



Ministero della Transizione Ecologica



Agenzia nazionale per le nuove tecnologie,
l'energia e lo sviluppo economico sostenibile



Ricerca di Sistema elettrico

Microgeneratori termoelettrici: Ideazione e sperimentazione di processi innovativi di deposizione/formatura di nuovi materiali termoelettrici organici

Alessandro Pezzella, Paola Manini



Università degli Studi di
Napoli Federico II

TITOLO: MICROGENERATORI TERMOELETTRICI: IDEAZIONE E SPERIMENTAZIONE DI PROCESSI INNOVATIVI DI DEPOSIZIONE/FORMATURA DI NUOVI MATERIALI TERMOELETTRICI ORGANICI

Alessandro Pezzella (Università degli Studi di Napoli "Federico II" - Dipartimento di Fisica "Ettore Pancini")
Paola Manini ((Università degli Studi di Napoli "Federico II" - Dipartimento di Scienze Chimiche)

Gennaio - Dicembre 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - I annualità

Obiettivo: *Tecnologie*

Progetto: *1.3 - Materiali di frontiera per usi energetici*

Work package: *WP2 - Sviluppo delle tecniche di formatura e interconnessione di microgeneratori termoelettrici e piroelettrici*

Linea di attività: *WP2 - LA2.13 - Microgeneratori termoelettrici: Ideazione e sperimentazione di processi innovativi di deposizione/formatura di nuovi materiali termoelettrici organici*

Responsabile ENEA del Progetto: Daniele Mirabile Gattia

Responsabile ENEA del Work package: Amelia Montone

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "*Microgeneratori termoelettrici: Ideazione e sperimentazione di processi innovativi di deposizione/formatura di nuovi materiali termoelettrici organici*"

Responsabile scientifico ENEA: Maria Grazia Maglione

Responsabile scientifico Dipartimento di Fisica "Ettore Pancini" – Università di Napoli Federico II: Alessandro Pezzella

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	7
2.1 SVILUPPO ED ESTENSIONE DEI PROTOCOLLI DI INTEGRAZIONE EUMELANINA /PEDOT:PSS.....	7
2.2 PREPARAZIONE DELLE BLEND.....	8
2.3 MISURE DEI PARAMETRI DI CONDUTTIVITÀ E SEEBEK.....	11
2.4 INTEGRAZIONE DEL DHICA NELLE BLEND.....	12
3 CONCLUSIONI.....	14
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	15
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	17

Sommario

Nel corso del biennio precedente le attività svolte dal cobeneficiario UNINA sono state focalizzate sul processo di lavorazione dei materiali polindolici, le eumelanine a partire dalla preparazione di precursori monomerici, passando per la messa a punto del protocollo di deposizione fino alla preparazione di film sottili ed a misure elettriche preliminari; alla integrazione di eumelanine e PEDOT (blend PEDOT:PSS eumelanina); sulla ottimizzazione delle proprietà elettriche delle blend PEDOT/eumelanina. In particolare sono state effettuate le misure di conducibilità dei film PEDOT-PSS/DHICA-melanina (C-EuPH); è stato avviato uno studio di annealing delle blend PEDOT-PSS/DHI-melanina (EuPH).

Su queste basi nel I e II semestre del 2021 si è proceduto alla definizione di un protocollo standard per la realizzazione dei film a base di eumelanina ed alla misurazione dei parametri critici (conducibilità e coefficiente di Seebeck in funzione delle condizioni di preparazione dei film al fine di ottimizzare queste ultime in un processo feedback.

In particolare, partendo dalle buone proprietà termoelettriche PEDOT:PSS ($S = 12 - 16 \mu\text{V/K}$ e $60 \text{ S/cm}(@300\text{K})$), [1] che tuttavia a seguito del necessario dopaggio ai fini di incrementare la conducibilità vedono una riduzione del coefficiente Seebeck, è stato ideato e realizzato un processo di dopaggio con polindoli polimerizzati *in situ* che ha permesso di arrivare a risultati di notevole interesse con una conduttività oltre il $600 (\Omega\text{cm})^{-1}$ e un coefficiente di Seebeck intorno a $15 \mu\text{V/K}$.

Il sommario contiene una breve sintesi del documento (200-500 parole) ed include eventuali conclusioni.

1 Introduzione

Anche sulla scorta delle osservazioni dei Revisori, nell'ultimo anno del progetto l'obiettivo centrale è stato quello di trasferire le conoscenze maturate nelle ottimizzazioni della conducibilità dei film sottili di eumelanine[2] [3] alle blend realizzate nel corso del biennio precedente.

