

Ricerca di Sistema elettrico



Formulazione di inchiostri e processi di stampa per la realizzazione di film piroelettrici a base di materiali avanzati (LA2.3)

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

FORMULAZIONE DI INCHIOSTRI E PROCESSI DI STAMPA PER LA REALIZZAZIONE DI FILM
PIROELETTRICI A BASE DI MATERIALI AVANZATI (LA2.3)

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

Giugno 2023

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica - ENEA
Piano Triennale di Realizzazione 2022-2024

Obiettivo: *Decarbonizzazione*

Progetto: *1.4 Materiali di frontiera per usi energetici*

Linea di attività: LA 2.3

Responsabile del Progetto: *Daniele Mirabile Gattia (ENEA)*

Responsabile del Work Package: *Amelia Montone (ENEA)*

Responsabile Linea di Attività: *ENEA*

Mese inizio previsto: gennaio 2022

Mese inizio effettivo: gennaio 2022

Mese fine previsto: giugno 2023

Mese fine effettivo: giugno 2023

Indice

1	RISULTATI ATTESI	3
2	RISULTATI OTTENUTI.....	4
3	PRODOTTI ATTESI.....	6
4	PRODOTTI SVILUPPATI	7
5	ANALISI DEGLI SCOSTAMENTI SU ATTIVITÀ E RISULTATI	8
6	SINTESI DELLE ATTIVITÀ SVOLTE	9
7	DETTAGLIO DELLE ATTIVITÀ SVOLTE.....	10
8	CONTRIBUTO DELLE EVENTUALI CONSULENZE ALLE ATTIVITÀ SOPRA DESCRITTE.....	22
9	PUBBLICAZIONI SCIENTIFICHE.....	23
10	EVENTI DI DISSEMINAZIONE	24

1 Risultati attesi

1.1 *Formulazione di inchiostri per stampa rotocalco e bar coating a base di materiali piroelettrici avanzati, aventi:*

- tensione superficiale $< 42 \text{ mN/m}$ a T_{amb}
- viscosità $< 100 \text{ cP}$ a T_{amb}
- variazione di viscosità $< 20\%$ entro 1 h a $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$

1.2 *Realizzazione film piroelettrici a base di materiali avanzati stampati rotocalco, aventi:*

- variazione di spessore $< 20\%$
- rugosità superficiale dei film $< 10\%$ dello spessore
- variazione di trasmittanza ottica dei film stampati $< 10\%$ sull'area di stampa

2 Risultati ottenuti

2.1 Inchiostri per stampa rotocalco e bar coating a base di materiali piroelettrici avanzati:

- **Inchiostri a base di PVDF-TrFE:**
 - tensione superficiale inchiostro con concentrazione 8-15wt% = 29-31 mN/m a 20°C
 - viscosità inchiostro con concentrazione 12wt% = 44 cP a 25°C
 - viscosità inchiostro con concentrazione 10wt% = 28 cP a 25°C
 - variazione di viscosità inchiostro con concentrazione 10-12wt% < 3% dopo agitazione di 1h con shear rate pari a $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$
- **Inchiostri a base di PVDF-TrFE + LiNbO₃:**
 - viscosità inchiostro con formulazione: PVDF-TrFE (10wt%) + LiNbO₃ (30wt%) = 30 cP a 25°C
 - variazione di viscosità inchiostro con formulazione: PVDF-TrFE (10wt%) + LiNbO₃ (30wt%) < 7% dopo agitazione di 1h con shear rate pari a $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$

2.2 Film piroelettrici a base di materiali avanzati stampati rotocalco:

- **Film di PVDF-TrFE** stampato su PET-ITO (sovrapponendo in progressione 5 inchiostri aventi concentrazione del 12wt%):
 - variazione di spessore $\leq 14\%$
 - rugosità superficiale $\leq 2\%$ dello spessore
 - variazione di trasmittanza ottica dei film stampati < 1%
- **Film di PVDF-TrFE** stampato su PET-ITO (sovrapponendo in progressione 5 inchiostri aventi concentrazione del 10wt%):
 - variazione di spessore $\leq 13\%$
 - rugosità superficiale $\leq 1\%$ dello spessore
 - variazione di trasmittanza ottica dei film stampati < 1%
- **Film di PVDF-TrFE** stampato su PET-ITO (sovrapponendo in progressione 5 inchiostri aventi concentrazione del 12, 11, 10, 9 e 8 wt%):
 - variazione di spessore $\leq 9\%$
 - rugosità superficiale $\leq 1\%$ dello spessore
 - variazione di trasmittanza ottica dei film stampati < 1%
- **Film di PVDF-TrFE + LiNbO₃** (con concentrazione pari al 30wt% di polimero) stampato su PET-ITO (sovrapponendo in progressione 5 inchiostri aventi concentrazione del 10wt%):
 - variazione di spessore $\leq 15\%$
 - rugosità superficiale $\leq 3\%$
 - variazione di trasmittanza ottica < 2%

I risultati raggiunti, in termini di caratteristiche degli inchiostri sviluppati e qualità dei film stampati prodotti, hanno consentito di raggiungere gli obiettivi prefissati, propedeutici alla realizzazione di dispositivi piroelettrici stampati a base di materiali avanzati che si attuerà nella LA 2.4.

In prospettiva futura, i risultati preliminari raggiunti in questa LA potranno consentire un incremento delle prestazioni dei materiali che faciliterà la dimostrazione dell'applicabilità della tecnologia di stampa ai dispositivi piroelettrici. Nel medio-lungo periodo, ciò consentirà di portare processi produttivi industriali già esistenti, consolidati e scalabili, al campo delle tecnologie di fabbricazione di generatori piroelettrici, riducendone i costi di fabbricazione, il peso e l'ingombro, rendendoli adattabili a superfici complesse, riducendone l'inerzia termica e, in definitiva, ampliandone il campo di utilizzo. Prevediamo, infatti, che la raccolta di energia piroelettrica potrebbe essere un metodo conveniente per trarre vantaggio, almeno in parte, dell'enorme quantità di energia sprecata sotto forma di flussi termici, convertendo direttamente le fluttuazioni della temperatura in energia elettrica. Come altrove riportato, i cicli termici di conversione di energia piroelettrica risultano essere generalmente efficienti rispetto ad altri principi di conversione; inoltre, le relazioni costitutive che ne caratterizzano i principi di funzionamento legano le prestazioni dei generatori piroelettrici (in termini di corrente generata) all'area e non al volume delle loro zone attive. Se si considera, poi, che detto tipo di generatori, non necessitano per il loro funzionamento di gradienti di temperatura ma di flussi termici, appare evidente che essi possono funzionare senza l'applicazione di costosi e ingombranti dissipatori di calore ed essere realizzati in tecnologia planare a film sottile e in forma compatta. Sulla base delle informazioni in nostro possesso, è possibile prevedere che tali sistemi di recupero di energia, se opportunamente implementati, potranno integrarsi in piccoli dispositivi elettronici a basso consumo su superfici con struttura geometrica complessa, con applicazioni caratterizzate da spazi angusti o difficilmente accessibili eliminando, di fatto, la necessità di trasportare e convertire energia elettrica di rete verso questi dispositivi e le inefficienze correlate ai processi di distribuzione e trasformazione. Per questi motivi, nell'ambito della Ricerca di Sistema, e nel medio-lungo periodo, si prevedono minori costi in bolletta, a causa del minor prelievo dalla rete, minori costi impiantistici derivanti dall'autosufficienza o dalla minore dipendenza dalla rete elettrica dei piccoli dispositivi (nodi sensoriali in Wireless Sensor Network e piccoli nodi IoT - Internet of Things) in contesti come le Smart-Home e l'elettronica indossabile, poiché essi saranno alimentati anche attraverso generatori piroelettrici. Dal punto di vista dell'utilizzo della potenza elettrica recuperata, è noto che dispositivi quali MCU (microcontrollori) a basso consumo, circuiti di condizionamento e convertitori A/D necessitano di potenze elettriche che variano dalle decine alle centinaia di μW e che tag RFID UHF di nuova generazione consumeranno circa $1\mu\text{W}$ di potenza elettrica. Se questi dati delineano l'attuale limite e il traguardo per l'applicazione civile e industriale dei generatori piroelettrici, è anche evidente che la progettazione dei più recenti sistemi integrati prevede che essi assorbano queste potenze solo in risposta a precisi eventi o stimoli che richiedano specifiche elaborazioni e che, viceversa, essi permangano per lunghi periodi in uno stato di basso consumo (stato dormiente). Per questo motivo, l'introduzione di efficienti circuiti di conversione e sistemi di accumulo adeguati a bordo dei nodi da alimentare può costituire una importante leva per l'applicazione di nanogeneratori piroelettrici considerato, appunto, che gli intervalli temporali di utilizzo della piena potenza elettrica sono di durata limitata (cicli attivi della durata anche di un centesimo o di un millesimo della durata dei periodi inattivi) e sono intervallati da lunghi periodi in cui lo stato dormiente dei nodi abbassa le necessità energetiche anche di due ordini di grandezza. Inquadrandolo le predette considerazioni nell'attuale stato dell'arte, riteniamo che le prime applicazioni dei generatori piroelettrici potrebbero ricadere nella realizzazione di sensori autoalimentati (ad es. sensori di temperatura) e nel recupero delle fluttuazioni termiche dai substrati di circuiti elettronici per dispositivi IoT. Per questi dispositivi o nodi pionieristici, si prevedono anche inferiori costi di manutenzione poiché avranno minori necessità di ricarica o rinnovo delle batterie. Se detti nodi tenderanno a divenire in maniera sempre più energeticamente autosufficienti (poiché dipendenti da fonti di energia pressoché inesauribili), il mancato ricorso a sistemi di trasformazione e trasporto dell'energia proveniente dalla rete, ridurrà le dissipazioni introdotte dalla presenza di circuiti d'interfaccia e convertitori di potenza, che per propria natura sono caratterizzati da efficienze limitate. Tutto ciò costituirà un beneficio concreto per il sistema energetico.

