



Realizzazione e caratterizzazione di dispositivi piroelettrici stampati su scala laboratorio mediante tecnica rotocalco (LA2.6)

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

REALIZZAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DI DISPOSITIVI PIROELETTRICI STAMPATI SU SCALA LABORATORIO MEDIANTE TECNICA ROTOCALCO (LA2.6)

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: *LA2.6 Sviluppo ed ottimizzazione dei dispositivi piroelettrici*

Responsabile del Progetto: Daniele Mirabile Gattia, ENEA

Indice

SOMMARIO	3
1 INTRODUZIONE	4
2 REALIZZAZIONE DEI DISPOSITIVI PIROELETTRICI MEDIANTE STAMPA.....	4
2.1 OTTIMIZZAZIONE DEL PROCESSO DI FABBRICAZIONE	5
2.2 CARATTERIZZAZIONE FUNZIONALE DEI DISPOSITIVI	9
3 CONCLUSIONI.....	12
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	13

Sommario

Come previsto nel PTR del progetto, sono stati ultimati i lavori relativi alla LA 2.6 riguardanti l'ottimizzazione del processo produttivo per la realizzazione su scala laboratorio di dispositivi piroelettrici mediante stampa. L'impiego di dispositivi piroelettrici per il recupero di cascami termici è una delle proposte più recenti nell'ambito dell'energy harvesting, di conseguenza i generatori piroelettrici sono ancora lontani dalla prototipazione. Le particolari caratteristiche fisiche e funzionali di detti dispositivi li rendono potenzialmente compatibili con la tecnologia a film sottile e con processi produttivi basati sulle convenzionali tecniche di stampa. Tuttavia, ad oggi non risultano esempi d'uso delle tecnologie di stampa in questo ambito applicativo. Pertanto, l'obiettivo di questa ricerca esplorativa è stato quello di investigare la possibilità di utilizzare le tecniche di stampa come processo produttivo innovativo, versatile ed a basso costo, per la potenziale fabbricazione industriale di futuri dispositivi piroelettrici, verificandone la fattibilità.

In questo report, sono riassunti i principali risultati sperimentali riguardanti la realizzazione e la caratterizzazione di dispositivi piroelettrici stampati su scala laboratorio mediante tecnica rotocalco. In particolare, sulla base dei risultati preliminari ottenuti nella precedente annualità (LA 2.5) e di quelli acquisiti dalla LA 1.6 del WP1, l'attività sperimentale è stata focalizzata sull'ottimizzazione sia della formulazione degli inchiostri da stampa a base di PVDF che del processo produttivo dei dispositivi stampati per cercare di migliorarne le prestazioni limitate dalla stampa stessa. In tale maniera, sono stati quindi realizzati diversi dispositivi, la cui caratterizzazione funzionale ha positivamente dimostrato il manifestarsi di caratteristiche piroelettriche, con prestazioni migliorate rispetto alla precedente annualità di progetto. I risultati ottenuti hanno dimostrato quindi che i film di PVDF, stampati e processati con i metodi sviluppati nel corso del triennio di progetto, posseggono una significativa polarizzazione spontanea e un certo grado di allineamento dei dipoli capaci di generare un'apprezzabile risposta piroelettrica. Sebbene le prestazioni possano apparire inferiori allo stato dell'arte, se confrontate su piccola scala, i risultati ottenuti appaiono invece rilevanti e di prospettiva, visto che, allo stato, non risultano esempi di film con funzionalità piroelettriche realizzati mediante stampa rotocalco: tale tecnica, altamente scalabile e diffusa industrialmente, consente infatti di depositare a basso costo strati di elevata qualità e riproducibilità, ad elevate velocità ed in grandi quantità, anche su aree estese, permettendo quindi di compensare i possibili limiti di prestazioni del singolo dispositivo attraverso la realizzazione di una moltitudine di elementi da interconnettere in moduli progettati al fine di ottimizzare l'utilizzo delle superfici e massimizzare l'energia recuperata.

1 Introduzione

L'impiego di dispositivi piroelettrici per il recupero di cascami termici rappresenta una delle proposte più recenti e meno approfondite, per cui i generatori piroelettrici sono ancora lontani dalla prototipazione [1-3]. Scopo dell'attività di ricerca è stato quello di investigare la possibilità di applicazione delle tecniche di stampa come processo produttivo innovativo e a basso costo per la fabbricazione di futuri dispositivi piroelettrici. 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, data la possibilità di realizzare film sottili, con significativi vantaggi in termini di versatilità (geometrie arbitrarie, larghe aree), basso costo e potenziale rapida scalabilità industriale. Ciononostante, le tecniche di produzione da soluzione, come la stampa, non offrono un efficace controllo della microstruttura del film durante la sua formazione [4-6], da cui invece dipendono fortemente le sue prestazioni piroelettriche [7]. In particolare, il grado di allineamento di dipoli elettrici nei materiali attivi riveste un ruolo cruciale, in quanto maggiore risulterà quest'allineamento, maggiore sarà l'output del generatore piroelettrico [8].