In particolare sia le evidenze in letteratura sia le conoscenze acquisite in sede di progetto sulla integrazione delle eumelanine con il PEDOT:PSS sono state integrate per ottimizzare le prestazioni dei film sottili in ottica di risposta termo elettrica, ovvero ottimizzando la figura di merito ZT come ipotizzato in sede di avvio programma grazie al disaccoppiamento delle conducibilità termica e elettrica. Basandosi sulla procedura di annealing in alto vuoto (o atmosfera inerte), nuovi materiali possono garantire una stabilità nelle condizioni di esercizio (fino a 200°C) una semplice processabilità su grandi superfici, processi di smaltimento a minore impatto ambientale.[2]

Di fatto, le proprietà di trasporto di carica nei polimeri conduttori presentano una marcata dipendenza sull'organizzazione strutturale al livello molecolare,[4] che a sua volta è in gran parte dettato dai protocolli di fabbricazione[5] e dai trattamenti di post lavorazione che possono produrre un forte impatto sulla conducibilità, come ampiamente riportato per i più studiati PEDOT [6] e il poli(3,4-etilendioossitiofene): poli(stirensolfonato) (PEDOT:PSS)[7]. Numerosi lavori hanno investigato la conducibilità del PEDOT:PSS[5–8] consentendo di arrivare alla definizione di supramolecolare per il modello di interazione dei due polimeri, una sorta di organizzazione micellare caratterizzata da un carattere più o meno pronunciato segregazione del PEDOT rispetto al PSS con gradi di cristallinità variabili.[8] [9] [10] [1,9] In questo quadro, a partire dal lavoro pionieristico di Kim et al.,[10] sono stati riportati diversi protocolli di fabbricazione per film sottili conduttori, basati sull'aggiunta di dimetilsolfossido (DMSO) o dimetilformammide (DMF) nelle soluzioni acquose PEDOT:PSS,[11] Di fatto questo approccio si è dimostrato in grado di incrementare significativamente la conducibilità del PEDOT:PSS, grazie ad una segregazione di fase del PSS. [9] [12] Infatti, seguendo il contributo della frazione di peso PSS sulla conducibilità del PEDOT:PSS si è individuata una soglia di conducibilità al rapporto PEDOT:PSS 1:6, dove il La componente PSS è considerata quella non conduttiva.[13] Parallelamente altri approcci per il miglioramento della conducibilità del PEDOT blends[10] hanno investigato miscele ternarie, dove il PEDOT:PSS è accoppiato con un terzo componente, incluso materiali di carbonio conduttivi[14] o prodotti naturali.[15] Tra questi approcci si inserisce la integrazione del pigmento di mammifero eumelanina (Eu) in il PEDOT:PSS è stato recentemente proposto come strategia per ottenere un miglioramento dell'adesione del materiale su substrati inorganici e ha migliorato la stabilità all'acqua.[16] La nuova miscela (Eu-PH) dimostrato di possedere una figura di merito adeguata a consentirne l'utilizzo come anodo dei dispositivi organici a emissione di luce (OLED), nonostante la bassissima conducibilità dell'eumelanina rispetto al PEDOT.

In questo scenario le attività dei due precedenti anni di questo progetto hanno affrontato a ricerca di materiali termo elettrici innovativi, anche caratterizzati dal possesso di proprietà aggiuntive, rispetto alla sola figura di merito TE, quali adesività sui substrati vari, biocompatibilità, biodegradabilità e sostenibilità di produzione e processing. Nelle prime fasi del lavoro di ricerca è stato sviluppato e consolidato il processo di lavorazione dei materiali polindolici, le eumelanine a partire dalla preparazione di precursori monomerici, passando per la messa a punto del protocollo di deposizione fino alla preparazione di film sottili ed a misure elettriche preliminari ed al consolidamento dei protocolli in fase solida per la polimerizzazione ossidativa dei 5,6-diidrossiindoli in presenza di PEDOT:PSS.

Nel complesso è stato possibile osservare come la presenza del DHICA (polimerizzato) è associata ad un marcato aumento della conduttività dei film. Tale effetto è abbastanza regolare su una gamma piuttosto ampia di contenuto di DHICA, nonostante il basso livello di conducibilità della melanina da DHICA rispetto al PEDOT: PSS, che suggerirebbe un decadimento della conducibilità di il C-EuPH.

Un simile aumento della conducibilità del film a causa della presenza del DHICA nella blend non è stata osservata per DHI e potrebbe essere in una certa misura, dipendente della presenza del funzione carbossilica nel DHICA, che è parzialmente in forma ionica e può produrre repulsione

elettrostatica su catene PSS, con conseguente segregazione di fase ricca di PSS e aumento associato della conduttività del film.

Queste osservazioni, sono state alla base dello sviluppo delle attività del terzo anno in cui la ottimizzazione della melanina integrant eil PEDOT:PSS (e dei protocolli di fabbricazione) ha consentito di arrivare a valori di conducibilità e coefficiente di Seebek comparabili ai migliori standard in letteratura per i materiali organici.

Oltre a rappresentare il logico sviluppo del progetto in essere, concorrono anche, in prospettiva, a soddisfare le osservazioni fette dagli esperi in merito alla necessità di incrementare delle conducibilità delle blend in vista dell'impiego nel dispositivo finale. In tale ottica riveste particolare rilievo la prospettiva offerta dai pigmenti melanici quali portatori di radicali liberi[17] nella ottimizzazione di materiali termoelettrici. Numerose osservazioni n letteratura infatti hanno dimostrato come la introduzione di dopanti con elettroni disaccoppiati[18] [19] consenta ottimizzare le caratteristiche di conducibilità dei materiali senza produrre il contemporaneo decremento del loro coefficiente di Seebek.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Sviluppo ed estensione dei protocolli di integrazione eumelanina /PEDOT:PSS

Partendo dalle misure di conducibilità dei film PEDOT-PSS/DHICA-melanina (C-EuPH) registrate nelle precedenti attività del progetto, è stato avviato uno studio di modificazione chimica della eumelanina sia da DHICA che da DHI. Per il DHI particolare ci si è posti l'obiettivo di ottenere, attraverso opportune modificazione del pigmento, un polimero polianionico, in analogia con il polimero del DHICA, ma con una articolazione della catena carboniosa non più lineare come nel caso del polimero del DHICA.

