

Ricerca di Sistema elettrico



Studio della stabilità di materiali termoelettrici organici stampati di tipo n e di dispositivi TE con essi ottenuti (LA1.4)

A. Imparato, A. De Girolamo Del Mauro, R. Miscioscia

Studio della stabilità di materiali termoelettrici organici stampati di tipo n e di dispositivi TE con essi ottenuti(LA1.4)

STUDIO DELLA STABILITÀ DI MATERIALI TERMOELETTRICI ORGANICI STAMPATI DI TIPO n E DEI RELATIVI DISPOSITIVI

Imparato A., De Girolamo Del Mauro A., Miscioscia R. (ENEA)

Dicembre 2024

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: 1.4

Responsabile del Progetto: Daniele Mirabile Gattia

Responsabile del Work Package: Francesca Di Benedetto (ENEA)

Mese inizio previsto: gennaio 2023

Mese inizio effettivo: gennaio 2023

Mese fine previsto: dicembre 2024

Mese fine effettivo: dicembre 2024

Indice

1	Risultati attesi	4
2	Risultati ottenuti	4
3	Prodotti attesi	4
4	Prodotti sviluppati	4
5	Analisi degli scostamenti su attività e risultati	5
6	Sintesi delle attività svolte	6
7	Dettaglio delle attività svolte	7
8	Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte	13
9	Pubblicazioni scientifiche	13
10	Eventi di disseminazione	13

Indice delle figure

Figura 1. Misure del coefficiente di Seebeck di a. SWCNT dopo il trattamento in PEI per drop casting ($S = -5.1 \mu\text{V/K}$), b. SWCNT dopo il trattamento in PEI per drop casting dopo un giorno di invecchiamento in aria ($S = +39.4 \mu\text{V/K}$), c. SWCNT dopo il trattamento in PEI per immersione di 3 ore in PEI/Etoh ($S = -15.1 \mu\text{V/K}$), d. SWCNT dopo il trattamento in PEI per immersione di 3 ore in PEI/Etoh invecchiato 24 ore in laboratorio ($S = +6.3 \mu\text{V/K}$).	8
Figura 2. Telaio serigrafico per la deposizione di strati di SWCNT da pasta ottenuta per dispersione in acetone.....	9
Figura 3. Film continuo contenente una rete connessa di SWCNT prodotto per serigrafia.....	9
Figura 4. Diagramma coefficiente di Seebeck-temperatura per uno strato di SWCNT intrinseco depositato per stampa serigrafica.....	10
Figura 5. Invecchiamento in aria di un campione di SWCNT stampato per serigrafia e trattato 6 ore in soluzione di PEI/etanolo.	11
Figura 6. Invecchiamento in aria di un campione di SWCNT stampato per serigrafia e trattato 6 ore in soluzione di PVA/H ₂ O.	12

Indice delle tabelle

Tabella 1. Selezione della dispersione per la realizzazione di strati termoelettrici basati sulla deposizione di reti di SWCNT.	7
Tabella 2. Caratteristiche del telaio serigrafico.	9
Tabella 3. Parametri di stampa per la deposizione di film continui di SWCNT da dispersione in Acetone.....	10

1 Risultati attesi

- Prestazioni del processo di stampa:
 - uniformità: $U < (t_{\max} - t_{\min}) / (t_{\max} + t_{\min}) < 20\%$
 - rugosità superficiale (rms) $< 30\%$
- Prestazioni del materiale:
 - $S < -10 \mu\text{V/K}$
 - Conducibilità $\sigma > 300 \text{ S/cm}$
- Prestazioni del dispositivo:
 - $P_{\max}(\Delta T = 30^\circ\text{C}) > 40 \text{ nW}$ (potenza massima del dispositivo in condizioni di carico adattato)

2 Risultati ottenuti

- Prestazioni del processo di stampa:
 - uniformità: $U < (t_{\max} - t_{\min}) / (t_{\max} + t_{\min}) \approx 20\%$
 - rugosità superficiale (rms) $< 30\%$
- Prestazioni del materiale:
 - $-30 \mu\text{V/K} \leq S \leq -20 \mu\text{V/K}$ in un intervallo di 200 ore
 - Conducibilità $\sigma > 1.3 \text{ kS/cm}$
- Prestazioni del dispositivo:
 - Non è stato possibile verificarla, ma le caratterizzazioni delle reti SWCNT fanno prevedere incrementi di potenza attiva ricavati dalla gamba "p" del TEG e prestazioni tecnologicamente rilevanti per la gamba "n" del generatore.