3 Prodotti attesi

Non sono stati previsti prodotti hardware/software per la LA.

4 Prodotti sviluppati

Non sono stati sviluppati prodotti hardware/software per la LA.

5 Analisi degli scostamenti su attività e risultati

Non ci sono stati scostamenti nelle attività e nei risultati rispetto a quanto previsto. Durante lo svolgimento delle attività, si sono verificati alcuni malfunzionamenti degli strumenti di diffrazione a raggi X (XRD) e di calorimetria a scansione differenziale (DSC). L'analisi strutturale completa dei campioni è stata, quindi, ottenuta grazie all'esecuzione di numerose misure mediante tecnica spettroscopica Raman complementare.

6 Sintesi delle attività svolte

In questa LA, sono state eseguite prove di laboratorio finalizzate allo sviluppo di inchiostri a base di PVDF-TrFE, adatti ad essere processati mediante stampa rotocalco. In particolare, sono state individuate le migliori composizioni e preparative per realizzare inchiostri omogenei e stabili, aventi caratteristiche (viscosità, tensione superficiale, concentrazione) idonee all'impiego in rotocalco. Con gli inchiostri più promettenti, sono stati realizzati diversi film preliminari mediante bar coating, allo scopo di sperimentare post-trattamenti termici di annealing e di valutare le caratteristiche morfologiche e strutturali che concorrono a determinare la funzionalità piroelettrica dei film. Sono state infine effettuate campagne di stampa per mettere a punto i diversi parametri di processo coinvolti, raggiungendo un'adeguata qualità di stampa dei film depositati, come da obiettivi di progetto. I risultati ottenuti sono propedeutici alle attività che si svolgeranno nella LA 2.4.

7 Dettaglio delle attività svolte

Oggetto dell'attività di ricerca sono stati i materiali piroelettrici avanzati. In particolare, lo scopo delle attività è stato ottenere film stampati aventi una cospicua presenza di domini polari ad elevata elettroattività (condizione primaria affinché si manifesti piroelettricità), evitando l'uso di successivi trattamenti di stretching ed ampliando l'intervallo termico di processabilità rispetto al PVDF. A tal fine, come materiali di partenza sono stati selezionati il Polivinilidenfluoruro-Trifluoroetilene (PVDF-TrFE), copolimero del PVDF, ed il Niobato di Litio (LiNbO_3) per la realizzazione di film compositi.

In merito alla formulazione di inchiostri a base di PVDF-TrFE, il copolimero avente rapporto VDF/TrFE pari a 80/20 mol% è stato preferito ad altri, presentando la più alta temperatura di Curie ($T_c=118^\circ\text{C}$) (si veda Figura 1). È infatti noto che le proprietà ferroelettriche, che a loro volta garantiscono la presenza di proprietà piroelettriche, si perdono per temperature superiori a alla transizione di fase in corrispondenza della T_c .

Sono state quindi eseguite prove di laboratorio dedicate allo sviluppo di inchiostri basati sui materiali piroelettrici individuati, adatti alla tecnica rotocalco, ed al loro processo di stampa, come di seguito riportato.

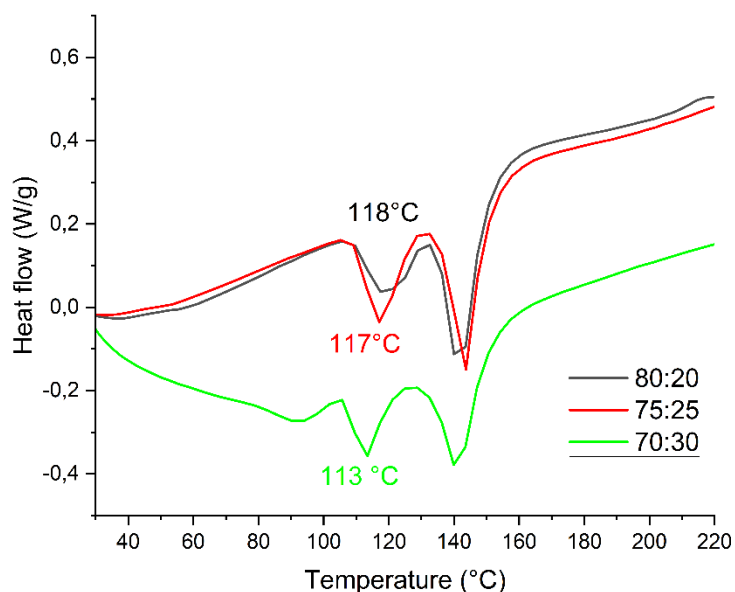


Figura 1. Scansioni in riscaldamento effettuate con DSC di polveri di PVDF-TrFE a vari rapporti VDF/TrFE.

Affinché i materiali attivi di interesse possano essere depositati mediante stampa è necessario che questi vengano applicati per mezzo di un sistema fluido, multicomponente, chiamato inchiostro, avente caratteristiche appropriate alla tecnica di stampa a cui sono destinati. Per la stampa rotocalco, le caratteristiche di idoneità degli inchiostri individuate sono: tensione superficiale $< 42 \text{ mN/m}$ e viscosità $< 100 \text{ cP}$ a temperatura ambiente.

Utilizzando come solvente una miscela 50/50 wt% di dimetilsolfossido (DMSO) e acetone, sono state preparate diverse soluzioni al variare della concentrazione di PVDF-TrFE 80/20 mol%, sottoposte a caratterizzazione reologica, come mostrato in Figura 2 e 3. Come si può osservare da Figura 2, gli andamenti della viscosità risultano indipendenti dallo shear rate (comportamento da fluido Newtoniano) e i

valori di viscosità risultano < 100 cP (mPa s) per concentrazioni di polimero < 15 wt%. Per valutare la stabilità degli inchiostri, le prove reologiche sono state ripetute dopo aver tenuto le soluzioni sotto debole agitazione ($\dot{\gamma} = 10$ s⁻¹) per 1h, come riportato a titolo di esempio in Figura 4. Per questi inchiostri, la variazione di viscosità, essenzialmente attribuita ad una minima evaporazione di solvente durante il tempo di prova al reometro, è risultata $< 3\%$ (a $\dot{\gamma} = 10$ s⁻¹ preso come riferimento), dimostrando un'ottima stabilità delle soluzioni preparate. Queste sono state poi caratterizzate mediante metodo della goccia pendente per determinare la loro tensione superficiale, riportata in Figura 5. L'elevato contenuto di solventi a bassi valori di tensione superficiale ($\gamma_{\text{DMSO}} = 44$ mN/m e $\gamma_{\text{acetone}} = 25$ mN/m a 20 °C), sono tali da restituire valori di tensione superficiale adatti alla stampa rotocalco (< 42 mN/m) per gli inchiostri preparati.