Questo obiettivo nasce dalla osservazione del ruolo "dopante" del DHICA nei confronti del PEDOT:PSS e dalla interpretazione di questo effetto come dovuto della presenza della funzione carbossilica nel DHICA, che parzialmente in forma ionica, può produrre repulsione elettrostatica per le catene PSS, con conseguente segregazione di una fase ricca di PSS con conseguente aumento della conduttività del film.

In relazione alla struttura del polimero policarbossilato originato dal DHI Altro elemento di particolar rilievo è la proprietà di questo di subire agevolmente decarbossilazione a temperature significativamente più basse di quanto non necessario per il polimero del DHICA, in virtù sia della diversa stabilità dei legami carbossilici scheletro carbonioso generati dalla fissione muconica, sia del maggior numero di funzionalità carbossiliche per unità di peso.

La possibilità quindi di modulare le proprietà termoelettriche del PEDOT:PSS attraverso la introduzione di sistemi polindolici si articola quindi su diversi piani di intervento: pairing ionico; segregazione del PSS; modulazione dell'impacchettamento del PEDOT; introduzione di sistemi a orbitale aperto (elettroni spaiati).

Nel caso del DHICA i film sottili C-EuPH preparati per spin coating a partire da miscele (DHICA / PEDOT: PSS in rapporti w/w di X: 1: 2,5), ottenuti combinando una soluzione adatta di DHICA in alcool isopropilico con una dispersione di PEDOT: PSS in acqua (il commerciale Clevis - PH 1000) sono stati caratterizzati per spettroscopia UV-vis al fine di verificare la avvenuta conversione del DHICA in pigmento di eumelanina. I vari film di C-EuPH presentano lo stesso rapporto tra PEDOT e PSS di 1: 2.5 (forzato dall'uso del PH1000) e differenti contenuti di DHICA nelle miscele di partenza. L'aumento dell'assorbività dei film nella regione 350-400 nm è stato coerente con la avvenuta conversione DHICA-eumelanina. A causa della regiochimica dei polimeri DHICA, il contributo di assorbimento dell'eumelanina DHICA nell'intervallo visibile è ben ridotto rispetto ai pigmenti di eumelanina a base di DHI. Per confronto stati preparati anche film di DHICA-eumelanina, PSS e PH-1000. Tutti i film presentavano uno spessore compreso tra 400 e 1000 nm.

La conducibilità elettrica dei film con il diverso contenuto di DHICA è stata valutata in diverse misurazioni in triplicato sugli stessi campioni fisici, e i dati misurati sono riportati in Tabella 1 in funzione del contenuto di DHICA.

Nel caso del DHI, il processo critico per la produzione di un polimero policarbossilato dalla melanina ottenuta per polimerizzazione del DHI stesso, consiste nel produrre una soluzione di melanina. La gran parte dei polimeri è infatti solubile in una gamma di solventi organici volatili o acqua, tuttavia, la melanina è notoriamente insolubile ed è possibile ottenere un parziale dissoluzione solo per soluzioni acquose fortemente alcaline. Questo comportamento dipende dal pH della soluzione solubilizzante ed è legato alla deprotonazione dei vari gruppi -OH presenti nella melanina. Allo stesso tempo queste condizioni favoriscono la frammentazione ossidativa della catena polindolica con formazione dei gruppi carbossilici di interesse.

Le condizioni riportate in letteratura per questo tipo di protocolli sono state ottimizzate per la degradazione del pigmento a dare prodotti pirrolici, in particolare, acido pirrolo-2,3,5-tricarbossilico e acido pirrolo-2,3-dicarbossilico, che si originano dalle unità derivate sia da DHICA che, in misura minore, da DHI.¹²

È stato quindi necessario sviluppare un adattamento dei protocolli di degradazione alcalina del polindolo da DHI al fine di ottenere una significativa formazione di gruppi carbossilici, ma mantenendo la continuità strutturale della catena ed evitando di trasformare la melanina in acidi pirrolici. A tale fine, una serie di analisi

sono state condotte su miscele di ossidazione delle unità di 5,6-indolechinone con perossido di idrogeno in ambiente alcalino.

2.2 Preparazione delle blend

Le melanine sono state preparate secondo un protocollo consolidato in fase acquosa che ha previsto la ossidazione aerobica in tampone fosfato 0.1 M a pH 7.4 del DHI (12.5 mM) per 4 h (sotto flusso di O₂). Il pigmento è stato quindi precipitato per blanda acidificazione a Ph 4.5 con acido acetico e separato per centrifugazione per essere successivamente sottoposto a solubilizzazione.

