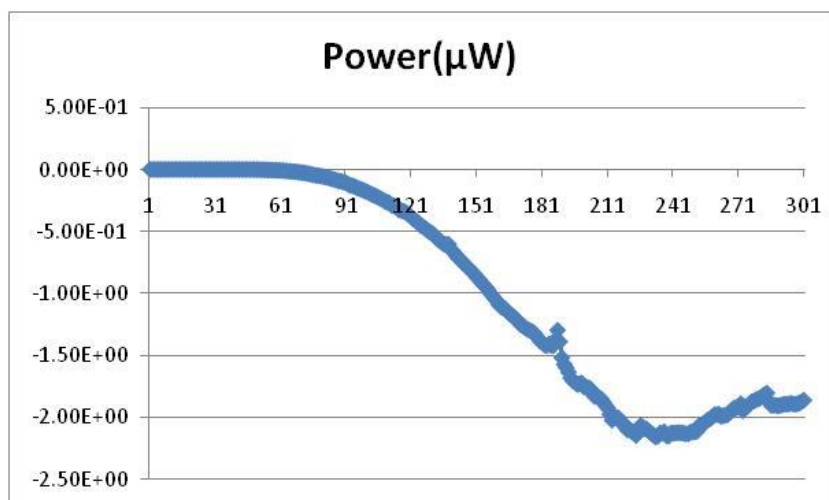


Figura. .14. Potenza generata dal TEG in funzione del tempo ($t=0'' \rightarrow t=300''$).

Dall'analisi di questi primi grafici possiamo distinguere le seguenti fasi.

- A) Per i primi trenta secondi, quando la piastra è ancora spenta, si misurano valori di corrente e tensione di pari segno (comportamento resistivo del dispositivo). All'incirca per $t=42''$, si inverte il valore della corrente e il dispositivo inizia a generare potenza elettrica (Fig. 1).
- B) La potenza generata dal dispositivo è all'incirca costante nell'intervallo $t=220'' - 250''$.
- C) Il picco di V_{oc} si ha per $t=246''$: $V_{oc}= 17.2$ mV.
- D) Il picco di I_{sc} si ha per $t=212''$: $I_{sc}= 507$ μA .
- E) Il picco di potenza generata si ha per $t=232''$: $P=2.155$ μW .
- F) Inoltre dal grafico di Fig. 11 si osserva un appiattimento della T_c una volta spenta la piastra ($t=210''$ $T_c \approx 45$ °C; $T_h \approx 167$ °C), mentre T_h dimostra ancora una certa inerzia raggiungendo un picco di $T_h=179$ °C per $t=234''$.

t [sec]		Power [μW]	V_{oc} [mV]	I_{sc} [μA]	T_h [°C]	T_c [°C]
30''	Piastra ON	0	0	0	20.0	19.5
42''	Inizio effetto termo-elettrico	0	0.086	0.64	22.0	19.5
210''	Piastra OFF	1.92	15.81	487	167.1	45.1
212''	I_{sc} -ma	2.02	15.94	507	168.3	45.4
220''-250''	Potenza costante	2.12				
232''	Power-ma	2.16	17.14	503	178.9	45.3
234''	T_h -ma	2.12	17.12	496	179.3	45.7
246''	V_{oc} -ma	2.13	17.24	494	178.4	45.0
294''	T_c -ma	1.89	15.53	486	170.1	47.5

Tab. .1. Quadro riassuntivo parametri in regime transitorio .