Si è proceduto poi a mettere a punto la preparativa per la realizzazione di inchiostri a base di PVDF-TrFE additivati con LiNbO₃. Sono state provate diverse procedure, impiegando anche tecniche di ball-milling e sonicazione, al fine di disgregare e disperdere al meglio le particelle di inorganico. Allo scopo di individuare la procedura che permettesse di ottenere inchiostri in grado di fornire in fase di stampa la migliore distribuzione di particelle, in termini di dimensioni e omogeneità delle stesse, per ciascuna procedura di preparazione degli inchiostri sono stati prodotti film mediante bar coating. I film sono stati poi caratterizzati mediante microscopia ottica. I risultati migliori, in termini di riduzione delle dimensioni delle particelle (Figura 6) ed omogeneità di distribuzione delle stesse (Figura 7), sono stati ottenuti utilizzando la procedura MIX 5b che prevede: 1) sonicazione del LiNbO₃ in DMSO/acetone 50/50 w/w% a 50°C per 30 min; 2) miscelazione con PVDF-TrFE a 60°C, 800 rpm per 1h; ripetizione passaggi 1 e 2. Con tale procedura, sono stati preparati inchiostri al 10wt% di PVDF-TrFE al variare dell'ammontare di filler (fino al 30wt% rispetto al polimero), sottoposti a caratterizzazione morfologica e reologica. Come si può osservare, la dimensione media delle particelle aumenta poco all'aumentare del contenuto di filler, presentando però una variazione crescente (Figura 8). La viscosità appare poco sensibile all'introduzione del filler, aumentando debolmente con la sua percentuale (Figura 9); anche la stabilità risulta adeguata, considerando che alla percentuale più alta di filler la variazione di viscosità, causata dalla parziale sedimentazione delle particelle di dimensioni maggiori, risulta $< 7\%$ dopo 1h (Figura 10).

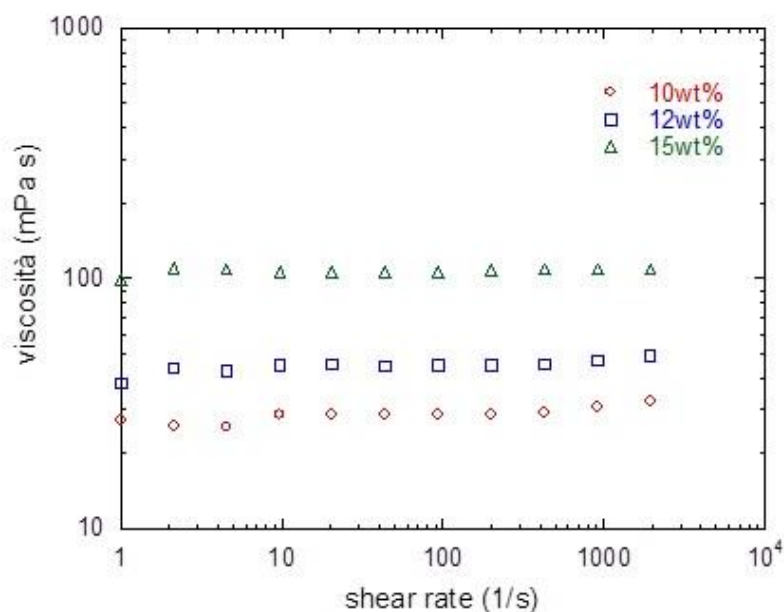


Figura 2. Andamento della viscosità al variare dello shear rate per gli inchiostri al 10, 12, 15wt% di PVDF-TrFE 80/20 mol% a 25°C.

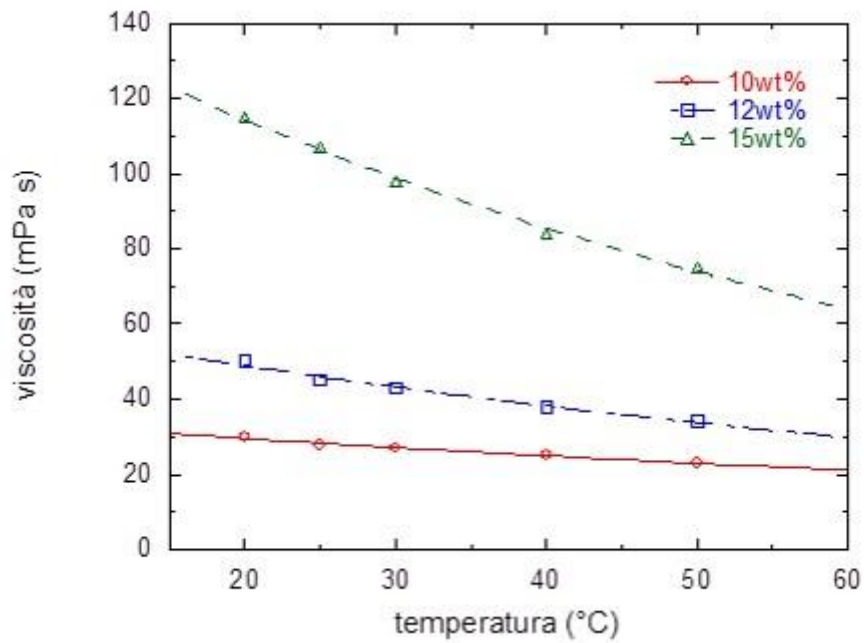


Figura 3. Andamento della viscosità al variare della temperatura rate per gli inchiostri al 10, 12, 15wt% di PVDF-TrFE 80/20 mol%.

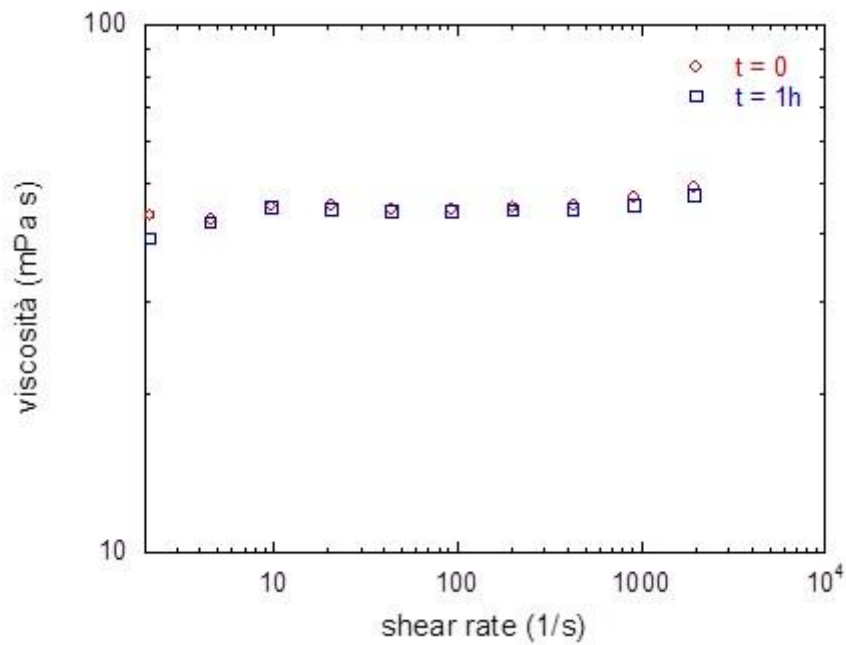


Figura 4. Andamento della viscosità al variare dello shear rate per l'inchiostro al 12wt% di PVDF-TrFE 80/20 mol% a 25°C ripetuta dopo 1h a $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$.

