

# Ricerca di Sistema elettrico



Nuovi materiali organici a guscio aperto per disaccoppiamento di conducibilità elettrica e termica, con ottimizzazione della ZT per applicazioni TE Fabbricazione di un device modello basato sui nuovi materiali (LA 1.8)

Alessandro Pezzella, Domenica Capasso, Emanuele Carrella



Nuovi materiali organici a guscio aperto per disaccoppiamento di conducibilità elettrica e termica, con ottimizzazione della ZT per applicazioni TE Fabbricazione di un device modello basato sui nuovi materiali

NUOVI MATERIALI ORGANICI A GUSCIO APERTO PER DISACCOPIAMENTO DI CONDUCEBILITÀ ELETTRICA E TERMICA, CON OTTIMIZZAZIONE DELLA ZT PER APPLICAZIONI TE (LA 1.8)

A. Pezzella - Università di Napoli Federico II, Dipartimento di Fisica "Ettore Pancini"

D. Capasso - Università di Napoli Federico II, Dipartimento di Fisica "Ettore Pancini"

E. Carrella - Università di Napoli Federico II, Dipartimento di Fisica "Ettore Pancini"

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: LA1.8

Responsabile del Progetto: Daniele Mirabile Gattia

Responsabile del Work Package: Francesca Di Benedetto

Responsabile Linea di Attività: Università di Napoli Federico II, Dipartimento di Fisica "Ettore Pancini")

Mese inizio previsto: Gennaio 2023

Mese inizio effettivo: Gennaio 2023

Mese fine previsto: Dicembre 2024

Mese fine effettivo: Dicembre 2024

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno o dell'Accordo di collaborazione: "Nuovi materiali organici a guscio aperto per disaccoppiamento di conducibilità elettrica e termica, con ottimizzazione della ZT per applicazioni TE"

## Indice

1	Risultati attesi .....	4
2	Risultati ottenuti .....	5
3	Prodotti attesi .....	10
4	Prodotti sviluppati .....	11
5	Analisi degli scostamenti su attività e risultati .....	12
6	Sintesi delle attività svolte .....	13
7	Dettaglio delle attività svolte .....	14
8	Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte .....	18
9	Pubblicazioni scientifiche .....	18
10	Eventi di disseminazione .....	18

## Indice delle figure

Figura 1 - Spettri EPR di DHI-melanina, EuPH75, EuPH50, EuPH25 e PEDOT:PSS. Le linee più scure rappresentano gli spettri sperimentali, mentre le linee più chiare rappresentano il miglior adattamento. .... 6

Figura 2 - Curve di saturazione della potenza corrispondenti a (a) DHI-melanina, (b) EuPH75, (c) EuPH50, (d) EuPH25 e (e) PEDOT:PSS. .... 7

## Indice delle tabelle

Tabella 1 - Parametri spettrali EPR delle miscele di EuPH. La tabella include il contributo percentuale di DHI-melanina e PEDOT alle miscele, il fattore  $g$  associato a ciascun contributo, l'ampiezza massima in termini di DB e le concentrazioni di radicali. .... 6

## 1 Risultati attesi

Risultati attesi in relazione alle attività sperimentali sullo sviluppo e fabbricazione dei materiali.

I risultati attesi dalle attività del progetto si inquadravano in due ambiti principali:

i) comprensione ed identificazione dei meccanismi per il disaccoppiamento delle conduttività termica ed elettrica (CTE) nelle blend di PEDOT con materiali a guscio aperto (polindoli, melanine);

ii) progettazione, preparazione caratterizzazione di nuovi materiali ibridi PEDOT-"guscio aperto" per la realizzazione di generatori termoelettrici organici conformabili, biocompatibili e a basso impatto.