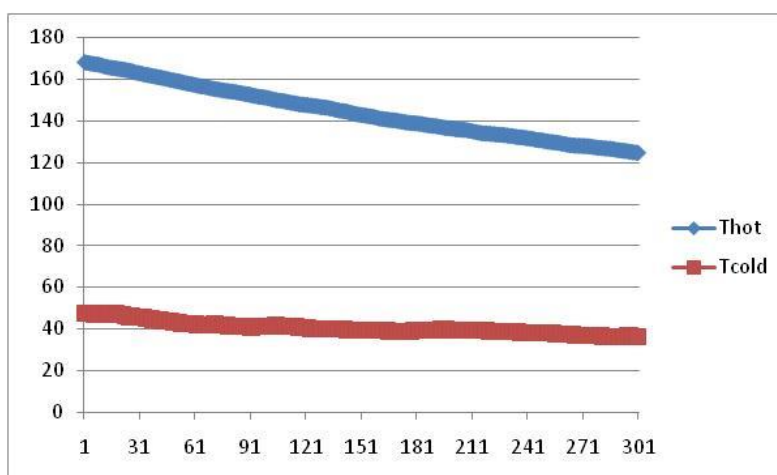


Figura. .14. Andamenti T_h e T_c $t=5' \rightarrow 10'$.

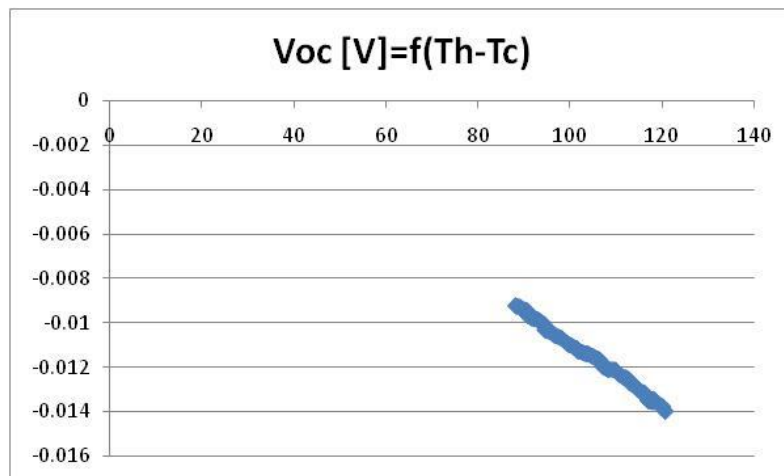


Figura. 15. Andamenti V_{oc} in funzione di ΔT .

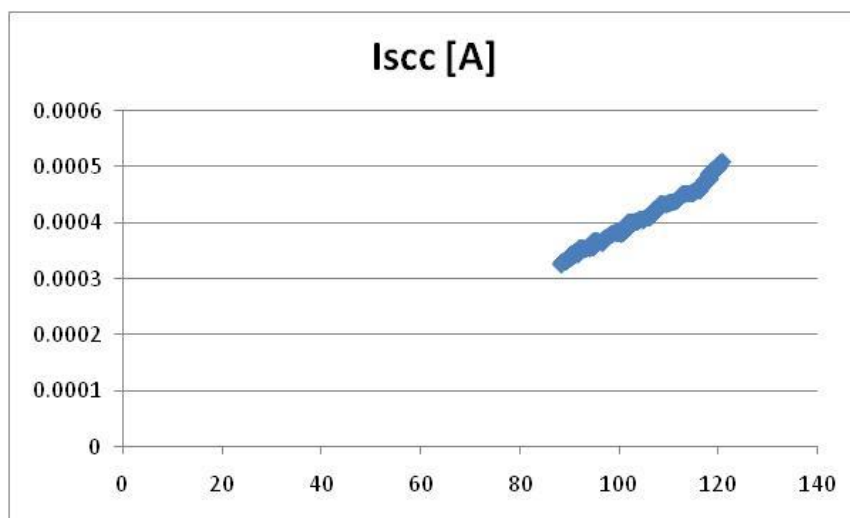


Figura.16. I_{scc} in funzione di ΔT .

Passiamo ora al comportamento in regime stazionario dispositivo nella fase di raffreddamento. Osservando gli andamenti di T_c e T_h (Fig.14), se si effettuano delle misure I-V abbastanza rapide (soprattutto, evidentemente, rispetto alla variazione di T_h), possiamo ipotizzare di averle effettuate a ΔT costante (durante l'arco della misura): siamo quindi in condizioni di regime stazionario (o quasi-stazionario). I dati raccolti in questa condizione di funzionamento sono utili a modellare il dispositivo in condizioni di reale funzionamento (piccole e lente escursioni del valore di T_h nel tempo).