3 Prodotti attesi

La Linea di Attività 1.4 non prevede la realizzazione di prodotti hardware/software.

4 Prodotti sviluppati

- Provini di strati depositati per colata a goccia (drop-casting) su PEN costituiti da reti di SWCNT p-type non trattate
- Provini di strati depositati per colata a goccia (drop-casting) su PEN costituiti da reti di SWCNT e sottoposti a trattamento di inversione PEI/EtOH n-type per drop casting
- Provini di strati depositati per colata a goccia (drop-casting) su PEN costituiti da reti di SWCNT e sottoposti a trattamento di inversione PEI/EtOH n-type per immersione
- Telaio serigrafico idoneo alla deposizione di film SWCNT per strati termoelettrici n-type
- Film stampati per serigrafia di reti di SWCNT non trattati con carattere p-type
- Film stampati per serigrafia di reti di SWCNT trattati con PVA/H₂O

5 Analisi degli scostamenti su attività e risultati

In merito alle prestazioni assolute del materiale "n" e della sua stabilità ambientale, i risultati previsti dal progetto sono stati tutti raggiunti. In particolare, la stabilità è da considerarsi di capitale importanza nella formulazione di dispositivi basati su materiali elettron-donatore che, per propria natura, hanno la tendenza ad un trasporto di carica che decade nel tempo quando il dispositivo sia conservato e utilizzato in condizioni ambientali non controllate.

Le serie di dati riguardanti le misure di coefficiente di Seebeck nel tempo su film di SWCNT trattati in PVA, dimostrano quindi che le prestazioni elettroniche dei materiali n-type risultano compatibili con gli obiettivi di progetto, sia in termini di coefficiente termoelettrico che di stabilità ambientale.

A valle delle attività di ottimizzazione degli inchiostri per la stampa di reti di SWCNT, e dello sviluppo di trattamenti di inversione della popolazione di portatori negli strati stampati, non è stato possibile produrre gli strati attivi per i dispositivi TEG allo studio, impedendo la valutazione della potenza massima erogabile P_{max} dal generatore in corrispondenza dei gradienti termici specificati. Si prevede comunque che la sintesi di un modulo di generatori TEG, basato sulla tecnologia sviluppata, porti a raggiungere, se non superare, la proprietà obiettivo per un gradiente termico di 30°C.

6 Sintesi delle attività svolte

Nel periodo di riferimento, sono state svolte le attività di formulazione di inchiostri serigrafici per la realizzazione del segmento n-type di generatori termoelettrici. Strati di materiale semiconduttore sono stati dapprima depositati per drop casting in modo da esaminarne le proprietà elettriche e le deviazioni dovute all'invecchiamento in condizioni ambientali e, in un secondo momento, lavorati per serigrafia. Specifici trattamenti di drogaggio chimico sono stati sperimentati per poter indurre e persistere la carica maggioritaria nei semiconduttori termoelettrici. Sui film stampati più significativi, sono state svolte le caratterizzazioni morfologiche, elettriche e termoelettriche. In dettaglio, sono state effettuate misure di coefficiente di Seebeck ripetute nel tempo e di resistività elettrica sia sui film non trattati che su quelli sottoposti ai processi di inversione consentendo di stimare le prestazioni delle reti di SWCNT depositate.