Nel corso della terza annualità, oggetto di questo report, sono state eseguite prove di laboratorio volte all'ottimizzazione del processo di fabbricazione su scala laboratorio dei dispositivi a base di PVDF stampati con tecnica rotocalco, giudicati il materiale piroelettrico e la tecnica di stampa più promettenti da sviluppare (LA 1.4, 2.4, 2.5). In particolare, sulla base dei risultati preliminari ottenuti nella scorsa annualità (LA 2.5) e di quelli acquisiti dalla LA 1.6 (WP1), sono stati ottimizzati sia gli inchiostri da stampa che i parametri di processo, provando nuove condizioni di pre-trattamento corona del substrato, con l'intento di incrementare le prestazioni dei dispositivi ottenute in precedenza. I campioni così preparati sono stati quindi caratterizzati morfologicamente e strutturalmente, al fine di verificare la sussistenza delle caratteristiche necessarie ad assicurare funzionalità piroelettriche ai dispositivi stampati. Infine, i dispositivi realizzati sono stati sottoposti a caratterizzazione funzionale utilizzando la metodica ed il set-up sperimentale sviluppato ad hoc (LA 2.5).

2 Realizzazione dei dispositivi piroelettrici mediante stampa

Nel corso della precedente annualità di progetto, l'attività sperimentale è stata focalizzata sullo sviluppo, su scala laboratorio, di un processo di stampa rotocalco idoneo alla preparazione di film di PVDF aventi funzionalità piroelettriche (LA 2.5). In particolare, sono stati investigati i principali parametri di processo al fine di provare ad ottenere una soddisfacente qualità dei film stampati, in termini di omogeneità e bassa difettosità, ed al contempo cercare di imporre cineticamente un livello significativo di fase polare nei film policristallini stampati, attraverso l'evaporazione di solvente polare a bassa temperatura. I risultati ottenuti hanno positivamente dimostrato che i film di PVDF preparati possedevano proprietà piroelettriche.

Allo scopo di provare a migliorare le prestazioni ottenute, l'attività sperimentale del terzo anno è stata rivolta all'ottimizzazione del processo di preparazione dei dispositivi stampati. In particolare, si è deciso di intervenire sia sulla formulazione degli inchiostri da stampa che sul pre-trattamento corona del substrato, così come riportato nel paragrafo seguente.

2.1 Ottimizzazione del processo di fabbricazione

Nel corso della precedente annualità, sono state effettuate numerose campagne di stampa multistrato, al fine di valutare la possibilità di realizzare con tecnica rotocalco film di PVDF con spessori $\geq 1 \mu\text{m}$: raggiungere tale spessore appare necessario per la fabbricazione di dispositivi onde evitare il manifestarsi di possibili micro-cortocircuiti. I migliori risultati, in termini di qualità di stampa, sono stati ottenuti sovrapponendo fino a 5 strati dello stesso inchiostro, raggiungendo variazioni dello spessore del 15% ed una variazione della rugosità pari al 4 % dello spessore. Sebbene tali variazioni risultino ammissibili nel settore della stampa grafica, queste potrebbero limitare le prestazioni piroelettriche del film in dispositivo, a causa di una non ottimale interfaccia film/elettrodi.

Pertanto, sfruttando i risultati ottenuti nel WP1 (LA 1.6) con tecnica bar coating, si è deciso di intervenire sulla concentrazione dell'inchiostro di PVDF durante la stampa multistrato, sovrapponendo strati aventi concentrazione di PVDF decrescente al crescere del numero di strati sovrapposti. In particolare, i risultati migliori sono stati ottenuti sovrapponendo in progressione 5 inchiostri aventi concentrazione del 12, 11, 10, 9 e 8 wt% di PVDF rispettivamente (dal primo al quinto strato), diluiti con il 50/50 wt% di DMSO/acetone. I multistrato sono stati realizzati con la stampante IGT modello G1-5, in dotazione presso il laboratorio ENEA di Portici; i risultati migliori, in termini di qualità macroscopica di stampa, sono stati ottenuti utilizzando una forza di 500 N ed una velocità di 36 m/min; ciascun strato stampato è stato asciugato in stufa a 50°C per un'ora. La caratterizzazione morfologica di un multistrato così preparato, effettuata con un profilometro ottico ad interferometria (Taylor Hobson, modello Talysurf CCI HD), ha rivelato uno spessore di $1,08 \pm 0,12 \mu\text{m}$ (variazione del 12%) ed una rugosità di $0,10 \pm 0,03 \mu\text{m}$ (variazione del 3 % dello spessore), migliorando il risultato della precedente annualità (variazione dello spessore del 15% e della rugosità del 4 % dello spessore) ottenuto utilizzando una concentrazione fissa d'inchiostro. Quanto raggiunto conferma la validità del metodo della sovrapposizione di inchiostri a concentrazione variabile. Questo risultato ha permesso quindi anche di ottenere una qualità accettabile dell'elettrodo superiore del dispositivo (figura 1), realizzato con una vernice spray conduttiva a base di rame ricoperto d'argento, avente uno spessore di $2,69 \pm 0,46 \mu\text{m}$ (variazione del 17%) ed una rugosità di $0,83 \pm 0,24 \mu\text{m}$ (variazione del 9% dello spessore).