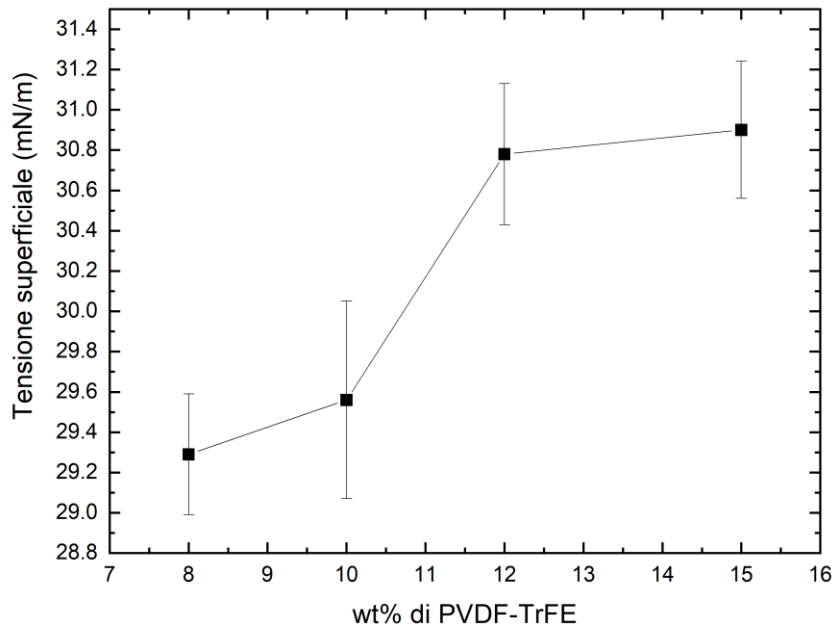


Figura 5. Misure di tensione superficiale di soluzioni di PVDF-TrFE 80/20 %mol in DMSO/Acetone.

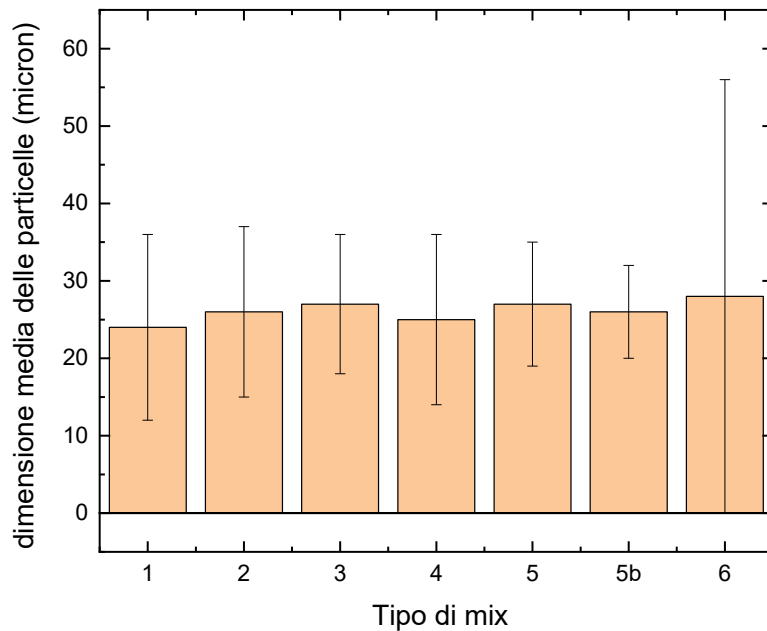


Figura 6. Dimensione media delle particelle di LiNbO_3 misurata con microscopio ottico su compositi a base di PVDF-TrFE / LiNbO_3 ottenuti mediante bar coating di inchiostri al 10wt% di PVDF-TrFE 80/20 mol% + 10wt% di LiNbO_3 prodotti con diverso metodo di preparazione

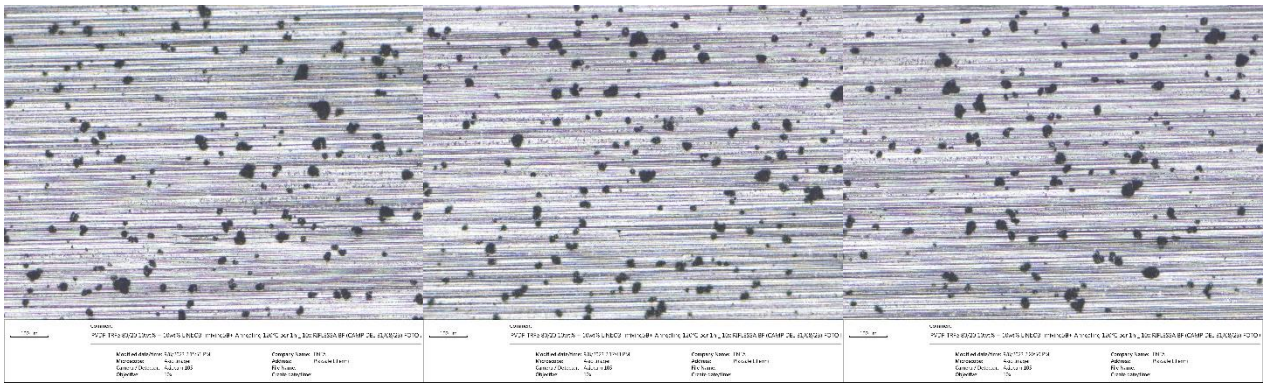


Figura 7. Microscopie ottiche (10x) di tre differenti aree di un film di PVDF-TrFE 80/20 mol% ottenuto depositando per bar coating su alluminio un inchiostro al 10wt% di copolimero + 10wt% di LiNbO_3 (prodotto con il metodo MIX5b).

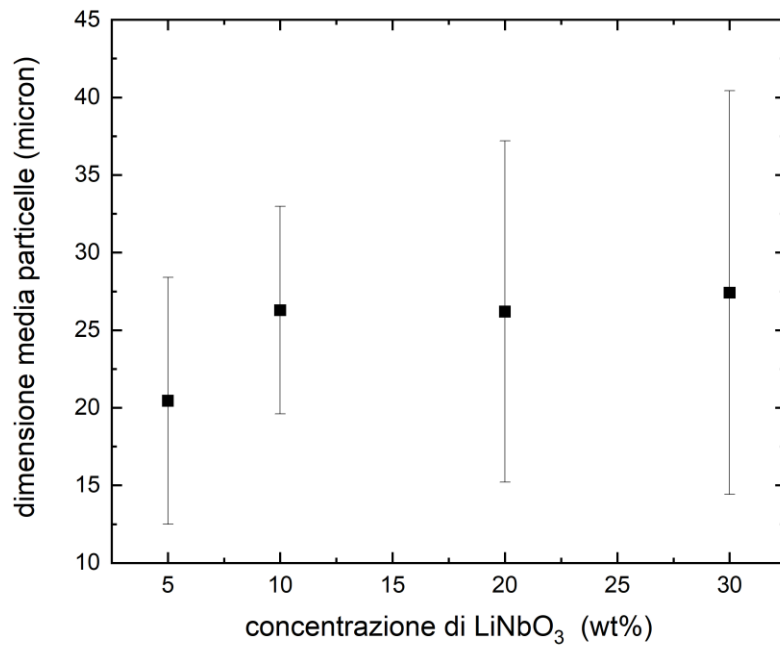


Figura 8. Dimensione media delle particelle di LiNbO_3 misurate con microscopio ottico su compositi a base di PVDF-TrFE / LiNbO_3 ottenuti mediante bar coating di inchiostri al 10wt% di PVDF-TrFE 80/20 mol% prodotti con metodo MIX 5b variando la percentuale in peso di LiNbO_3 .

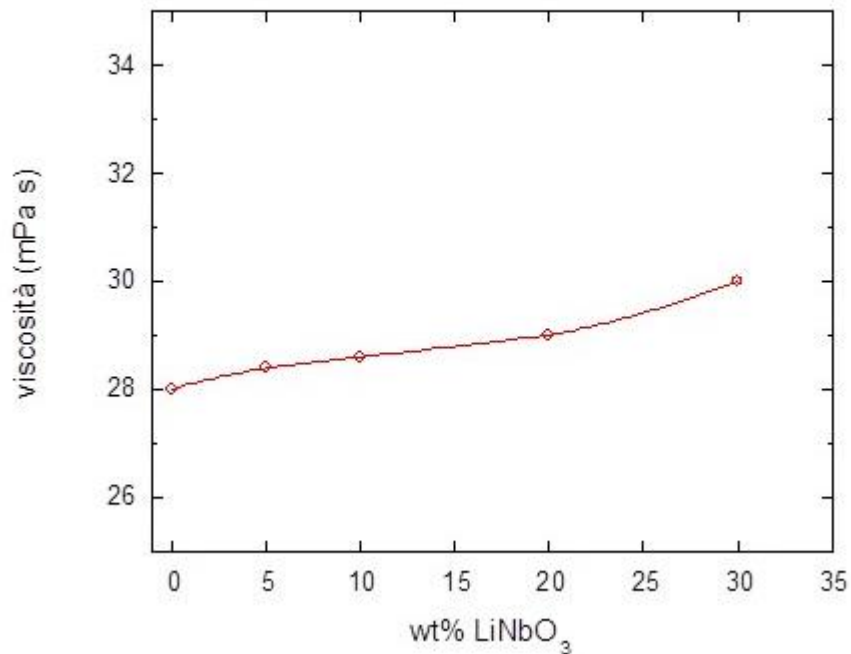


Figura 9. Andamento della viscosità per gli inchiostri al 10wt% di PVDF-TrFE 80/20 mol% all'aumentare del contenuto di LiNbO₃ a 25°C.