7 Dettaglio delle attività svolte

Un sostanziale miglioramento delle prestazioni di moduli termoelettrici flessibili risulta nella pratica particolarmente difficile a causa della scarsità di materiali termoelettrici n-type stabili in aria e dotati di elevato fattore di potenza. Proprio in questa direzione, l'attività descritta si basa sul concetto che esiste la possibilità di depositare film di materiale semiconduttore con carattere p-type (portatore maggioritario di tipo "p") e, successivamente, impiegare un opportuno trattamento di drogaggio per modificarne il carattere e, di conseguenza, il potere termoelettrico per ottenere un semiconduttore n-type. Seguendo i promettenti risultati rilevati in letteratura, si sono studiati e ottimizzati formulazioni, trattamenti e processi che a partire da strati costituiti da reti connesse di nanotubi di carbonio a singola parete (SWCNT) ad alta conduttività possono essere trattate chimicamente per ottenere un coefficiente di Seebeck assoluto negativo (inversione p-n) e stabile nel tempo. Come mostrato nella Tabella 1, una concentrazione già ritenuta ottimale sulla base di studi di letteratura è stata impiegata nella sintesi di dispersioni che sono state poi depositate per drop casting su substrati in PEN (Polietilene naftalato).

Materiale	Solvente	Processo	Substrato	Trattamento	Carattere	S@30°C ($\mu\text{V}/\text{K}$)
SWCNT (1%wt)	Acetone	Drop casting	PEN	As-is	p-type	+42
SWCNT (1%wt)	Acqua	Drop casting	PEN	As-is	p-type	+40

Tabella 1. Selezione della dispersione per la realizzazione di strati termoelettrici basati sulla deposizione di reti di SWCNT.

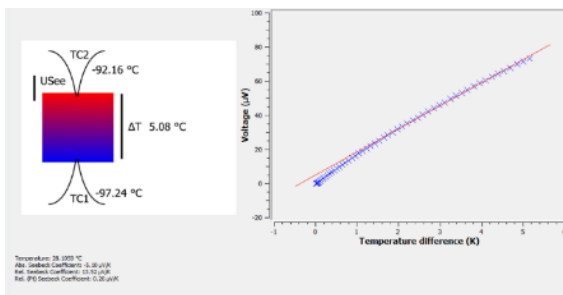
In merito alle prove da cui sono stati estratti i dati riportati in Tabella 1, si è osservato che la dispersione caratterizzata da una migliore stabilità nel tempo è quella di SWCNT in acetone, facendo scegliere quest'ultima come miglior candidato per le prove di trattamento chimico di inversione p-n. Pertanto, film costituiti da reti connesse di SWCNT depositi su PEN sono stati drogati mediante la deposizione per drop casting di una soluzione di polietilenimina (PEI) in etanolo all'1% in peso. Questa concentrazione ha dimostrato di massimizzare il power factor di generatori termoelettrici proposti in studi di letteratura mantenendo un considerevole coefficiente di Seebeck. Da prove preliminari, si è osservato che strati sui quali viene depositato PEI misurati subito dopo l'asciugatura del solvente hanno mostrato trasporto n-type e coefficiente di Seebeck di $-5 \mu\text{V}/\text{K}$. Tuttavia, tale materiale ha mostrato scarsa stabilità ambientale ripristinando il proprio carattere p-type dopo 24 di conservazione in laboratorio ed esibendo un coefficiente di Seebeck di $39 \mu\text{V}/\text{K}$.

Al fine di migliorare la persistenza dell'effetto del trattamento di inversione, strati depositati per drop casting di SWCNT sono stati sottoposti ad immersione per 3 ore in soluzione di PEI/etanolo e sono stati poi asciugati in forno per 5 ore al fine di rimuovere eventuali solvente e umidità residui. I risultati delle misure di effetto Seebeck sui campioni sottoposti ad immersione nel drogante (Figura 1 c,d), sono stati messi a confronto con quanto rilevato per il campione trattato on PEI per drop casting (Figura 1 a,b) dimostrando che il trattamento in

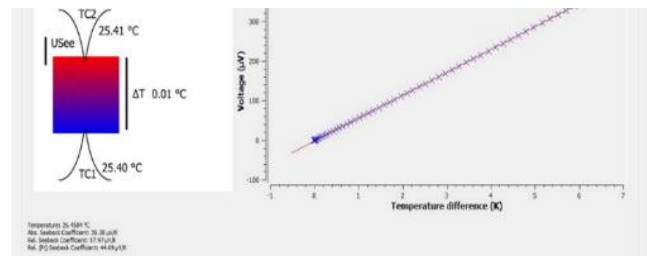
PEI/Etoh per immersione ha migliorato il carattere n-type del materiale portando il potere termoelettrico da -5 a $-15 \mu\text{V/K}$. Quest'ultimo trattamento ha in parte la stabilità delle caratteristiche elettriche dei campioni. Avendo sperimentato coefficienti di Seebeck negativi ed essendo divenuti ad un protocollo di trattamento per immersione che è risultato essere vantaggioso rispetto ad una deposizione di PEI per casting, si è lavorato nella direzione di portare la dispersione verso un flow-chart di processo serigrafico. Questo tipo di sviluppo sperimentale resta valido anche in caso di modifiche al trattamento post-stampa e quindi può essere ritenuto consolidato per la deposizione di reti connesse di SWCNT necessarie alla realizzazione di strati termoelettrici di tipo n ottimizzati.