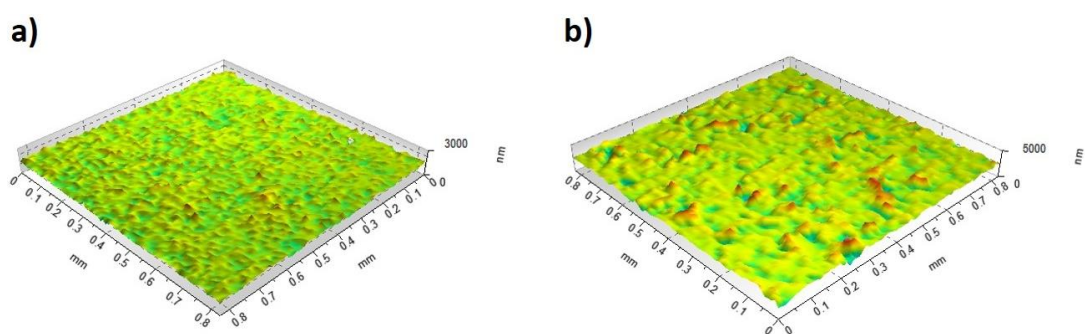


Figura 1. Topografia superficiale: a) superficie del multistrato (5 strati) a concentrazione decrescente di PVDF stampato con rotocalco su ITO-PET; b) superficie dell'elettrodo superiore di rame.

I film multistrato di PVDF preparati con questo metodo sono stati poi stampati anche su foglio di alluminio e caratterizzati ai raggi X, allo scopo di analizzarne le fasi cristalline; è doveroso infatti ricordare che soltanto le fasi β e γ del PVDF sono polari [9] e possono dar luogo ad un'eventuale risposta piroelettrica [10, 11]. Come si può osservare dal diffrattogramma di figura 2, il multistrato di PVDF presenta un picco dominante a $2\theta =$

20.4°, attribuito soprattutto alla fase β (200/110), sovrapposto al picco in posizione $2\theta = 20.2^\circ$ della fase γ [12]; la spalla sulla sinistra di questo picco è data dalla somma di contributi delle fasi α e γ [13]. Inoltre, si nota un allargamento dei segnali del PVDF che si può attribuire alla rugosità dei campioni depositati per stampa [14]. La sovrapposizione dei vari strati non sembra alterare il rapporto tra le fasi elettroattive e la fase α . Pertanto, i multistrati così preparati, presentano un'elevata frazione di fase polare (β e γ), condizione necessaria ma da sola non sufficiente a determinare l'eventuale risposta piroelettrica di un film di PVDF. Infatti, affinché il PVDF esibisca questa funzionalità, è essenziale che oltre alla presenza di un livello significativo di polarizzazione spontanea nel film vi sia anche un alto grado di allineamento di dipolo [15]. Controllare quest'allineamento risulta un fattore particolarmente critico nei processi di stampa, considerato che questi tipicamente producono film policristallini omogenei aventi generalmente orientazioni casuali dei domini cristallini [4-6, 16].

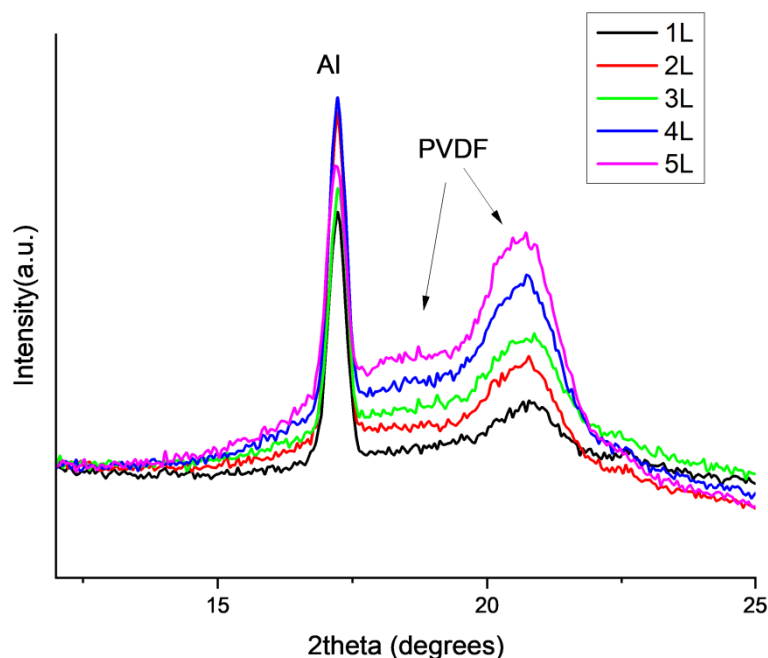


Figura 2. Spettro di diffrazione dei raggi X (Cu K α) di un film di PVDF multistrato (5 strati) ottenuto depositando mediante rotocalco inchiostri a concentrazione decrescente su un substrato di alluminio.