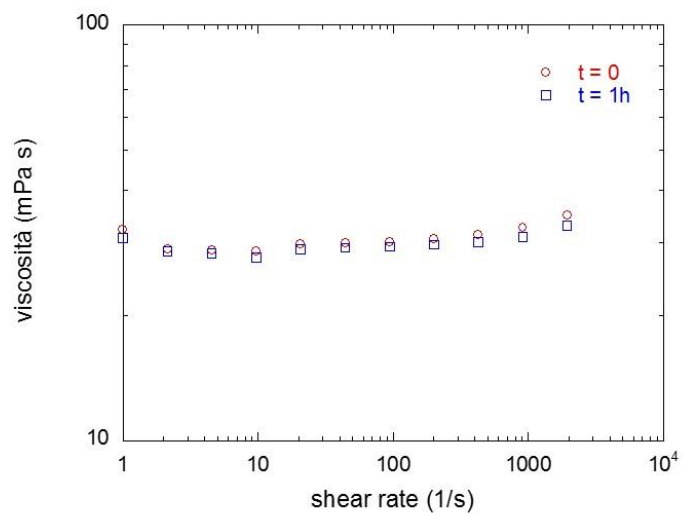
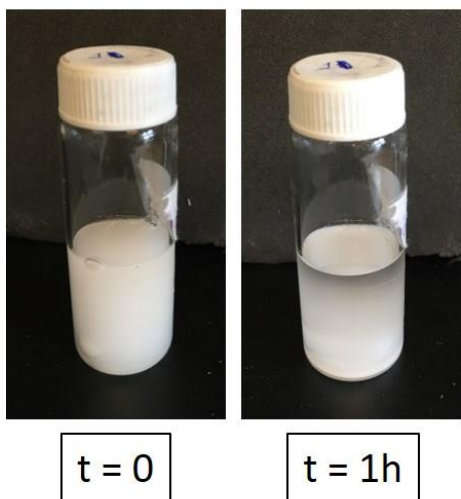


Figura 10. Foto dell'inchiostro a base di 10wt% di PVDF-TrFE 80/20 mol% + 30wt% di LiNbO₃ scattata subito dopo la preparazione e dopo un'ora in cui il campione è stato sottoposto a debole agitazione ($\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$) per 1h. Sullo stesso campione è stata eseguita una misura di viscosità al variare dello shear rate a 25°C (riportata a destra).

Utilizzando gli inchiostri adatti alla stampa rotocalco precedentemente sviluppati, sono stati realizzati dei film su substrato di alluminio mediante bar coating (Figura 11) con lo scopo di studiare sia le caratteristiche di film-forming degli inchiostri preparati che quelle strutturali necessarie ad assicurare adeguate funzionalità piroelettriche ai film. In particolare, per la stesura è stata impiegata una barra avente

profondità di 24 μm ed i film di inchiostro depositati sono stati asciugati a 80°C per 10 min. Macroscopicamente, la stesura è apparsa uniforme e priva di difetti per gli inchiostri testati (al 10 e 12 wt%). Successivamente, i film sono stati sottoposti ad un post-trattamento di annealing (da 80 a 160°C per 1h), allo scopo di provare ad incrementare la cristallinità degli strati prodotti, responsabile, insieme al suo allineamento, della potenziale risposta piroelettrica dei film. Per valutare la cristallinità, i campioni sono stati caratterizzati mediante spettroscopia Raman e diffrazione a raggi X (XRD). In Figura 12 sono presentati un tipico spettro Raman ed uno XRD di un film di PVDF-TrFE 80/20 mol%, da cui si può osservare come la presenza del co-monomero TrFE consente l'ottenimento della cristallizzazione da soluzione del PVDF nella sua fase β a più alta elettroattività. Come si può osservare dalla Figura 13, la fase β aumenta con la temperatura di annealing, mostrando un massimo a 120°C. Al fine poi di ridurre i tempi di processo, i film sono stati sottoposti ad annealing a 120°C al variare del tempo, osservando che già a 30 min la fase β raggiunge lo stesso ammontare di 1h (Figura 14).

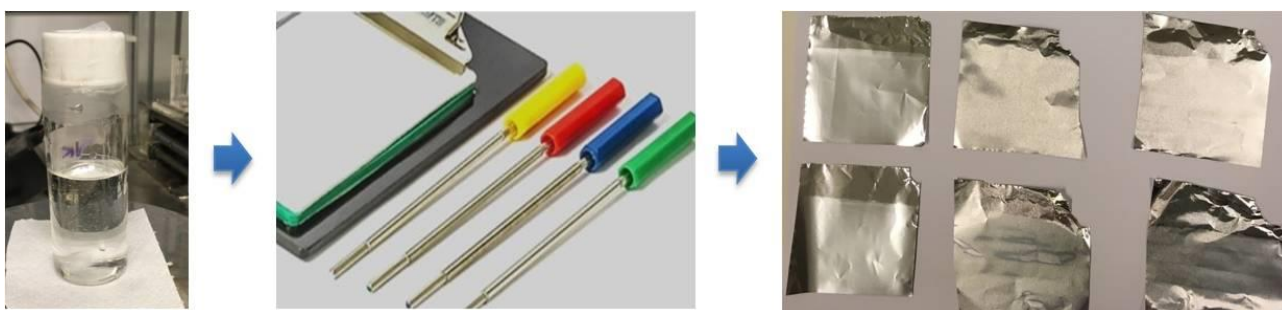


Figura 11. Realizzazione film di PVDF-TrFE 80/20 mol% mediante bar coating per caratterizzazione morfologica e strutturale.

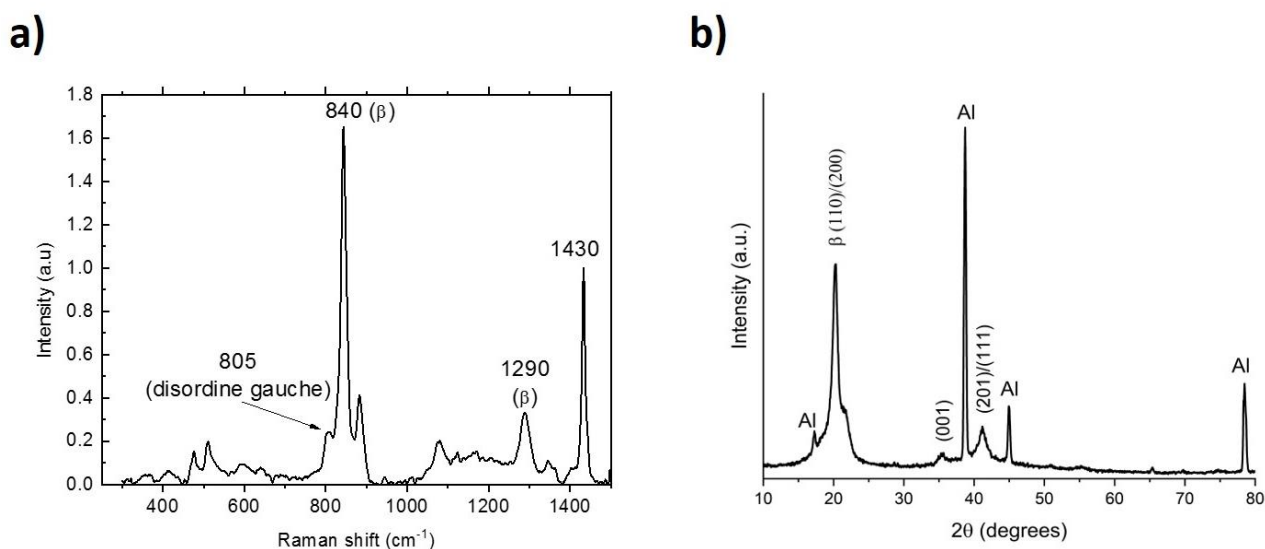


Figura 12. (a) Spettro Raman e (b) spettro XRD di un film di PVDF-TrFE 80/20 mol% depositato per bar coating e sottoposto a post-trattamento di annealing a 120°C per 1h.