Campioni appena trattati

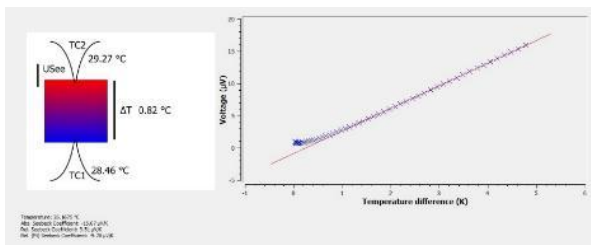
Dopo 24 ore di conservazione in atmosfera di laboratorio



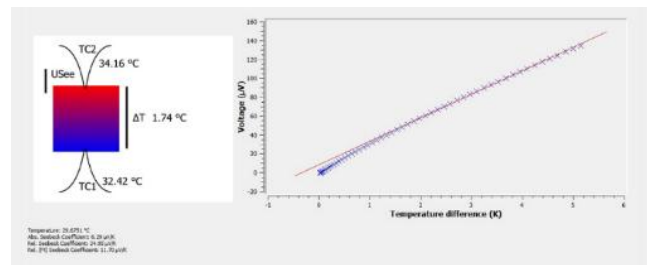
a.



b.



c.



d.

Figura 1. Misure del coefficiente di Seebeck di a. SWCNT dopo il trattamento in PEI per drop casting ($S = -5.1 \mu\text{V/K}$), b. SWCNT dopo il trattamento in PEI per drop casting dopo un giorno di invecchiamento in aria ($S = +39.4 \mu\text{V/K}$), c. SWCNT dopo il trattamento in PEI per immersione di 3 ore in PEI/Etoh ($S = -15.1 \mu\text{V/K}$), d. SWCNT dopo il trattamento in PEI per immersione di 3 ore in PEI/Etoh invecchiato 24 ore in laboratorio ($S = +6.3 \mu\text{V/K}$).

Il processo serigrafico ottimale sviluppato e verificato in laboratorio si basa su di un inchiostro preparato in forma di pasta costituita da SWCNT dissolti in acetone (1% in peso) che è stata poi tenuta in agitazione in bagno d'olio per 20 minuti a 60°C .

Ai fini della deposizione è stato impiegato un telaio con layout rettangolare raffigurato in Figura 2 e le cui caratteristiche fisiche che sono descritte in Tabella 2.



Figura 2. Telaio serigrafico per la deposizione di strati di SWCNT da pasta ottenuta per dispersione in acetone.

# fili/cm	Diametro dei fili (μm)	Apertura (μm)
77	54	75

Tabella 2. Caratteristiche del telaio serigrafico.

Il processo di deposizione sviluppato e ottimizzato a partire dall'impianto sperimentale sopra indicato ha prodotto strati di SWCNT come quello raffigurato in Figura 3. Successive caratterizzazioni morfologiche sono state effettuate in modo da determinare i migliori parametri di processo per la macchina serigrafica.



Figura 3. Film continuo contenente una rete connessa di SWCNT prodotto per serigrafia.

I risultati delle prove di deposizione hanno condotto ad una ricetta di stampa descritta dai parametri in Tabella 3, ricetta che garantisce la migliore uniformità degli strati e la minima rugosità superficiale tra tutti i test effettuati con uniformità

$$U < (t_{\max} - t_{\min}) / (t_{\max} + t_{\min})$$

contenuta nel valore del 20% e una rugosità media quadratica inferiore al 30%, così come previsto dal progetto.