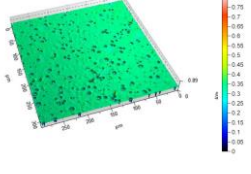
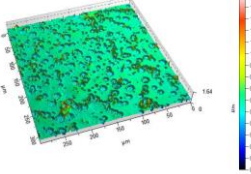
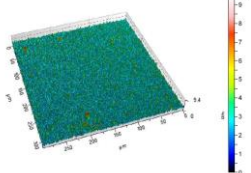
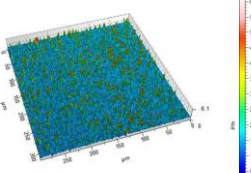
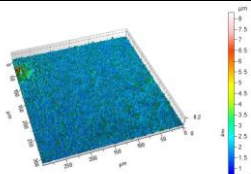
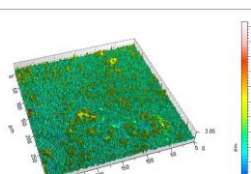
Le sospensioni della appropriata melanina, rese fini da un trattamento al vibromulino (10 min 15Hz) , (10 mg) in 1M NH₃ (3 ml) sono state trattate con volumi variabili di H₂O₂ 9.8 M (30% v/v) e tenute sotto vigorosa agitazione a 25°C per tempi variabili (3 - 24 h). La miscela è quindi stata liofilizzata per rimuovere solventi e componenti volatili ed il residuo solido (MelOX), solubile in acqua è stato successivamente impiegato per le blend con PEDOT:PSS.

La rottura delle unità di indolchinone, definitivamente riconosciuta come una delle principali modificazioni post-sintetiche subite dal polimero melanico,[20] che si realizza nelle condizioni adottate porta alla formazione delle funzioni carbossiliche secondo lo schema xx ed il controllo del parametro tempo consente di modulare il livello di degradazione prodotto.

In una fase preliminare sono state realizzate diverse blend tra MelOX a differente stato di degradazione e PEDOT:PSS al fine di verificare il livello di ossidazione più adatto alla fabbricazione di film stabili da un punto di vista meccanico.

In **Tabella 1** è riportata una sintesi dei parametri di rugosità e morfologia dei film realizzati con tre diverse tipologie di MelOX in rapporto 1/1 in massa con il PEDOT:PSS prima e dopo immersione per 2h in acqua deionizzata.

Tabella 1. Valutazione dei parametri di rugosità e della resistenza all'acqua dei film ottenuti da blend PEDOT:PSS-eumelanina a diversi livelli di ossidazione. (nota per accessibilità: la figura mostra come la superficie dei film sia maggiormente sensibile alla destrutturazione per esposizione all'acqua nelle blend con melanina a piu alto grado di ossidazione)

	Film tal quale		Film dopo immersione in H2O	
Blend A*		olds		1s
Blend B*		1d		2d
Blend C*		2s		Old d

*1)Tipologia di campioni: **A)** eumelanina trattata per 3 ore in condizioni ossidative; **B)** eumelanina trattata per 9 ore in condizioni ossidative; **C)** eumelanina trattata per 24 ore in condizioni ossidative.

Sulla base dei risultati si è valutato di impiegare per gli studi successivi di caratterizzazione elettrica le blend di tipologia A ovvero quelle in cui lo stato ossidativa della melanina fosse ottenuto nel processo a minore esposizione alle condizioni ossidanti. Infatti sebbene i film ottenuti avessero una maggiore rugosità, mostravano una miglior stabilità all'acqua un parametro indicativo della efficace integrazione melanina-PEDOT:PSS.

Utilizzando la melanina selezionata diverse blend sono state preparate con rapporti variabili melanina/PEDOT:PSS (3/1; 2/1; 2/1; 1/2; 1/3 in peso di PEDOT/melanina - rispettivamente blend A, B, C, D, E nel seguito) e ne sono state misurate conducibilità e coefficiente di Seebek in film sottili con spessore tra 500 e 1500 nm.

Le blend sono state preparate mescolando in atmosfera priva di ossigeno volumi appropriati di due soluzioni padre di melanina in acqua (20 mg/ml) e PEDOT:PSS (1,3 % in peso 1:2,5 PEDOT:PSS). Prima della fabbricazione dei film sottili 1% v/v di DMSO è stato aggiunto alla blend e successivamente un volume di 50-70 μ l è stato distribuiti su vetrini (2 x 2 cm) tenuti successivamente su piastra riscaldante a 50 °C in atmosfera di azoto per 24h. Il film asciutti sono quindi stati sottoposti a trattamento termico (250 °C) in vuoto (ca. 10^{-2} millibar; camera di acciaio in muffola).

L'intero processo di fabbricazione è stato disegnato in funzione della ottimizzazione dei parametri strutturali e funzionali dei film. In particolare è noto che i pigmenti melanici[17] inglobano acqua di idratazione e contengono gruppi carbossilici derivanti dalla parziale degradazione ossidativa della struttura poliindolica.

Questi elementi rappresentano delle trappole per il trasporto di carica e la loro rimozione richiede temperature elevate ed è favorita dal vuoto. Allo stesso tempo la introduzione del DMSO nella soluzione depositata sui substrati ha consentito di avvalersi dell'effetto "dopante" del DMSO nei confronti della miscela PEDOT:PSS.

Procedure analoghe in letteratura basate sull'impiego di composti carboniosi (grafene ossido, nanotubi di carbonio) hanno consentito di ottenere valori di S da 10 a 100 $\mu\text{V/K}$ con conduttività intorno a 10^2 S/cm (Figura 1).