Nella LA 1.6 è stato osservato che la risposta piroelettrica di film di PVDF, depositati per bar coating, appare aumentare con il crescere del tempo di trattamento Corona del substrato di ITO-PET. Sulla base di questa indicazione, si è deciso di puntare sul pre-trattamento corona del substrato come metodo compatibile con i processi di stampa con cui provare ad indurre un allineamento significativo delle fasi polari nei film stampati. Infatti, il trattamento corona è, allo stato, il metodo più utilizzato nell'industria della stampa [17] per modificare l'energia superficiale di un substrato, rendendolo più facilmente bagnabile e quindi stampabile [18]. Il trattamento corona consiste nel produrre una scarica elettrica, capace di rompere i legami molecolari superficiali del substrato e creare radicali liberi in grado di formare nuovi gruppi funzionali superficiali [19]. In letteratura, è stato osservato che substrati di ITO, resi idrofili, consentono l'allineamento verticale di

cristalli liquidi sopra depositati [20]. Inoltre, di recente, è stato anche 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 [21]. Dal momento che la scarica corona avviene 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. Allo scopo di confermare questa ipotesi, è stata effettuata una caratterizzazione con angolo di contatto di campioni di ITO-PET trattati corona a diversi tempi. Le prove di trattamento sono state condotte ad una potenza nominale di 120W, utilizzando un LabTEC Corona Lab System equipaggiato con un generatore HV-X02 ad alta frequenza (25-35 kHz) della Tantec, in dotazione presso il laboratorio ENEA di Portici; non sono state investigate potenze inferiori, poiché non sufficienti a conferire un'adeguata bagnabilità all'ITO come mostrato in figura 3, mentre non sono state osservate differenze apprezzabili impostando valori di potenza superiori, fino al limite dello strumento (150W). In figura 4 sono riportati i valori di energia superficiale ricavati per i substrati trattati a vari tempi a partire da misure di angoli di contatto di acqua ultrapura e diiodometano (tabella 1), effettuate utilizzando un sistema OCA 20 (Dataphysics) in configurazione goccia sessile. L'energia superficiale totale (γ_s) e le relative componenti, polare (γ_s^P) e dispersa (γ_s^D), dei substrati sono state valutate con il metodo OWRK utilizzando il software SCA 20.



Figura 3. Esempio di stampa rotocalco di PVDF su substrato di ITO-PET pre-trattato corona alla potenza di 50W.

Tabella 1. Angoli di contatto di acqua e diiodometano su campioni di ITO-PET sottoposti a trattamento corona alla potenza nominale di 120W per diversi tempi.

Tempo di trattamento (s)	Angolo di contatto (°)	
	Acqua	Diiodometano
0	82,7 ± 1,8	57,0 ± 1,4
4	41,6 ± 3,6	41,4 ± 2,2
16	13,5 ± 1,6	29,0 ± 1,4
32	7,1 ± 0,8	28,8 ± 1,8
64	7,4 ± 0,8	30,1 ± 1,1

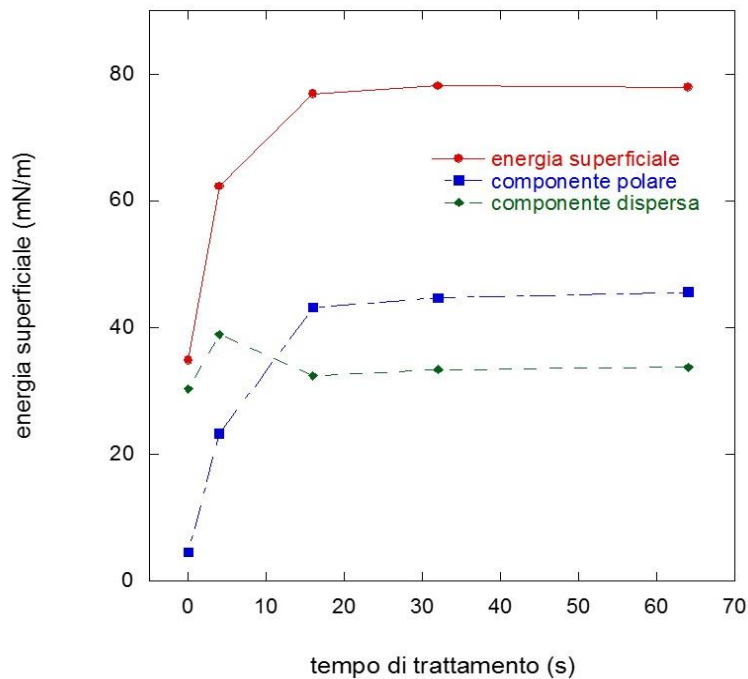


Figura 4. Energia superficiale totale e sue componenti polare e dispersa misurate per campioni di ITO-PET sottoposti a trattamento corona alla potenza nominale di 120W per diversi tempi.

Come è possibile osservare, l'energia superficiale aumenta al crescere del tempo di trattamento e, in particolare, la componente polare aumenta di più di quella dispersa, facendo presupporre una maggiore presenza di funzionalità polari sulla superficie dell'ITO trattato. Inoltre, il pre-trattamento del substrato non appare alterare la cristallizzazione del PVDF, sia l'ammontare che la struttura cristallina, come dimostra il diffrattogramma di figura 5.