Velocità di stampa (mm/s)	Snap-off (mm)	Pressione racla (kg)
50	0.3	2

Tabella 3. Parametri di stampa per la deposizione di film continui di SWCNT da dispersione in Acetone.

Strati così ottenuti, aventi spessore approssimativamente nell'ordine di 1 μm , sono stati caratterizzati in temperatura prima del processo di drogaggio, per rilevarne le proprietà intrinseche. Si è osservato un trasporto p-type, con coefficienti di Seebeck che, nell'intervallo di temperatura 30°C - 120°C, sono compresi tra i 35 e i 52 $\mu\text{V}/\text{K}$, come osservabile in Figura 4.

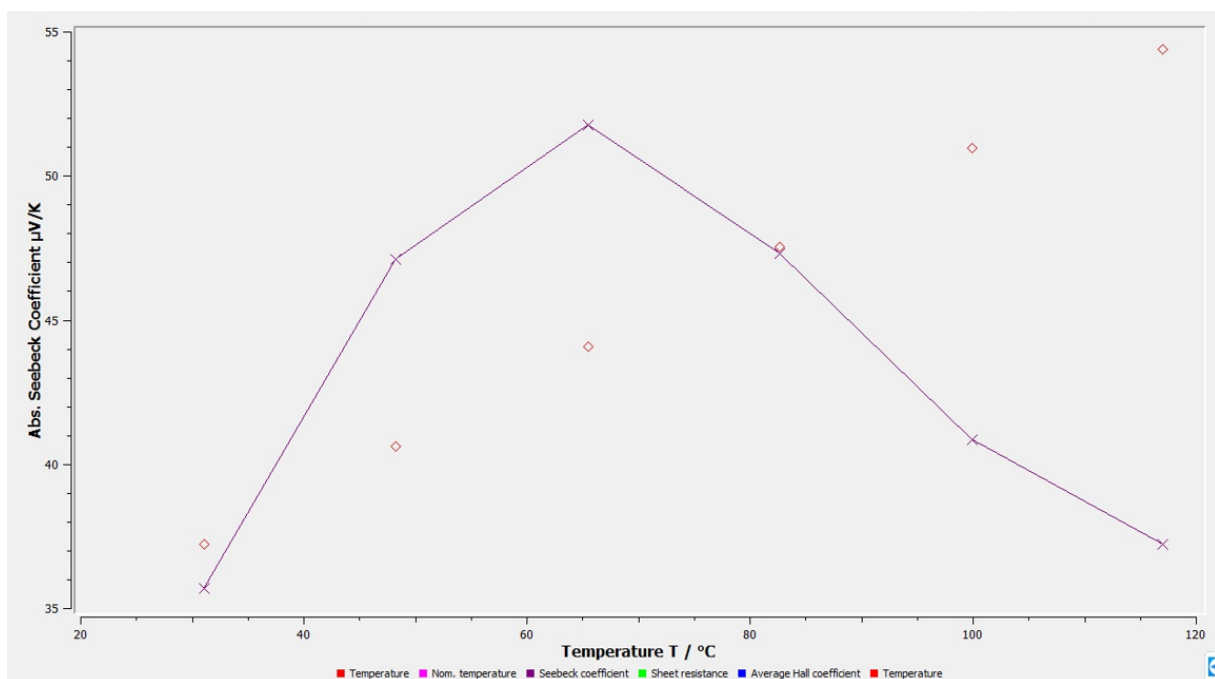


Figura 4. Diagramma coefficiente di Seebeck-temperatura per uno strato di SWCNT intrinseco depositato per stampa serigrafica.

La misurazione delle proprietà elettroniche dello strato stampato non drogato di SWCNT è stata completata dalla misura di resistività eseguita attraverso il sistema Linseis HCS-1 con il metodo di van der Paw alla temperatura ambiente rilevando una resistenza di strato di 1.63 Ω/sq e una conducibilità elettrica di 6.15 kS/cm fornendo un power factor come semiconduttore p-type di 32 $\mu\text{W}/(\text{K}^2 \cdot \text{m})$.