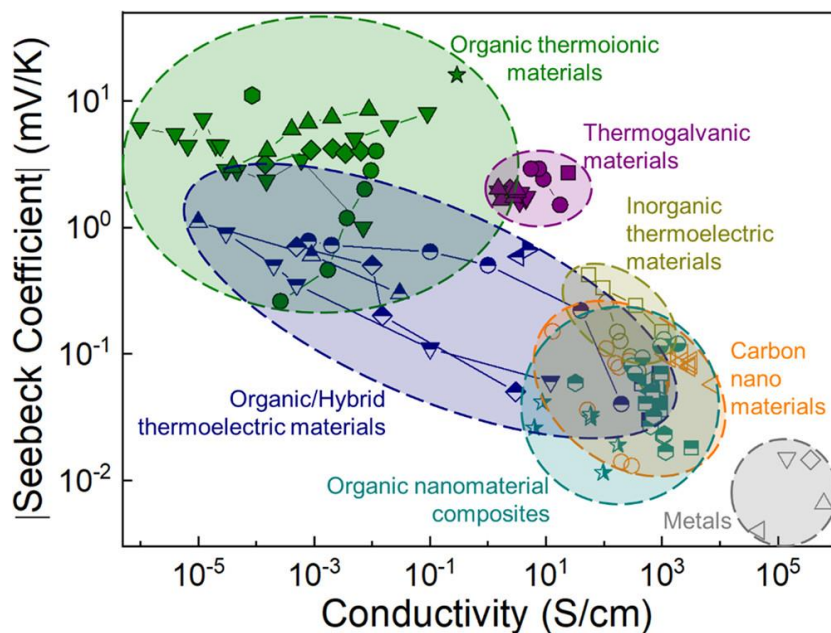


Figura 1. Rappresentazione grafica della "distribuzione" di conduttività e coefficienti di Seebek per diverse categorie di materiali conduttori e semiconduttori. (fonte: *Chem. Rev.* 2021, 121, 20, 12465-12547)

La determinazione dei parametri S e σ (coefficiente di Seebek e conducibilità) è stata effettuata per un primo set di campioni A-E preparati secondo il protocollo descritto ottenendo dei film di spessore intorno ai 1200 nm. Nella **Figura 2** sono riportati i profili di riflettanza e trasmittanza per i campioni a diverso rapporto PEDOT/eumelanina. e rapporti massa PEDOT/eumelanina rispettivamente **A)** 1/0.33; **B)** 1/0.5; **C)** 1/1; **D)** 1/2; **E)** 1/3,.

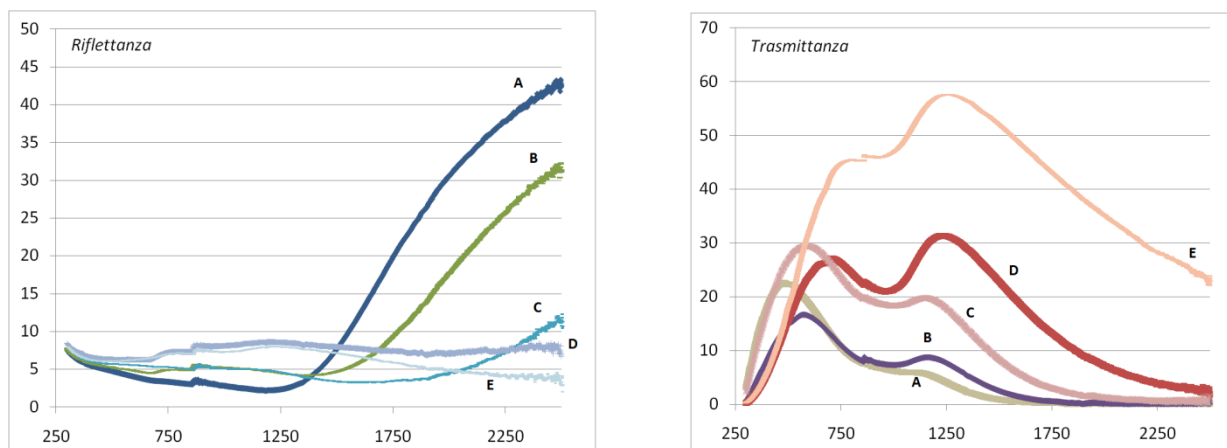


Figura 2. Profili di riflettanza e trasmittanza dei film sottili (blend A-E). (nota per accessibilità: la figura mostra come con aumento relativo del contenuto di melanina il profilo di riflettanza si appiattisca a causa della

capacità assorbente del pigmento melanico e quello di trasmittanza presenti un aumento di frazione trasmessa)

Le caratteristiche dei profili di trasmittanza e soprattutto riflettanza mostrano come la interazione della melanina nel PEDOT produca effetti non lineari nella variazione dei parametri ottici e suggerisce pertanto una interazione tra gli stati elettronici dei due materiali.

2.3 Misure dei parametri di conduttività e Seebek

I film sottili preparati secondo il protocollo descritto sono stati quindi caratterizzati con misure di conduttività (architettura a "4 punte") e di effetto Seebek (apparecchio Linseis) ottenendo la serie di dati riassunti in **Tabelle 2, 3 e 4** di notevole interesse se confrontati con quanto riportato in letteratura per sistemi analoghi. Le misure sono state effettuate in duplicato per diversi campioni fisici ottenuti con il medesimo protocollo di fabbricazione (A1, A2, A3, ... B1, B2,...).

Tabella 2. Parametri di: spessore, conduttività e resistività dei film sottili (blend A-E).