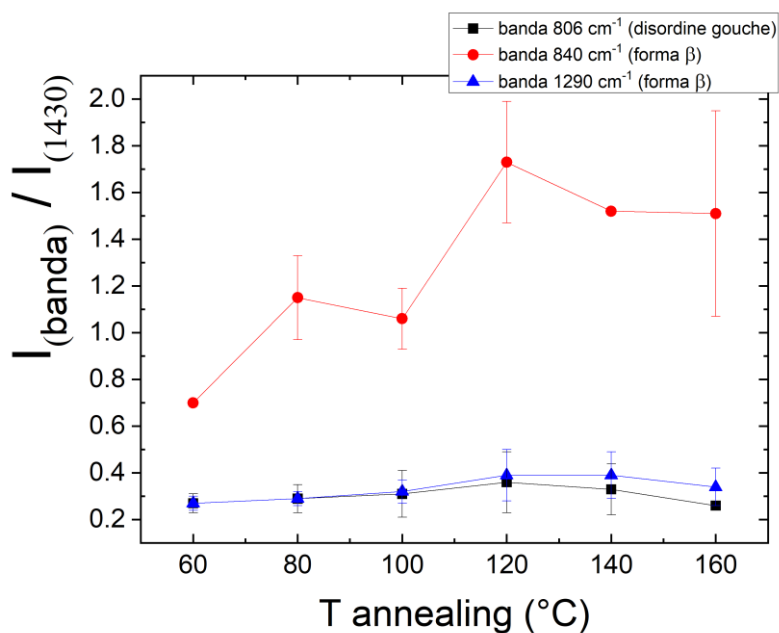


Figura 13. Effetto della temperatura di annealing (della durata di 1h) sui rapporti di intensità delle bande Raman associate alla presenza delle diverse forme cristalline del copolimero PVDF-TrFE (fase β e fase disordinata contenente difetti di tipo gauche) e la banda centrata a 1430cm⁻¹ (usata come riferimento interno) misurati per film a base di PVDF-TrFE 80/20 mol%.

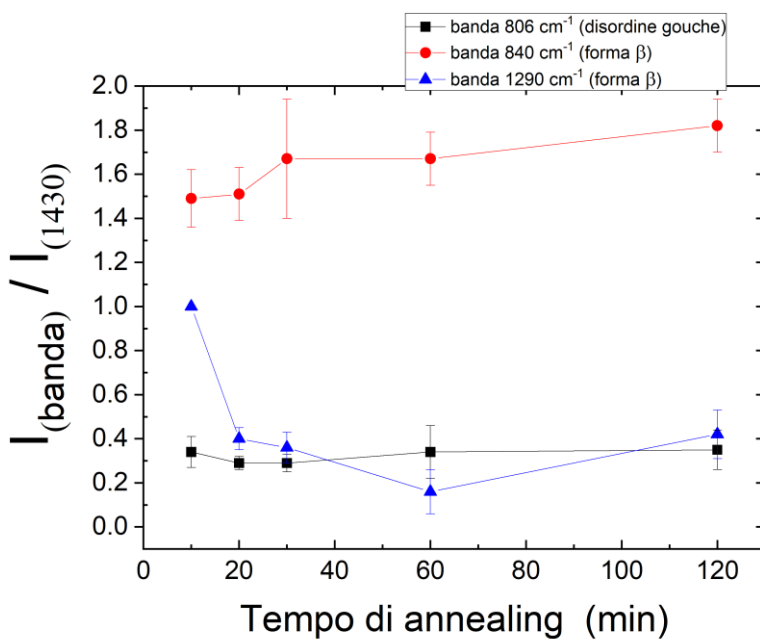


Figura 14. Effetto del tempo di annealing (condotto a 120°C) sui rapporti di intensità delle bande Raman associate alla presenza delle diverse forme cristalline del copolimero PVDF-TrFE e la banda centrata a 1430cm⁻¹ (usata come riferimento interno) misurati per film a base di PVDF-TrFE 80/20 mol%.

Per quanto riguarda i film compositi ottenuti con gli inchiostri di PVDF-TrFE 80/20 mol% additivati con LiNbO₃, la caratterizzazione strutturale ha evidenziato un abbassamento della cristallinità utilizzando il metodo di preparazione MIX5b (Figura 15), confermando una migliore dispersione di filler tra i metodi

testati che impedisce lo sviluppo di grandi domini cristallini di polimero. Diversamente, all'aumentare del contenuto di filler, si osserva un incremento della cristallinità (Figura 16), che potrebbe, presumibilmente, essere attribuito alla possibile aggregazione delle particelle. La caratterizzazione funzionale oggetto della LA 2.4 potrà stabilire quindi l'eventuale compromesso ottimale tra il contenuto di filler e quello di fase β del PVDF.

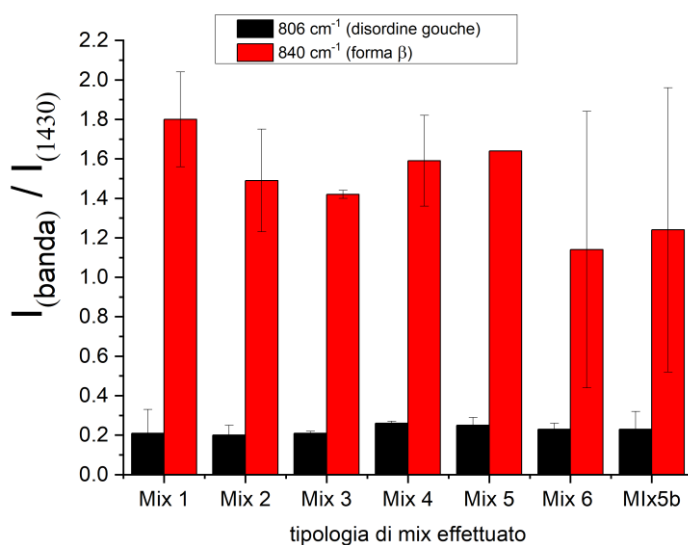


Figura 15. Risultati da caratterizzazione Raman di composti prodotti stampando inchiostri al 10wt% di PVDF-TrFE 80/20 mol% + 10wt% di LiNbO₃ ottenuti con vari metodi di preparazione.

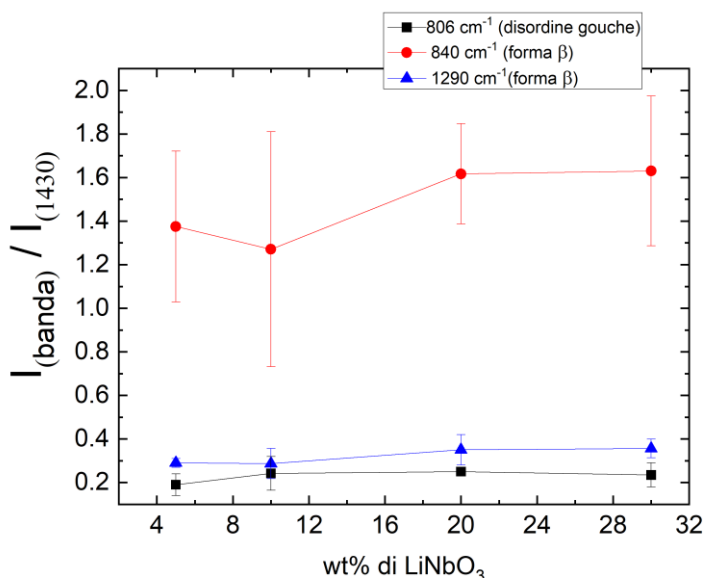


Figura 16. Effetto della concentrazione di filler sui rapporti di intensità delle bande Raman associate alla presenza delle diverse forme cristalline del copolimero PVDF-TrFE e la banda centrata a 1430cm⁻¹ misurate per composti a base di PVDF-TrFE 80/20 mol% e LiNbO₃ al variare del contenuto di filler, ottenuti con il metodo di preparazione MIX 5b.