Il drogaggio del materiale è stato effettuato secondo la tecnica ad immersione che si è dimostrata più promettente rispetto al drop casting per un tempo di immersione di 6 ore in soluzione di PEI in Etanolo al fine di massimizzare l'effetto di inversione. Il trattamento è stato seguito da asciugatura in stufa a 50°C per 5 ore per poi sottoporre il campione ad uno studio di stabilità nel tempo in condizioni ambientali così come mostrato in Figura 5 nella quale il campione mostra una transizione da n-type a p-type dopo circa 95ore. La deriva delle proprietà

elettroniche nel tempo è attribuibile all'interazione con l'atmosfera ambientale. Per migliorare la stabilità delle caratteristiche del campione, si è sperimentato un secondo tipo di trattamento basato sull'impiego di polimeri caratterizzati da abbondanza di ossigeno e, in particolare, impiegando Polivinil-alcool (PVA) come drogante. In dettaglio, da studi di letteratura è stata individuata una formulazione di una soluzione di PVA in acqua altamente concentrata (10% in peso) da impiegarsi per il trattamento per immersione di film di SWCNT depositati per via serigrafica così come prima descritto. Il migliore processo di trattamento individuato è l'immersione nella soluzione per 6 ore seguito dall'asciugatura in forno a 50°C per 5 ore.

La stabilità del coefficiente di Seebeck S è stata analizzata anche su questo trattamento, fornendo prestazioni compatibili con la realizzazione di un TEG completo (Figura 6).

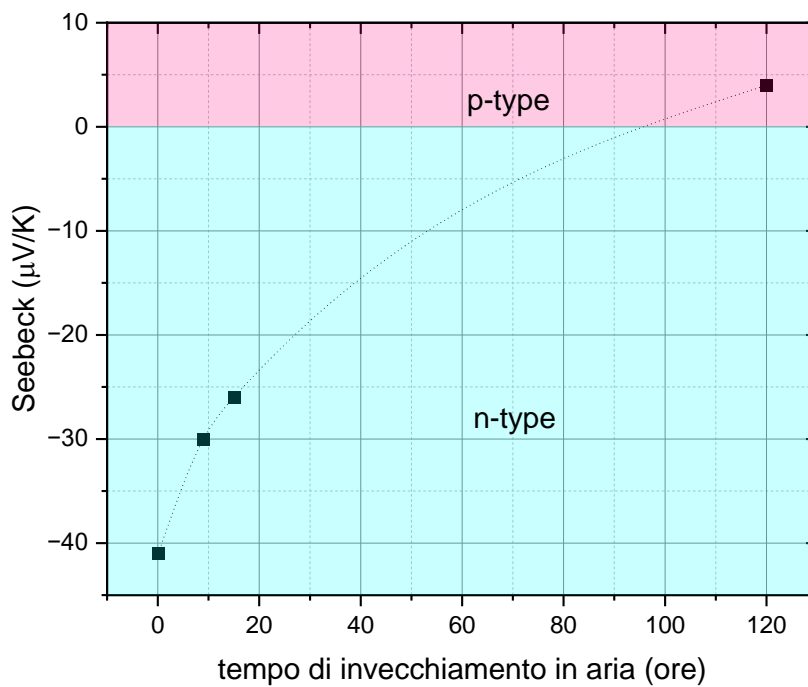


Figura 5. Invecchiamento in aria di un campione di SWCNT stampato per serigrafia e trattato 6 ore in soluzione di PEI/etanolo.