Campioni	Thickness (µm)	Sheet Resistance (4 punte) (Ω)	Resistivity (Ω cm)	Conductivity (S/cm)
A1	1.500	23.3	0.0155	64.5
A2	1.500	26	0.017	58.8
A3	1.500	14.2	0.0095	105.6
A4	1.500	16.6	0.0111	90
B1	2.000	57.8	0.029	34.5
B2	2.000	69	0.0345	29
B3	2.000	37.6	0.0188	53.19
B4	2.000	35.2	0.0176	56.81
C1	1.400	185.4	0.132	7.57
C2	1.400	74.6	0.0533	18.76
C3	1.400	72	0.0514	19.45
D1	1.700	2120	1.25	0.8
D2	1.700	493.3	0.29	3.45
D3	1.700	3043	1.79	0.56
D4	1.700	120	0.071	14.08
E1	1.000	139	0.139	7.19
E2	1.000	-		
E3	1.700	-		
E4	1.700	1.133*	0.666	1.50

Tabella 3. Parametri di Seebeck dei film sottili (blend A-E).

Campioni	Linseis (nuovo strumento)*			
	Temperatura (°C)	Abs. Seebeck (μV/K)	Rel. Seebeck (μV/K)	Rel.(PI) Seebeck (μV/K)
A1	27.6	18.57	37.19	23.91
A2	25.1	15.17	33.72	20.43
A3	27.7	17.82	36.44	23.16
B2	25.5	23.67	42.24	28.94
B3	24.8	16.93	35.48	22.19
B4	24.8	21.31	39.86	26.56
C1	24.5	25.60	44.14	30.84
C3	24.2	15.52	34.06	20.75
D1	-	-	-	-
D2	25	18.65	37.20	23.91
D3	-	-	-	-
E1	26	21.17	39.74	26.46
E4	-	-	-	-

*) Abs., Rel. e Rel. (PI) indicano rispettivamente i coefficienti assoluti, relativi e relativi al platino.

Tabella 4. Sintesi dei paramentir delle Tabelle 2-3, per i campioni con prestazioni di interesse.

Campioni	Thickness (μm)	Conductivity (S/cm)	Coeff. Seebeck (μV/K)
A4	1.500	90	17.82
B4	2.000	56.81	21.31
C1	1.400	7.57	25.60
E1	1.000	7.19	21.17

2.4 Integrazione del DHICA nelle blend

Sulla base del lavoro svolto e dei dati raccolti, si è quindi proceduto alla integrazione nelle blend di PEDOT:PSS-eumelanina (tipologia A e B), del DHICA quale agente dopando del PEDOT.[3]

Le blend A1, A2, A3, e B1, B2, B3 sono state addizionate con DHICA in rapporto 1/4 DHICA/PEDOT per aggiunta di una soluzione metanolica di DHICA alla miscela della blend. Dalla nuova soluzione i film sono stati preparati per evaporazione in atmosfera inerte e successivamente trattati per annealing sotto vuoto a 220 °C per 4h.

Per ogni tipologia sono stati preparati diversi campioni fisici in duplicato che sono stati caratterizzati in termini di S e σ, **Tabelle 5 e 6.**

Tabella 5. Parametri di: spessore, conduttività e resistività dei film sottili (blend An-Bn).

Campioni	Misuratore 4 punte Kelvin*	Linseis LSR-Platform		
	Resistenza sheet (Ω)	Resistenza sheet (Ω)	Resistività (Ω cm)	Conduttività (Ω cm) ⁻¹
A1	4.4	3.39	0.00153	654
A2	3	2.82	0.00127	787
A3	10.35	10.36	0.00466	214
B1_(I)	18.6	10.85	0.0048	205
B2_(I)	No value	No value	-	-
B2_(II)	7.5	7.74	0.00348	287

*) I dati delle misure "Kelvin 4 punte" è una media di tre acquisizioni fatte in punti diversi del film.

Per avere giusto un valore indicativo del coefficiente le misure Seebeck sono state registrate in un unico range di temperatura vicino a quella ambiente, di cui è riportato il valore medio di riferimento in tabella.

Tabella 6. Parametri di Seebeck dei film sottili (blend An-Bn).

Campioni	Temperatura (°C)	Linseis LSR-Platform		
		Abs. Seebeck (μ V/K)	Rel. Seebeck (μ V/K)	Rel.(PI) Seebeck (μ V/K)
A1	25	15.11	33.67	20.37
A2	25	18.44	37.02	23.73
A3	25	15.39	33.96	20.76
B1_(I)	25	15.48	34.02	20.73
B2_(I)	-	-	-	-
B2_(II)	25	18.06	36.59	23.29

la presenza del DHICA, da cui origina la DHICA-melanina nei film, ha prodotto un aumento sensibile delle conducibilità senza penalizzare il dato dei coefficienti di Seebeck (**Figura 1**). Sulla base dei dati raccolti è ipotizzabile che il DHICA riesca anche nelle blend PEDOT:PSS-melanina ad indurre una segregazione PSS, con conseguente aumento della conducibilità dei film.[3]

Sebbene siano necessarie ulteriori indagini per collegare definitivamente la dipendenza degli effetti misurati con il contenuto di DHICA-melanina, ed eventualmente con i relativi effetti legati alla presenza di sistemi a radicale libero [18] [19] è evidente come la integrazione dei materiali melanici in blend con PEDOT:PSS offra differenti strumenti e livelli di modulazione delle proprietà elettriche dei materiali, ampliando l'ambito di applicazione della miscelazione eumelanina-PEDOT per progettare e fabbricare dispositivi termoelettrici .