Cominciamo ad analizzare le varie curve nell'intervallo $t = 5' - 10'$.

Entrambi gli andamenti (V_{oc} ; I_{scc}) sono decrescenti con ΔT . Ovviamente della stessa natura risulta anche l'andamento, che non riportiamo, di P_{ma} al variare di ΔT .

Comportamenti simili vengono evidenziati per tutti gli altri intervalli di raffreddamento della piastra. In tabella.2 sono riportati i dati riassuntivi del comportamento del sistema nel tempo nei vari intervalli temporali di misura. Si è utilizzata una interpolazione di tipo lineare che, però, diventa sempre più rumorosa con il ridursi della differenza di temperatura ΔT e conseguentemente con il ridursi dei vari parametri elettrici di funzionamento.

t	Voc/ ΔT [$\mu V/^{\circ}C$]	Isc/ ΔT [$\mu A/^{\circ}C$]	Pma/ ΔT [$\mu W/^{\circ}C$]
5' $\rightarrow$ 10'	142.7	5.00	0.029
10' $\rightarrow$ 15'	129.6	5.19	0.019
15' $\rightarrow$ 20'	119.0	4.21	0.011
20' $\rightarrow$ 25'	102.9	4.12	0.008
25' $\rightarrow$ 30'	102.5	3.27	0.005
30' $\rightarrow$ 35'	95.6	2.85	0.004
35' $\rightarrow$ 40'	102.6	3.11	0.003
40' $\rightarrow$ 50'	94.5	4.77	0.003
50' $\rightarrow$ 60'	96.58	3.47	0.001
60' $\rightarrow$ 70'	91.03	2.05	0.001

Tab.2. Quadro riassuntivo parametri in regime stazionario .

I dati presenti nella tabella possono rappresentare una prima modellizzazione del comportamento del dispositivo TEG in regime quasi-stazionario.

Di particolare interesse risultano i grafici della potenza generata e del fattore di potenza termo-elettrica Φ al variare della temperatura lato caldo T_{hot} . Di seguito la tabella riassuntiva dei dati di calcolo.

T_{hot} [$^{\circ}C$]	T_{cold} [$^{\circ}C$]	A [cm^2]	Power [μW]	Φ [$\mu W/(cm^2 \cdot ^{\circ}C^2)$]	time
127.0	37.4	0.5	1.11	$2.77 \cdot 10^{-4}$	2'41''
167.9	47.3	0.5	1.78	$2.45 \cdot 10^{-4}$	5'
160.1	43.7	0.5	1.54	$2.27 \cdot 10^{-4}$	5'44''
150.0	41.6	0.5	1.31	$2.24 \cdot 10^{-4}$	6'43''
140.0	38.9	0.5	1.07	$2.10 \cdot 10^{-4}$	7'50''
130.1	37.9	0.5	0.85	$2.00 \cdot 10^{-4}$	9'14''
120.0	37.7	0.5	0.67	$1.97 \cdot 10^{-4}$	10'40''
110.0	34.3	0.5	0.51	$1.78 \cdot 10^{-4}$	12'29''
100.0	31.8	0.5	0.40	$1.73 \cdot 10^{-4}$	14'34''
89.5	29.9	0.5	0.28	$1.60 \cdot 10^{-4}$	17'12''
80.1	27.8	0.5	0.20	$1.46 \cdot 10^{-4}$	20'
70.1	24.9	0.5	0.14	$1.38 \cdot 10^{-4}$	23'42''
60.0	23.5	0.5	0.08	$1.23 \cdot 10^{-4}$	28'33''
50.0	21.1	0.5	0.05	$1.16 \cdot 10^{-4}$	35'14''
40.0	19.7	0.5	0.02	$9.08 \cdot 10^{-5}$	45'39''
30.0	17.8	0.5	0.004	$5.96 \cdot 10^{-5}$	66'24''

Tab.3. Quadro riassuntivo della potenza generata e del fattore di potenza termo-elettrica Φ al variare della temperatura lato caldo T_{hot} .