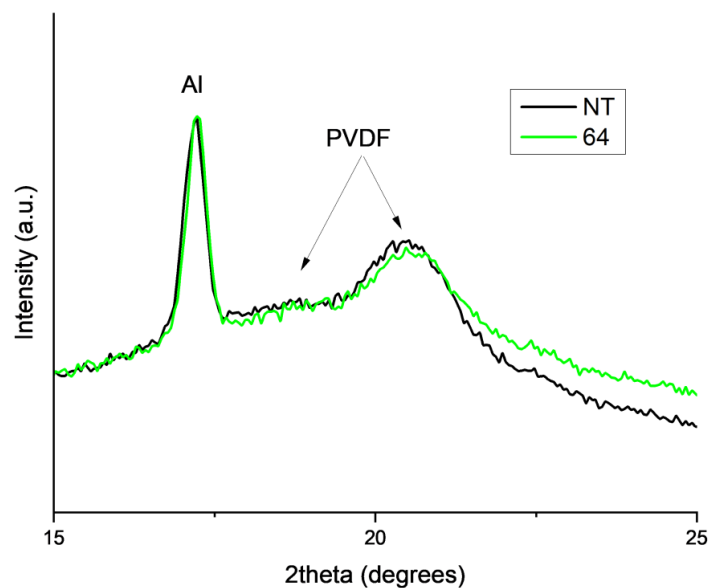


Figura 5. Spettro di diffrazione dei raggi X (Cu K α) di un film di PVDF multistrato (5 strati) a concentrazione decrescente mediante rotocalco depositato su substrato di alluminio tal quale (NT) e trattato corona alla potenza nominale di 120W per 64 secondi (64).

Allo scopo quindi di valutare gli effetti sull'eventuale polarizzazione delle fasi elettroattive del PVDF, i substrati così trattati sono stati stampati con il multistrato di PVDF ottimizzato come sopra e chiusi in dispositivo con elettrodo superiore di rame di area 1 cm x 1 cm (figura 6), realizzato con spray mediante una maschera ad ombra, per essere sottoposti a test di funzionalità come da paragrafo successivo.

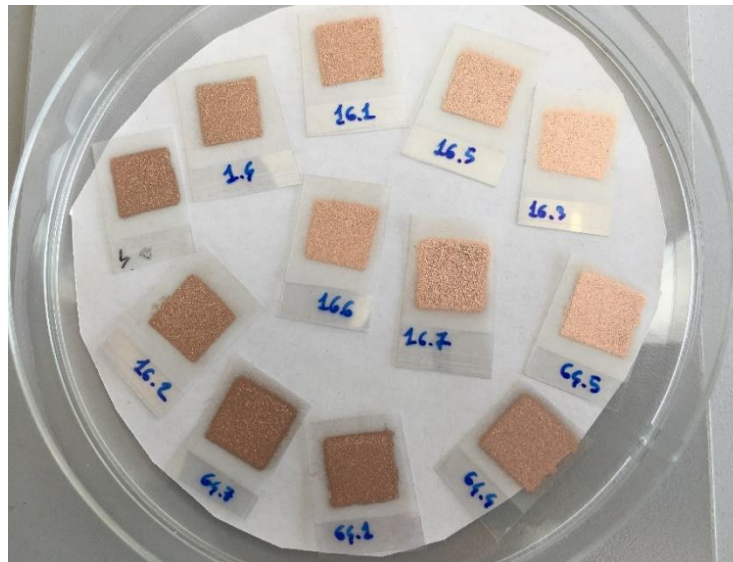


Figura 6. Esempi di dispositivi stampati realizzati.

2.2 Caratterizzazione funzionale dei dispositivi

I test di funzionalità piroelettrica sui dispositivi realizzati come da paragrafo 2.1 sono stati condotti utilizzando la metodica ed il set-up sperimentale sviluppato nella precedente annualità di progetto (LA 2.5). In particolare, la caratterizzazione è stata effettuata imponendo ai dispositivi rampe termiche controllate di pendenze nominali: 50, 100, 125 e 150°C/min tra setpoint di temperatura fissati nell'intervallo tra 30 e 45°C e misurando la corrente di cortocircuito I_p durante la rampa di riscaldamento. I substrati contenenti i dispositivi sono posti a contatto con il chuck termico del sistema Linkam HFS600E-PB4 che da specifica è capace di controllare la temperatura del chuck nell'intervallo da -195°C a 600°C con tassi di variazione di 150°C/min durante le rampe di riscaldamento e una stabilità termica inferiore a 0.1°C. Il sistema di controllo è in grado di riprodurre rampe lineari con rate termico costante e programmabile e le sue prestazioni sono state da noi verificate come nelle precedenti relazioni.

Al fine di correlare la corrente piroelettrica misurata con il rate termico e discriminare fenomeni di natura piroelettrica da contributi dovuti alla stimolazione termica delle cariche, di natura termoelettrica ecc., più che la conoscenza del valore esatto della temperatura nel campione, è di primaria importanza controllarne e misurarne le veloci variazioni termiche che possono avvenire nel tempo, cosa che il sistema Linkam garantisce in maniera efficace per quanto detto prima. Per questo motivo, nonostante la temperatura del chuck e quella della del campione possano esibire differenze a causa dei fenomeni di conduzione, data la sostanziale prevalenza della dimensione superficiale del campione rispetto al suo spessore e considerato che le correnti piroelettriche sono correlate alle variazioni (intenzionali o non intenzionali) della temperatura sulla superficie del dispositivo e considerate le prestazioni sia statiche che dinamiche del controllore termico, riteniamo che la scelta di valutare il coefficiente piroelettrico sulla base del rate termico nominale e