Infine, i film sottili realizzati sono stati studiati dal punto di vista dello smaltimento con la verifica del residuo organico otticamente attivo a seguito di bleach ossidativo con agenti sostenibili (in particolare H₂O₂). Il trattamento per 60 min in carbonato 0.05 M e H₂O₂ 1.5 mM si è rivelato sufficiente per abbattere a zero l'assorbanza del film sottile su quarzo.

3 Conclusioni

Il lavoro completato nel terzo anno di attività del Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 (Progetto: 1.3 - Materiali di frontiera per usi energetici) ha consentito di ottenere una nuova blend organica per applicazioni termo elettriche con prestazioni pienamente in linea con dati di letteratura ma basato su tecnologia e materiali sostenibili e bioispirati.

Tale risultato è stato ottenuto integrando diverse formulazioni di pigmenti melanici con PEDOT:PSS commerciale.

La base teorica che ha sostenuto questo studio si compone di due elementi chiave: la ricorrenza negli scheletri polindolici dei pigmenti melanici di struttura poliaromatiche coniugate che chimicamente analoghe ai materiali grafenoidi utilizzati in applicazioni simili[21] [22]; la presenza di elettroni spaiati negli orbitali dei componenti molecolari del pigmento che rappresentano uno strumento emergente nella modulazione della proprietà termoelettriche del PEDOT.[18, 19]

Questi due elementi, sinergicamente coesistenti nei pigmenti melanici, sono nella totalità degli studi di letteratura impiegati separatamente, e partendo da materiali differenti, per la integrazione nel PEDOT:PSS destinato ad applicazioni termoelettriche.

L'impiego dei pigmenti melanici, anche attraverso processi di fabbricazione economici e sostenibili, ha consentito di integrare le due strategie, arrivando ad ottenere un nuovo materiale competitivo dal punto di vista delle proprietà termoelettriche ed innovativo dal punto di vista della sostenibilità ed ecocompatibilità. L'insieme di questi elementi è atteso produrre un risparmio sia nella fase di produzione che di esercizio e smaltimento (fine ciclo) dei dispositivi termoelettrici di recupero energetico.

Questi materiali rappresentano un concreto miglioramento rispetto allo standard attuale delle prestazioni del PEDOT:PSS con nanotubi di carbonio e, in prospettiva, tale studio pone le basi per l'utilizzo di materiali (pigmenti) di origine naturale per la costruzione di dispositivi termoelettrici.

In vista di uno scale up per lo studio di fattibilità sarà opportuno approfondire la relazione tra coefficiente di Seebeck e segnale paramagnetico elettronico e verificare la dipendenze di entrambi questi due parametri con la temperatura di esercizio dei materiali.