Infine, sono state effettuate numerose campagne di stampa per mettere a punto i diversi parametri di processo coinvolti, sia dell'inchiostro che di stampa (pretrattamento dei substrati, viscosità degli inchiostri,

pressione e velocità di stampa, condizioni di evaporazione dei solventi), allo scopo di raggiungere un'adeguata qualità di stampa, le cui caratteristiche individuate sono: variazione di spessore dei film stampati < 20%; rugosità superficiale dei film stampati < 10% dello spessore; variazione di trasmittanza ottica dei film stampati < 10% sull'area di stampa.

Le prove di stampa sono state condotte facendo uso della stampante rotocalco IGT modello G1-5, in dotazione presso il laboratorio ENEA di Portici (figura 17). La stampa rotocalco è caratterizzata dal trasferimento diretto di un inchiostro a bassa viscosità (1-100 cP) dalle celle micro-incise di un cilindro cromato ad un substrato per mezzo della pressione di un contro-cilindro. La fluido-dinamica del processo è essenzialmente governata dal bilancio tra le forze viscosive e le tensioni superficiali, dove le ultime sono le forze spingenti. La velocità di stampa consente di regolare tale equilibrio, dal momento che le tensioni di taglio aumentano con la velocità. L'incisione del cilindro determina e distribuisce il volume di inchiostro da depositare, determinando l'omogeneità e la coprenza (interconnessione) dello strato stampato sul substrato, proprietà fondamentali nella produzione di film funzionali. La forza di stampa influenza il trasferimento dell'inchiostro dalle celle al substrato; tipicamente, pressioni elevate sono da preferirsi per migliorare il rilascio di inchiostro, diminuendo l'area di possibili vuoti, ma anche per aumentare la rimozione dell'inchiostro in eccesso.

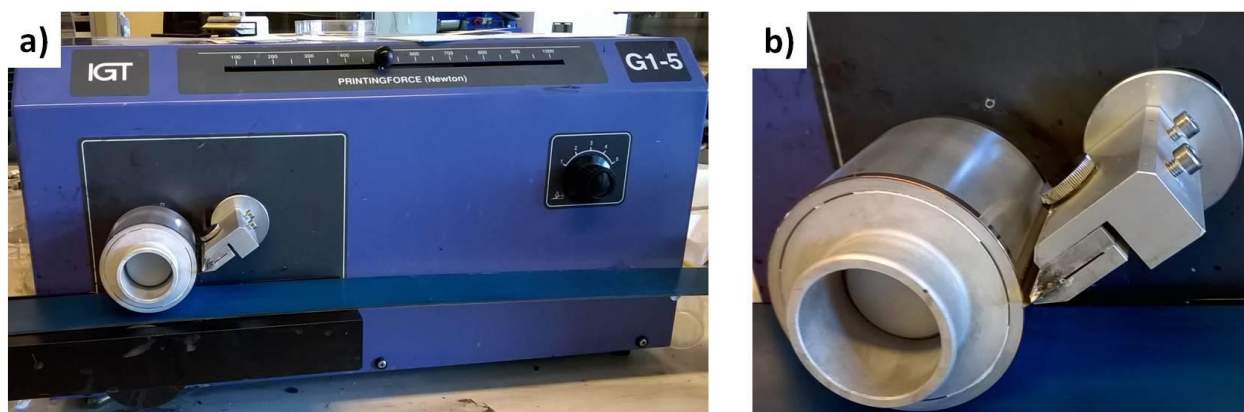


Figura 17. a) Stampante rotocalco da laboratorio utilizzata (IGT modello G1-5); b) dettaglio.

Come substrati di stampa, sono stati impiegati fogli di alluminio dello spessore di 15 μm e ITO (Indium-Doped Tin Oxide) dello spessore di 130 nm (resistività superficiale di 60 Ω/sq) depositato su PET di spessore 125 μm , considerati come potenziali elettrodi di dispositivo. A differenza dell'alluminio che possiede un'elevata energia superficiale (42 mN/m), il PET-ITO è stato sottoposto ad un trattamento Corona pre-stampa alla potenza di 120W per incrementare la sua bassa energia (< 30 mN/m).

Le prove di stampa sono state effettuate variando sia la forza (da 300 a 700 N) che la velocità (da 12 a 60 m/min) di stampa ed utilizzando gli inchiostri messi a punto in precedenza ed un cilindro con caratteristiche di incisione (40 linee/cm, punta 120°, profondità 72 μm , angolo 0) adatte ad ottenere adeguati spessore al film di inchiostro e coprenza del substrato (figura 18).

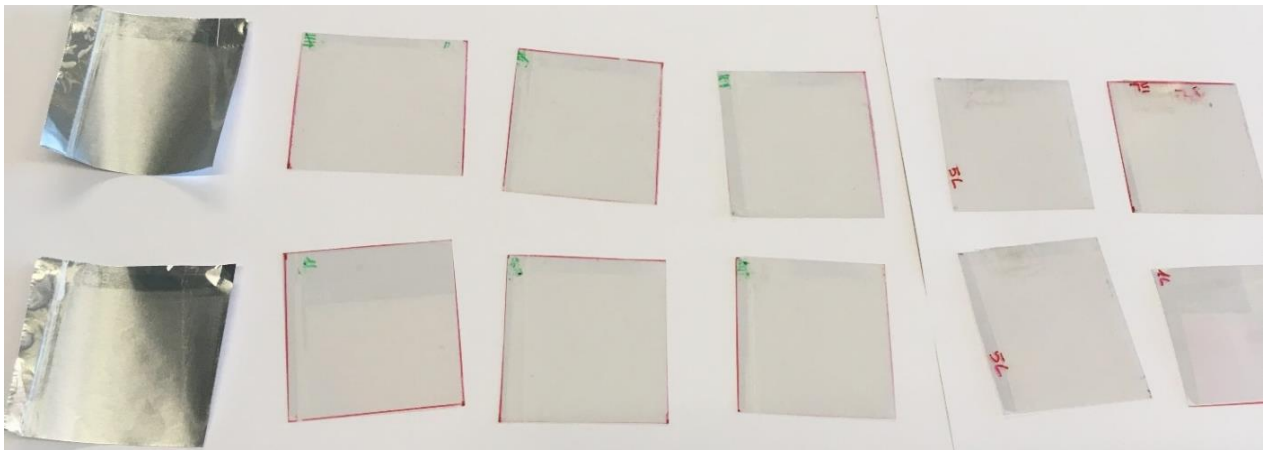


Figura 18. Esempi di prove di stampa del PVDF-TrFE 80/20 mol% sui substrati di alluminio e PET-ITO.

Le stampa degli inchiostri al 12 e 10wt% sono risultate uniformi e prive di difetti macroscopici. In particolare, le migliori condizioni di stampa trovate in termini di omogeneità, coprenza e risoluzione sono state 700 N di forza e velocità di 36 m/min. Dopo stampa, i film sono stati asciugati in stufa alla temperatura di 70°C per 5 minuti. Una volta raggiunta una soddisfacente qualità macroscopica di stampa, si è proceduto quindi a valutarne la qualità microscopica. Con l'ausilio di un profilometro meccanico (KLA, modello Tencor P-7) ed uno ottico ad interferometria (Taylor Hobson, modello Talysurf CCI HD), sono stati misurati per il monostrato stampato di PVDF-TrFE uno spessore medio di $0,70 \pm 0,10 \mu\text{m}$ e $0,63 \pm 0,08 \mu\text{m}$ ed una rugosità superficiale quadratica media di $0,07 \pm 0,01 \mu\text{m}$ e di $0,05 \pm 0,01 \mu\text{m}$ per gli inchiostri al 12 e 10wt%, rispettivamente. Tali valori sono stati misurati sui campioni stampati su PET-ITO, dal momento che questo si presenta notevolmente più liscio ed uniforme (rugosità media misurata $0,010 \pm 0,001 \mu\text{m}$) rispetto all'alluminio (rugosità media di $0,20 \pm 0,02 \mu\text{m}$).