La prima riga fa riferimento al punto in regime transitorio di massimo valore del parametro Φ . Le altre righe riportano le elaborazioni in regime quasi-stazionario a partire dal primo punto considerato convenzionalmente in tale regime ($t=5'$).

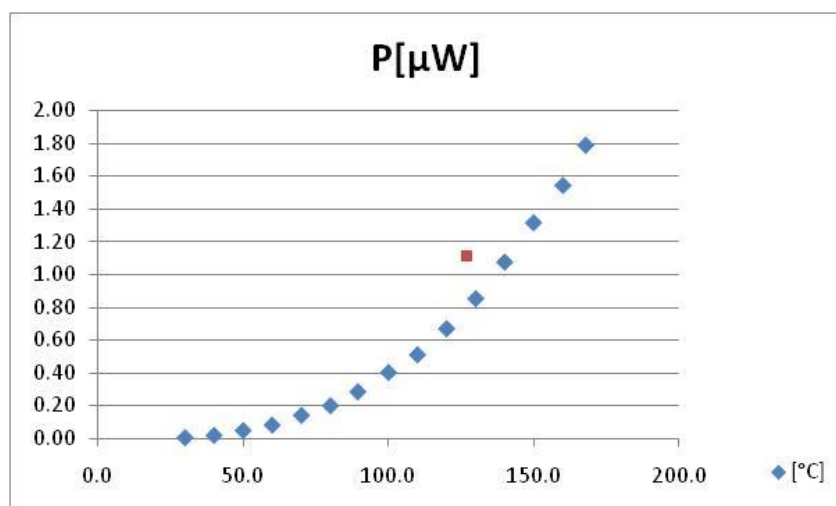


Figura.17. Potenza generata in funzione della temperatura lato caldo.

Come si evince chiaramente dal grafico, il dispositivo TEG genera una maggiore potenza d'uscita in transitorio rispetto alle condizioni di quasi stazionarietà a parità di T_{hot} . Analogo comportamento si ottiene dal grafico del fattore di efficienza termo-elettrica.

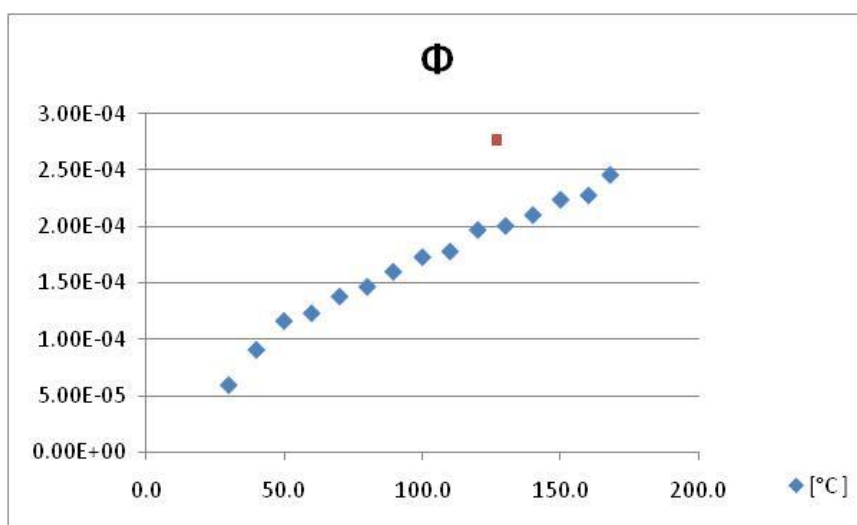


Figura.18. Fattore di efficienza termo-elettrica in funzione della temperatura lato caldo

I dati della Fig.18 sono interessanti perché dal punto di vista quantitativo i valori in condizioni quasi-stazionarie per le temperature più alte risultano essere non troppo lontani dal valore limite pari a $0.001 \mu W/cm^2 K^2$ che Selvan et al. [5] hanno individuato come limite significativo per circa il 50% della totalità dei TEG riportati in letteratura.