l'andamento della temperatura sulla base di quanto misurato dal sensore della camera linkam sia, nell'attuale stato di sviluppo delle attività, la scelta che garantisce una migliore ripetibilità e comparabilità dei risultati. Precedentemente alla caratterizzazione, i dispositivi preparati sono stati esaminati con strumenti da laboratorio per rilevare la presenza di eventuali cortocircuiti. Premesso che nessun dispositivo ha mostrato caratteristiche macroscopiche di cortocircuito, validando la scelta della stampa multistrato, tra questi sono stati individuati alcuni dispositivi la cui risposta elettrica risultava proporzionale al profilo di temperatura per piccole variazioni. Per tali dispositivi è possibile immaginare che vi siano contributi alla corrente di natura termicamente stimolata o anche di natura termoelettrica, probabilmente generati da condizioni locali o difetti puntuali. Non riuscendo ad individuare una chiara componente piroelettrica, questi dispositivi sono stati considerati non funzionanti, restituendo una resa del processo produttivo pari al 60%.

La figura 7 mostra un esempio di acquisizione effettuata sui dispositivi in PVDF funzionanti. Come si può osservare, gli andamenti ottenuti risultano compatibili con fenomeni di piroelettricità, considerato che la corrente elettrica misurata aumenta rapidamente in corrispondenza della rampa crescente di temperatura, si annulla quando il transitorio termico finisce e ricompare con segno opposto durante la rampa termica decrescente. Nota l'area attiva del dispositivo, sulla base dei segnali misurati, è stato possibile ricavare il coefficiente piroelettrico p , secondo la formula [7]: $p = I_p / \left(A \cdot \frac{dT}{dt} \right)$; in particolare, p è stato ottenuto come media dei coefficienti piroelettrici ricavati dalle massime correnti I_p misurate rapportate ai rate nominali di temperatura. La valutazione dei coefficienti piroelettrici è stata effettuata basandosi solo sulle misure effettuate in rampa termica crescente (che è l'unica per la quale sono garantiti valore e costanza del massimo rate termico), come da analisi eseguite nella precedente annualità (LA 2.5).

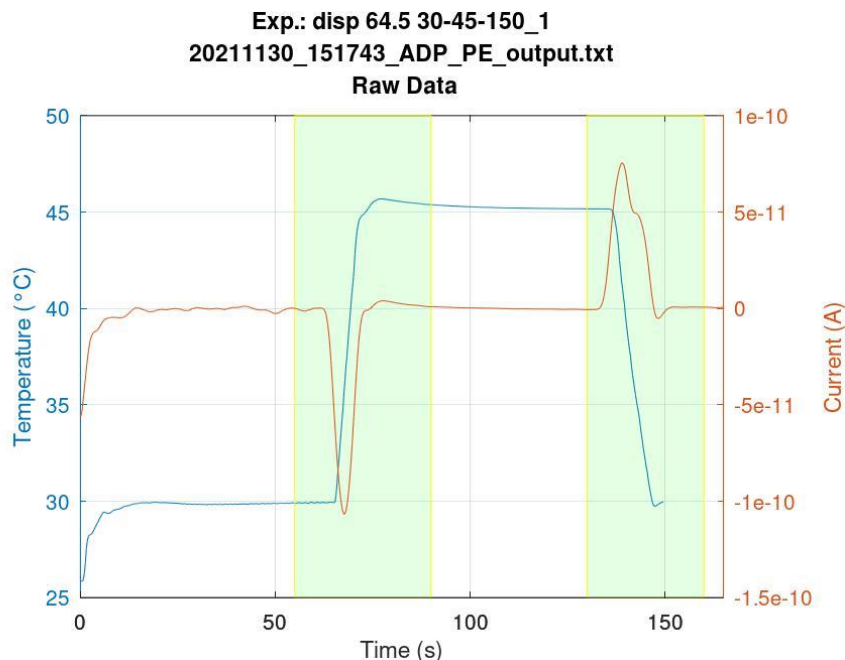


Figura 7: Grafico della temperatura e della corrente elettrica misurate in funzione del tempo per un dispositivo con dielettrico in PVDF multistrato stampato su substrato di ITO-PET trattato corona alla potenza nominale di 120W per 64 secondi.

In tabella 2, sono riportate le caratteristiche dei dispositivi esaminati. Le misure sono state ripetute per ogni campione, mostrando uno scostamento della prestazione rispetto al valore medio < 33% nel caso peggiore.

Come si può vedere, i dati di tabella 2 mostrano che la corrente piroelettrica aumenta al crescere del rate di temperatura, così come atteso dal modello teorico di un generatore piroelettrico. Inoltre, le caratteristiche piroelettriche appaiono aumentare al crescere del tempo del trattamento corona dell'ITO-PET. Questo risultato avvalorava l'ipotesi che il pre-trattamento corona può indurre un meccanismo di self-poling, generato dall'idrofilia del substrato (tabella 1), tale da allineare i dipoli del PVDF nella direzione ortogonale agli elettrodi: infatti, è opportuno ricordare che quanto maggiore risulta detto allineamento, tanto maggiore sarà l'output del generatore [8]. Tale evidenza appare significativa considerando che i processi di stampa tipicamente realizzano materiali policristallini aventi generalmente orientazioni casuali dei domini cristallini [4-6, 16].