Allo scopo poi di realizzare con tecnica rotocalco film con spessori $> 1 \mu\text{m}$, onde evitare il manifestarsi di possibili micro-cortocircuiti in dispositivo, sono state effettuate prove di stampa multistrato sovrapponendo fino a 5 strati dello stesso inchiostro nelle medesime condizioni utilizzate per realizzare monostrati. Ciascun strato stampato è stato asciugato in stufa a 70°C per 5 minuti. La caratterizzazione morfologica ha rivelato uno spessore di $2,95 \pm 0,40 \mu\text{m}$ e $2,53 \pm 0,32 \mu\text{m}$ (variazione del 14 e 13%) ed una rugosità superficiale quadratica media di $0,42 \pm 0,06 \mu\text{m}$ e $0,38 \pm 0,05 \mu\text{m}$ (variazioni del 2% dello spessore) per gli inchiostri al 12 e 10wt%, rispettivamente. Allo scopo di ridurre le variazioni misurate, che potrebbero limitare le prestazioni piroelettriche del film in dispositivo, a causa di una non ottimale interfaccia film/elettrodi, si è intervenuti sia sulla concentrazione dell'inchiostro, sovrapponendo strati di inchiostro aventi concentrazione decrescente al crescere del numero di strati sovrapposti, che sulla velocità e forza di stampa riducendole a 12 m/min e 500N, rispettivamente. In particolare, i risultati migliori sono stati ottenuti sovrapponendo in progressione 5 inchiostri aventi concentrazione del 12, 11, 10, 9 e 8 wt% rispettivamente (dal primo al quinto strato). La caratterizzazione morfologica di un multistrato così preparato, ha rivelato uno spessore di $2,76 \pm 0,25 \mu\text{m}$ (variazione del 9%) ed una rugosità di $0,30 \pm 0,03 \mu\text{m}$ (variazione del 1% dello spessore), raggiungendo variazioni più che accettabili.

Sono stati poi realizzati anche multistrato con gli inchiostri di PVDF-TrFE additivati con LiNbO_3 che, nel caso più caricato (30wt% di filler rispetto al polimero), ha mostrato variazioni soddisfacenti con uno spessore di $3,26 \pm 0,50 \mu\text{m}$ (variazione del 15%) ed una rugosità di $0,46 \pm 0,09 \mu\text{m}$ (variazione del 3 % dello spessore).

Sfruttando la trasparenza del substrato di PET-ITO, sono state eseguite misure di trasmittanza ottica sui campioni stampati, effettuando un campionamento con aree circolari (diametro 2 cm) su di un'area di

stampa di 4 x 4 cm, utilizzando uno spettrofotometro UV-visibile (Lambda 900, Perkin Elmer). In Figura 19 e 20, sono riportati a titolo di esempio l'andamento della trasmittanza al variare della lunghezza d'onda per un campione multistrato di PVDF-TrFE e PVDF-TrFE caricato con il 30wt% LiNbO₃, rispettivamente. Come si vede, le curve si presentano pressoché sovrapposte, dimostrando una notevole omogeneità dei film stampati; prendendo come riferimento la lunghezza d'onda di 550 nm, la trasmittanza risulta $T_{550} = 85,5 \pm 0,9$ e $81,3 \pm 1,2$, presentando quindi una variazione < 2%.

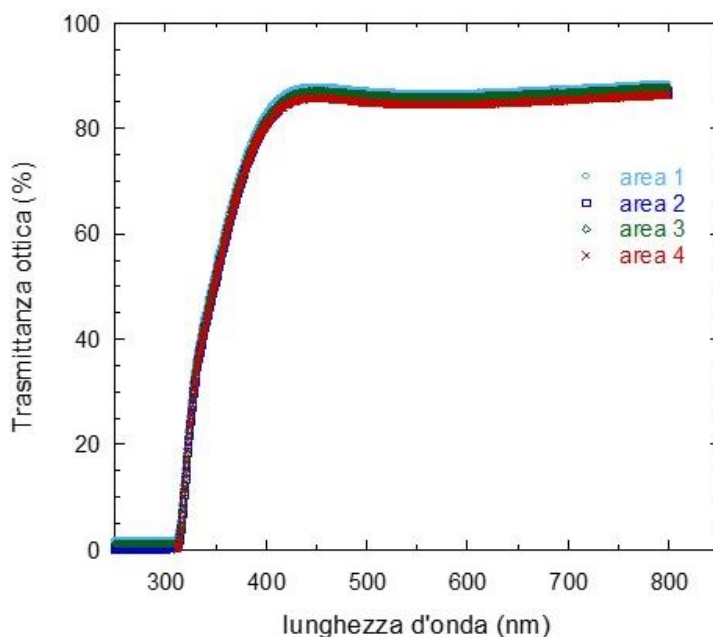


Figura 19. Trasmittanza ottica, campionata su diverse aree, di film di PVDF-TrFE stampato al variare della lunghezza d'onda.

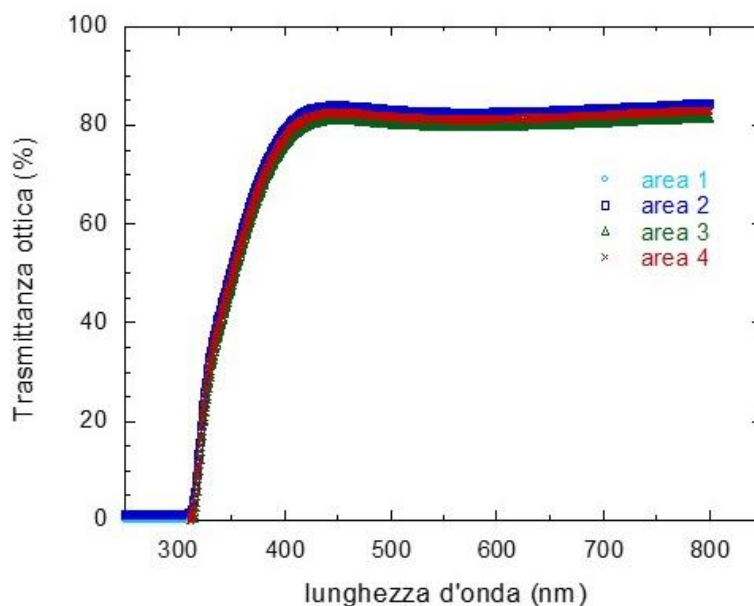


Figura 20. Trasmittanza ottica, campionata su diverse aree, di film di PVDF-TrFE + 30wt% di LiNbO₃ stampato al variare della lunghezza d'onda.

8 Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte

Nella LA 2.3 non sono state utilizzate consulenze.

9 Pubblicazioni scientifiche

Le attività svolte nella LA 2.3 non hanno prodotto pubblicazioni, riguardando attività preliminari, propedeutiche allo sviluppo dei dispositivi piroelettrici stampati, oggetto della successiva LA 2.4. Pertanto, i risultati ottenuti nella LA 2.3 costituiranno parte integrante di eventuali pubblicazioni scientifiche che si intendono presentare nel corso del successivo periodo di SAL.

10 Eventi di disseminazione

- 10.1** G. Sico, attività di divulgazione scientifica rivolta a studenti del liceo scientifico statale "elio Vittorini" di Napoli in visita presso il Centro Ricerche ENEA di Portici, illustrando attività ed esperimenti interattivi sugli inchiostri a base di materiali piroelettrici, 15 maggio 2023.
- 10.2** G. Sico, M. Montanino, F. Loffredo, C. Borriello, R. Miscioscia, *Formulazioni di inchiostri a base di PVDF per la stampa rotocalco di film piroelettrici*, Notte Europea dei ricercatori e delle ricercatrici, Centro Ricerche ENEA Portici, Piazzale Enrico Fermi 1, 80055 Portici, 29 settembre 2023.
- 10.3** G. Sico, attività di divulgazione scientifica rivolta a studenti dell'I.I.S.S. "Fiani-Leccisotti" di Torremaggiore (FG) in visita presso il Centro Ricerche ENEA di Portici, illustrando attività ed esperimenti interattivi sui film piroelettrici stampati, 29 novembre 2023.