In particolare, tali valori, appaiono ragionevolmente incoraggianti ove si tenga conto: che i materiali sono di spessore sub-ottimale seppur ottimali nel rapporto degli spessori, almeno dal punto di vista teorico; sono metallici e di non elevatissime prestazioni termoelettriche, sebbene semplici da usare.

3 Conclusioni

Durante il corso del progetto sono stati individuati, studiati, simulati alcuni dispositivi dimostratori del tipo a struttura verticale compatta. Tali strutture appaiono possedere le caratteristiche di modularità e possibilità di accoppiamento alla sorgente termica adeguate ad un loro utilizzo efficiente in svariate condizioni pratiche. In particolare sono state testate diverse configurazioni di tali tipi di dispositivi basati anche su multistrati rigidi e flessibili, separati. Da ultimo, sono state individuate e realizzati due dimostratori ottenuti a partire da substrati flessibili per piegature successive di un multistrato costituito da: substrato; materiali attivi accoppiati; isolante polimerico. Tale struttura detta del tipo “origami” è stata testata in particolare usando Ag e Ni come materiali di prova. Sia la tecnica di deposizione Dr.Blade a partire da paste commerciali che quella di sputtering sono state sperimentate per la realizzazione dei provini: con quest’ultima infine usata per la realizzazione del proof-of-concept finale.

La tecnica Dr.Blade si è mostrata al contrario estremamente efficace per la deposizione del materiale isolante del multistrato di partenza. Quale polimero isolante è stato individuato il PDMS, mostratosi a sua volta adatto ed estremamente flessibile per ambito di applicazione.

La caratterizzazione elettrica del migliore dei due dimostratori finali ha mostrato un fattore di efficienza significativo e pari, al suo massimo in condizioni di funzionamento quasi-stazionario, a $0.00025 \mu\text{W}/\text{cm}^2\text{K}^2$: ossia non troppo lontano dal valore individuato come limite significativo per circa il 50% della totalità dei TEG riportati in letteratura.

I risultati ottenuti appaiono ragionevolmente incoraggianti ove si tenga conto: che i materiali sono di spessore sub-ottimale seppur ottimali nel rapporto degli spessori, almeno dal punto di vista teorico; sono metallici e di non elevatissime prestazioni termoelettriche, sebbene semplici da usare.

In effetti, il dispositivo “origami” proposto risulta essere compatibile in principio con una gran varietà di tecniche di deposizioni fra cui certamente la tecnica Dr. Blade; ossia con tecniche di deposizione in grado di depositare facilmente film spessi, senza intaccare le potenzialità del dispositivo in termini di: scalabilità, basso costo, semplicità di realizzazione e modularità.

Ulteriori studi necessitano ovviamente per confermare quanto le predette potenzialità partendo soprattutto da materiali di migliori prestazioni termoelettriche.

4 Riferimenti bibliografici

- [1] Harman T C "Special techniques for measurements of thermoelectric properties" *J. Appl. Phys.* **29**-1373 (1958).
- [2] Gao Min "Principle of determining thermoelectric properties based on I-V curves" *Meas. Sci. Technol.* **25**-085009 (2014).
- [3] Z. Wang, et al. "Realization of a wearable miniaturized thermoelectric generator for human body applications", *Sensors and Actuators A: Physical* (2009) , doi: 10.1016/j.sna. 2009.02.028
- [4] M. Strasser, et al. "Micromachined CMOS thermoelectric generators as on-chip power supply" *Sensors and Actuators A*, 114 (2004) 362-370
- [5] Selvan, K. V., Hasan, M. N., & Mohamed Ali, M. S. (2019). Methodological reviews and analyses on the emerging research trends and progresses of thermoelectric generators. *International Journal of Energy Research*, 43(1), 113-140.

5 Allegati