Tabella 2: Valori delle correnti piroelettriche (I_p) misurate per diversi rate nominali sui dispositivi in PVDF multistrato stampato su substrato di ITO-PET trattato corona alla potenza nominale di 120W al variare del tempo di trattamento; in tabella è anche riportata una media del coefficiente piroelettrico (p).

Tipologia dispositivo: PET-ITO / PVDF / Cu			
Tempo di pre-trattamento corona del'ITO-PET (s)	Rate nominale dT/dt (°C/min)	I_p (pA)	p (nC m ⁻² K ⁻¹)
4	50	-9,10 ± 1,07	-96,07 ± 9,48
	100	-16,09 ± 0,04	
	125	-18,86 ± 0,33	
	150	-21,98 ± 0,02	
16	50	-20,14 ± 0,03	-241,84 ± 7,13
	100	-40,65 ± 0,65	
	125	-51,96 ± 0,36	
	150	-58,08 ± 7,54	
64	50	-34,70 ± 11,23	-426,63 ± 9,35
	100	-73,11 ± 0,68	
	125	-89,20 ± 0,05	
	150	-105,80 ± 1,34	

Pertanto, grazie allo sviluppo dei processi individuati e realizzati nel corso del triennio di progetto, è stato possibile realizzare, su scala laboratorio, generatori piroelettrici stampati a base di PVDF, con prestazioni migliorate rispetto alla precedente annualità di progetto ($I_{max}^{PVDF} = 60,1 \pm 8,7$ pA @ 150°C/min).

Tale risultato incoraggia a proseguire gli studi intrapresi sui dispositivi stampati, specialmente in virtù delle basse inerzie attese e delle regole di scalamento dipendenti dall'area (e non dal volume) che caratterizzano i dispositivi piroelettrici a film sottile. Infatti, sebbene le performance ottenute possano apparire inferiori allo stato dell'arte [3], esse vanno considerate come risultati ottenuti su piccola area e in relazione a una piccola scala di produzione e che, per questo, potrebbero aprire invece scenari considerevoli e di lunga prospettiva, dal momento che, ad oggi, non risultano esempi di dispositivi piroelettrici realizzati mediante stampa rotocalco. Tale tecnica, altamente scalabile [22] e diffusa industrialmente [23, 24], consente infatti di depositare a basso costo strati di elevata qualità e riproducibilità ad alta velocità, anche su aree estese, permettendo di compensare i limiti di prestazioni del singolo dispositivo, con un gran numero di essi,

realizzati per lavorare in moduli di forma e area progettate specificamente per integrarsi nello scenario in cui andranno installati, potendo quindi recuperare anche ordini di grandezza in corrente.

A tal riguardo, si fa notare che, in virtù della diretta proporzionalità tra la corrente piroelettrica e l'area attiva del dispositivo [7], la corrente generata guadagna, teoricamente, un ordine di grandezza ogni volta che la superficie esposta triplica la sua estensione.

Infine, sono state realizzate alcune prime prove di funzionamento collegando un carico resistivo di valore nominale $100\text{M}\Omega$ in parallelo al generatore piroelettrico e misurando le variazioni della tensione elettrica ai suoi capi. Per facilitare le operazioni di misura e cercare di ridurre il rumore elettrico, il resistore è stato realizzato disponendo in serie 10 componenti discreti da $10\text{M}\Omega$ con tolleranza dello 0.1% e racchiudendo la serie in un contenitore metallico provvisto di due connettori BNC (tipo Pomona 2390) in modo da tenere il più possibile le resistenze a temperatura costante e protette da eventuali sorgenti di interferenze elettromagnetiche. Le prime prove hanno dimostrato che la variazione del potenziale elettrico ai capi del carico può essere correttamente acquisita con il setup di laboratorio già descritto. Il valore di resistenza è stato scelto per avere a disposizione un segnale di ampiezza nell'ordine dei mV.

3 Conclusioni

L'impiego di dispositivi piroelettrici per il recupero di cascami termici è una delle proposte più recenti nell'ambito dell'energy harvesting ed i generatori piroelettrici sono ancora lontani dalla prototipazione.

Obiettivo di questa ricerca esplorativa è stato quello di investigare la possibilità di utilizzare le tecniche di stampa come processo produttivo innovativo, versatile ed a basso costo, per la potenziale fabbricazione industriale di futuri dispositivi piroelettrici, verificandone la fattibilità. Infatti, le particolari caratteristiche fisiche e di funzionamento di questi dispositivi li rendono potenzialmente compatibili con le convenzionali tecniche di stampa per la loro produzione in forma di film sottile, anche se, ad oggi, non risultano esempi d'uso di tali tecnologie in questo ambito applicativo. Per questi motivi, si ritiene che l'uso dei processi di stampa per la fabbricazione di dispositivi piroelettrici sia un settore della ricerca caratterizzato da elementi di unicità e innovazione. D'altro canto, la realizzazione di film stampati aventi adeguate funzionalità piroelettriche appare un fattore particolarmente critico, poiché le tecniche di stampa possono risultare poco efficaci nell'imporre specifiche orientazioni microstrutturali durante il processo di film-forming di materiali policristallini, da cui invece dipendono le potenziali prestazioni dei film piroelettrici.