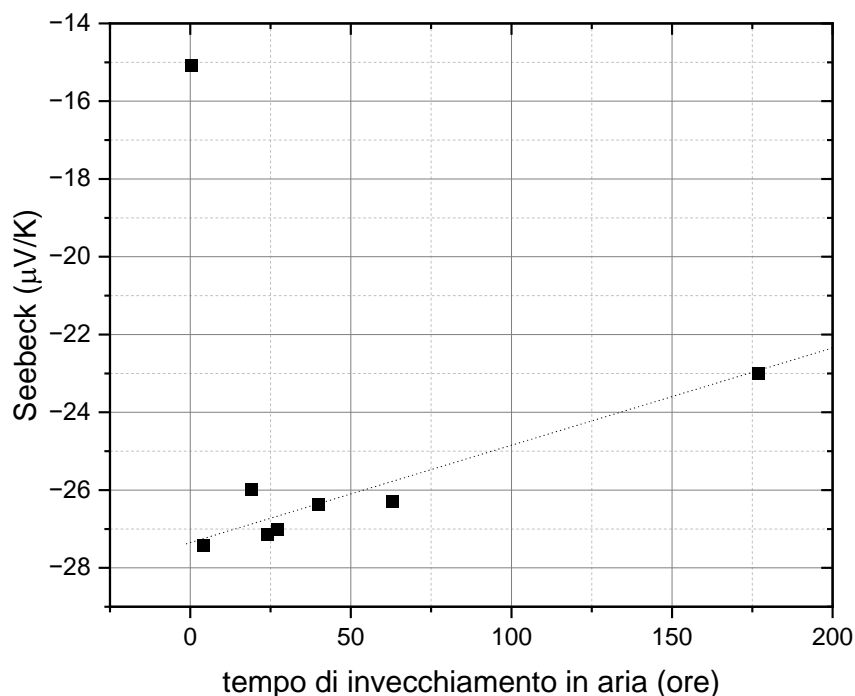


Figura 6. Invecchiamento in aria di un campione di SWCNT stampato per serigrafia e trattato 6 ore in soluzione di PVA/H₂O.

Se ne conclude che il trattamento in PVA è più efficace del trattamento in PEI nella realizzazione di strati stabili di materiali termoelettrici n-type a partire da film di SWCNT anche se, in termini assoluti, il PEI dà luogo a coefficienti di Seebeck più elevati nel breve periodo.

Nonostante non sia stato possibile realizzare un modulo generatore completo basato su giunzioni p-n contenenti il materiale n-type sviluppato, il risultati ottenuti sono da considerarsi un notevole miglioramento rispetto a quanto precedentemente riportato nel precedente SAL. Infatti, mediante l'impiego di strati di SWCNT intrinseci si supera di 4 volte il miglior power factor rilevato precedentemente su strati di MWCNT (multi-walled carbon nanotubes) trattati in Etilen-glicole (per quanto riguarda la prestazione come generatore termoelettrico p-type). Si è inoltre identificato un flow-chart di processo per materiali n-type stabili e prestazionalmente validi caratterizzati da coefficienti di Seebeck compresi tra i -20 e i -30 $\mu\text{V}/\text{K}$.

Dal punto di vista tecnologico, l'adozione di processi di deposizione serigrafica di SWCNT con spiccate prestazioni p-type convertibili in semiconduttori n-type stabili mediante un trattamento portatile verso un contesto industriale, apre la via verso la realizzazione di generatori termoelettrici ad omogiunzione rete/rete stampati.

Infatti, si prevede che film connessi di SWCNT possano essere depositati tramite flowchart di lavorazione monomateriale in cui la giunzione P-N possa essere realizzata mediante drogaggio per deposizione serigrafica di un polimero drogante in soluzione acquosa. Ciò semplifica il processo di lavorazione e, in linea di principio, migliorerà la qualità dei dispositivi realizzati da impiegarsi nel recupero di energia da gradienti termici. Benefici per il sistema elettrico nazionale saranno previsti nel caso in cui una simile soluzione sia portata in campo per la generazione di potenza elettrica per piccoli sensori autonomi e dispositivi portatili.

8 Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte

Durante il periodo di riferimento, l'attività descritta non si è avvalsa di consulenze esterne.

9 Pubblicazioni scientifiche

- D. G. D. Mauro, A. Imparato, R. Miscioscia, P. Tassini, Flexible Screen-Printed Thermoelectric Materials Based on PEDOT:PSS/DWCNT Composites. *Macromol. Symp.* 2024, 413, 2400129.
- Imparato, A. D. G. D. Mauro, M. R. Ricciardi, V. Antonucci, Thermoforming of Printed Conductive Silver on Flexible Substrates. *Macromol. Symp.* 2024, 413, 2400109.

10 Eventi di disseminazione

- A. De Girolamo Del Mauro, A. Imparato, R. Miscioscia, P. Tassini, *Screen printed thermoelectric devices based on PEDOT:PSS/CNT composites*, Nanoinnovation 2024, Roma, 9-13 settembre 2024.