4 Riferimenti bibliografici

- [1] Taggart, D. K.; Yang, Y.; Kung, S.-C.; McIntire, T. M.; Penner, R. M., *Enhanced Thermoelectric Metrics in Ultra-Long Electrodeposited Pedot Nanowires*. *Nano Lett.* 11, (1) (2011) 125-131.
- [2] Migliaccio, L.; Manini, P.; Altamura, D.; Giannini, C.; Tassini, P.; Maglione, M. G.; Minarini, C.; Pezzella, A., *Evidence of Unprecedented High Electronic Conductivity in Mammalian Pigment Based Eumelanin Thin Films after Thermal Annealing in Vacuum*. *Frontiers in Chemistry* 7, (2019).
- [3] Migliaccio, L.; Gesuele, F.; Manini, P.; Maglione, M. G.; Tassini, P.; Pezzella, A., *Eumelanin Precursor 2-Carboxy-5,6-Dihydroxyindole (Dhica) as Doping Factor in Ternary (Pedot:Pss/Eumelanin) Thin Films for Conductivity Enhancement*. *Materials* 13, (9) (2020).
- [4] Rivnay, J.; Inal, S.; Collins, B. A.; Sessolo, M.; Stavrinidou, E.; Strakosas, X.; Tassone, C.; DeLongchamp, D. M.; Malliaras, G. G., *Structural Control of Mixed Ionic and Electronic Transport in Conducting Polymers*. *Nat Commun* 7, (2016) 11287.
- [5] Rivnay, J., *Organic Electronics: Efficiency through Dilution*. *Nat Mater* 15, (6) (2016) 594-5.
- [6] Massonnet, N.; Carella, A.; de Geyer, A.; Faure-Vincent, J.; Simonato, J. P., *Metallic Behaviour of Acid Doped Highly Conductive Polymers*. *Chem Sci* 6, (1) (2015) 412-417.
- [7] Kim, Y. H.; Sachse, C.; Machala, M. L.; May, C.; Müller-Meskamp, L.; Leo, K., *Highly Conductive Pedot:Pss Electrode with Optimized Solvent and Thermal Post-Treatment for Ito-Free Organic Solar Cells*. *Adv. Funct. Mater.* 21, (6) (2011) 1076-1081.
- [8] Inal, S.; Rivnay, J.; Hofmann, A. I.; Uguz, I.; Mumtaz, M.; Katsigiannopoulos, D.; Brochon, C.; Cloutet, E.; Hadziioannou, G.; Malliaras, G. G., *Organic Electrochemical Transistors Based on Pedot with Different Anionic Polyelectrolyte Dopants*. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* 54, (2) (2016) 147-151.
- [9] Takano, T.; Masunaga, H.; Fujiwara, A.; Okuzaki, H.; Sasaki, T., *Pedot Nanocrystal in Highly Conductive Pedot:Pss Polymer Films*. *Macromolecules* 45, (9) (2012) 3859-3865.
- [10] Kim, J. Y.; Jung, J. H.; Lee, D. E.; Joo, J., *Enhancement of Electrical Conductivity of Poly(3, 4-Ethylenedioxythiophene)/Poly(4-Styrenesulfonate) by a Change of Solvents*. *Synth. Met.* 126, (2-3) (2002) 311-316.
- [11] Chou, T. R.; Chen, S. H.; Chiang, Y. T.; Lin, Y. T.; Chao, C. Y., *Highly Conductive Pedot:Pss Film by Post-Treatment with Dimethyl Sulfoxide for Ito-Free Liquid Crystal Display*. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 612, (1) (2015) 201-210.
- [12] Andrei, V.; Bethke, K.; Madzharova, F.; Beeg, S.; Knop-Gericke, A.; Kneipp, J.; Rademann, K., *Size Dependence of Electrical Conductivity and Thermoelectric Enhancements in Spin-Coated Pedot:Pss Single and Multiple Layers*. *Advanced Electronic Materials* 3, (2) (2017).
- [13] Stöcker, T.; Köhler, A.; Moos, R., *Why Does the Electrical Conductivity in Pedot:Pss Decrease with Pss Content? A Study Combining Thermoelectric Measurements with Impedance Spectroscopy*. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* 50, (14) (2012) 976-983.
- [14] Ham, H. T.; Choi, Y. S.; Chee, M. G.; Cha, M. H.; Chung, I. J., *Pedot-Pss/Singlewall Carbon Nanotubes Composites*. *Polym. Eng. Sci.* 48, (1) (2008) 1-10.
- [15] Yi, Z.; Zhao, Y.; Li, P.; Ho, K.; Blozowski, N.; Walker, G.; Jaffer, S.; Tjong, J.; Sain, M.; Lu, Z., *The Effect of Tannic Acids on the Electrical Conductivity of Pedot:Pss Films*. *Appl. Surf. Sci.* 448, (2018) 583-588.
- [16] Migliaccio, L.; Aprano, S.; Iannuzzi, L.; Maglione, M. G.; Tassini, P.; Minarini, C.; Manini, P.; Pezzella, A., *Eumelanin-Pedot:Pss Complementing En Route to Mammalian-Pigment-Based Electrodes: Design and Fabrication of an Ito-Free Organic Light-Emitting Device*. *Advanced Electronic Materials* 3, (5) (2017).
- [17] d'Ischia, M.; Napolitano, A.; Pezzella, A.; Meredith, P.; Buehler, M., *Melanin Biopolymers: Tailoring Chemical Complexity for Materials Design*. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 59, (28) (2020) 11196-11205.
- [18] Wang, Z.; Zhou, J.; Zhang, Y.; Zhu, W.; Li, Y., *Accessing Highly Efficient Photothermal Conversion with Stable Open-Shell Aromatic Nitric Acid Radicals*. *Angew. Chem. Int. Ed.* 61, (10) (2022) e202113653.
- [19] Joo, Y.; Huang, L.; Eedugurala, N.; London, A. E.; Kumar, A.; Wong, B. M.; Boudouris, B. W.; Azoulay, J. D., *Thermoelectric Performance of an Open-Shell Donor-Acceptor Conjugated Polymer Doped with a Radical-Containing Small Molecule*. *Macromolecules* 51, (10) (2018) 3886-3894.

- [20] Pezzella, A.; di Schia, M.; Napolitano, A.; Palumbo, A.; Prota, G., *An Integrated Approach to the Structure of Sepia Melanin. Evidence for a High Proportion of Degraded 5,6-Dihydroxyindole-2-Carboxylic Acid Units in the Pigment Backbone*. *Tetrahedron* 53, (24) (1997) 8281-8286.
- [21] Lu, Y.; Song, Y.; Wang, F., *Thermoelectric Properties of Graphene Nanosheets-Modified Polyaniline Hybrid Nanocomposites by an in Situ Chemical Polymerization*. *Mater. Chem. Phys.* 138, (1) (2013) 238-244.
- [22] Abad, B.; Alda, I.; Díaz-Chao, P.; Kawakami, H.; Almarza, A.; Amantia, D.; Gutierrez, D.; Aubouy, L.; Martín-González, M., *Improved Power Factor of Polyaniline Nanocomposites with Exfoliated Graphene Nanoplatelets (Gnps)*. *Journal of Materials Chemistry A* 1, (35) (2013) 10450-10457.

5 Abbreviazioni ed acronimi

TE:	Termo Elettrico
OLED:	Organic Light Emitting Diode
ITO	Indium Tin Oxide
AFM	Microscopia a Forza Atomica
CNT	Nano Tubi di Carbonio
PEDOT:	PSS: poli(3,4-etilenediossiofene) polistirene solfonato
DHI:	5,6-diidrossindolo
DHICA:	5,6-diidrossiindolo-2-acido carbossilico
MeDHI:	5,6 -diidrossi-1-metilindolo
DAI:	5,6-diacetossiindolo
DMI:	5,6-dimetossiindolo