Nel corso dell'ultima annualità di progetto, l'attività sperimentale ha riguardato il miglioramento del processo produttivo per la realizzazione di dispositivi stampati con tecnica rotocalco, al fine di incrementarne le prestazioni. Grazie all'ottimizzazione della formulazione degli inchiostri nella stampa multistrato e del pre-trattamento corona del substrato, sono stati realizzati su scala laboratorio dispositivi stampati mediante tecnica rotocalco, la cui caratterizzazione funzionale ha positivamente dimostrato il manifestarsi di caratteristiche piroelettriche, con prestazioni migliorate rispetto alla scorsa annualità di progetto.

I risultati ottenuti hanno dimostrato quindi che i film di PVDF, preparati con i metodi e i processi sviluppati nel corso del triennio di progetto, posseggono sia una polarizzazione spontanea che un certo grado di allineamento dei dipoli, capaci di generare un'apprezzabile risposta piroelettrica. Sebbene, se confrontate sulla piccola scala di test, le prestazioni possano apparire inferiori allo stato dell'arte di dispositivi realizzati mediante tecniche più specifiche e consolidate rispetto alla stampa, i risultati ottenuti appaiono invece significativi e di prospettiva, rappresentando un avanzamento nelle conoscenze tecnologiche sui dispositivi

pireoelettrici, promuovendone lo studio e lo sviluppo sul medio-lungo periodo: ad oggi, infatti, non risultano esempi di dispositivi pireoelettrici realizzati mediante stampa rotocalco; tale tecnica, altamente scalabile e diffusa industrialmente, consente infatti di depositare a basso costo strati di elevata qualità e riproducibilità ad elevate velocità, anche su aree estese, permettendo quindi di compensare i limiti di prestazioni del singolo dispositivo, con un maggior numero di essi realizzati per lavorare insieme all'interno di un modulo.

In sintesi, in tabella 3 sono raccolti alcuni dei principali risultati ottenuti, individuati come indicatori per la valutazione dei risultati di progetto.

Tabella 3. Indicatori per la valutazione di progetto.

Indicatore	Risultato atteso	Risultato ottenuto
Uniformità di spessore dei dispositivi	variazione < 20% degli strati stampati	variazione $\leq 12\%$ stampando fino a 5 strati di PVDF su ITO-PET
Omogeneità dei dispositivi	scostamento rispetto al valore medio della prestazione <100%	massimo scostamento misurato rispetto al valore medio della prestazione < 33%
Difettosità dei film stampati	resa del processo produttivo > 5%	resa del processo del 60%
Funzionalità dei film stampati	$I_p^{PVDF} \leq 22 \text{ nA}$ (su area 7,5cm x 7,5cm)	$I_{max}^{PVDF} = 0,1 \text{ nA}$ (su area 1cm x 1cm)

4 Riferimenti bibliografici

1. D. Lingam, A. R. Parikh, J. Huang, A. Jain, M. Minary-Jolandan, "Nano/microscale pyroelectric energy harvesting: challenges and opportunities", International Journal of Smart and Nano Materials, 4 (2013), pp. 229-245.
2. R. A. Kishore, S. Priya, "A review on low-grade thermal energy harvesting: materials, methods and devices", Materials, 11 (2018), pp. 1-45.
3. H. Ryu, S.-W. Kim, "Emerging pyroelectric nanogenerators to convert thermal energy into electrical energy", Small, (2019), pp. 1903469-21.
4. 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.
5. 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.
6. 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.
7. 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.
8. J. Kim, J. H. Lee, H. Ryu, J.-H. Lee, U. Khan, H. Kim, S. S. Kwak, S.-W. Kim, "High-performance piezoelectric, pyroelectric, and triboelectric nanogenerators based on P(VDF-TrFE) with controlled crystallinity and dipole alignment", Advanced Functional Materials, 27 (2017), pp. 1700702-8.
9. F. Wang, X. Zhao, J. Li, "PVDF energy-harvesting devices: film preparation, electric poling, energy-harvesting efficiency", (2015), pp. 80-83.

10. 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.
11. 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.
12. 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.
13. 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.
14. A. P. Payne, B. M. Clemens, "Influence of roughness distributions and correlations on x-ray diffraction from superlattices" *Physical Review B*, 47 (1993), pp. 2289.
15. 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.
16. 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.
17. K. S. Johansson, "Surface Modification of Plastics", *Applied Plastics Engineering Handbook* (Second Edition), 2017, pp. 443-487, William Andrew, Cambridge USA.
18. 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.
19. L. W. McKeen, "Powder Coating and Films", *Fluorinated Coatings and Finishes Handbook*, 2016, pp. 185-209, William Andrew, Waltham USA.
20. 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.
21. 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.
22. G. Grau, V. Subramanian, "Dimensional scaling of high-speed printed organic transistors enabling high-frequency operation", *Flexible and Printed Electronics*, 5 (2020), pp. 014013.
23. W. Wu, "Inorganic nanomaterials for printed electronics: a review", *Nanoscale*, 9 (2017), pp. 7342-7372.
24. 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.