Le basi di partenza, in relazione al primo punto i), sono gli studi sul disaccoppiamento delle CTE in blend radicaliche (Tomlinson, E. P.; Mukherjee, S.; Boudouris, B. W., Enhancing polymer thermoelectric performance using radical dopants. *Org. Electron.* 2017, 51, 243-248.) che hanno dimostrato aumenti fino a cento volte della conduttività elettrica a fronte di una quasi nulla crescita della conduttività termica. I polimeri indolici, e segnatamente le eumelanine, posseggono non solo in sistema a guscio aperto ma anche una struttura polimerica amorfa che è nota essere un elemento di riduzione delle conduttività termica a seguito dello scattering di fononi.

Il principale output atteso è quindi la definizione di un modello generale per la preparazione di blends PEDOT-polindoli-melanine in grado di descrivere e rappresentare la relazione composizione-proprietà termoelettriche.

In relazione al secondo punto ii) in funzione di quanto osservato al punto i) si era prevista la necessità di protocolli di fabbricazione in grado di fornire accesso alle blend desiderate. A tale riguardo i risultati attesi concernevano i protocolli di fabbricazione basati su 1) preparazione delle blend ex ante oppure in situ; 2) fabbricazione delle architetture desiderate (thin film, microtubi,...) per spin coating, dip coating, drop casting; 3) misurazione dei parametri termoelettrici di rilievo nelle condizioni di esercizio; 4) costruzione e misurazione di dispositivi per generazione di corrente.

I risultati raccolti nel corso del progetto contribuiscono a porre le basi per un nuovo archetipo nella progettazione dispositivi termoelettrici organici sostenibili.

## 2 Risultati ottenuti

Partendo da un precedente studio sulle miscele di eumelanina e PEDOT:PSS, è stato esplorato il possibile contributo dell'eumelanina al miglioramento della potenza termoelettrica di PEDOT:PSS, alla luce del noto carattere radicalico del pigmento di mammifero. La determinazione del coefficiente di Seebeck e della conduttività ha mostrato un contributo efficace della miscelazione di eumelanina alle proprietà termoelettriche del PEDOT. In particolare, questi effetti sono correlati a una marcata modifica delle caratteristiche paramagnetiche sia del PEDOT che dell'eumelanina dopo la miscelazione.

Su queste basi è possibile proporre modello per l'interazione tra i radicali cationici del PEDOT e gli anioni radicali dell'eumelanina, basato sulle proprietà chimiche dei materiali e sul protocollo di fabbricazione delle miscele.

I film sottili di EuPH sono stati fabbricati sulla base di un protocollo allo stato solido già segnalato, che prevede la preparazione di miscele DHI/PEDOT:PSS con diversi rapporti in peso. Per consentire la caratterizzazione diretta, i film sono stati fabbricati su substrati di quarzo e vetro tramite polimerizzazione ossidativa indotta da ammoniaca allo stato solido. Per tutti questi campioni è stata condotta un'indagine EPR utilizzando uno spettrometro a banda X in continua evoluzione.

Come precedentemente riportato per i campioni PEDOT, l'area dello spettro di assorbimento (ovvero il doppio integrale dello spettro derivato sperimentale) aumenta con la potenza delle microonde senza evidenza di saturazione. D'altra parte, lo spettro del campione DHI-melanina mostra un singoletto relativamente stretto a un valore  $g$  leggermente superiore ( $2,0035 \pm 0,0002$ ). Questo spettro è adeguatamente adattato a una forma di linea lorentziana e si ottiene solo un limitato miglioramento dell'adattamento utilizzando una linea di Voight. L'analisi degli spettri è stata eseguita utilizzando il software Bruker X-EPR. Il miglior adattamento degli spettri, mostrato come linee chiare in Figura 1, è stato ottenuto aggiungendo una linea di Dyson ampia dovuta al PEDOT e una linea relativamente stretta dovuta alla melanina. È interessante notare che tutti i tentativi di utilizzare una linea di Lorentz o di Voight per quest'ultimo segnale hanno prodotto un adattamento insoddisfacente allo spettro sperimentale. Un buon adattamento è stato ottenuto solo utilizzando una linea dysoniana anche per il contributo della melanina.

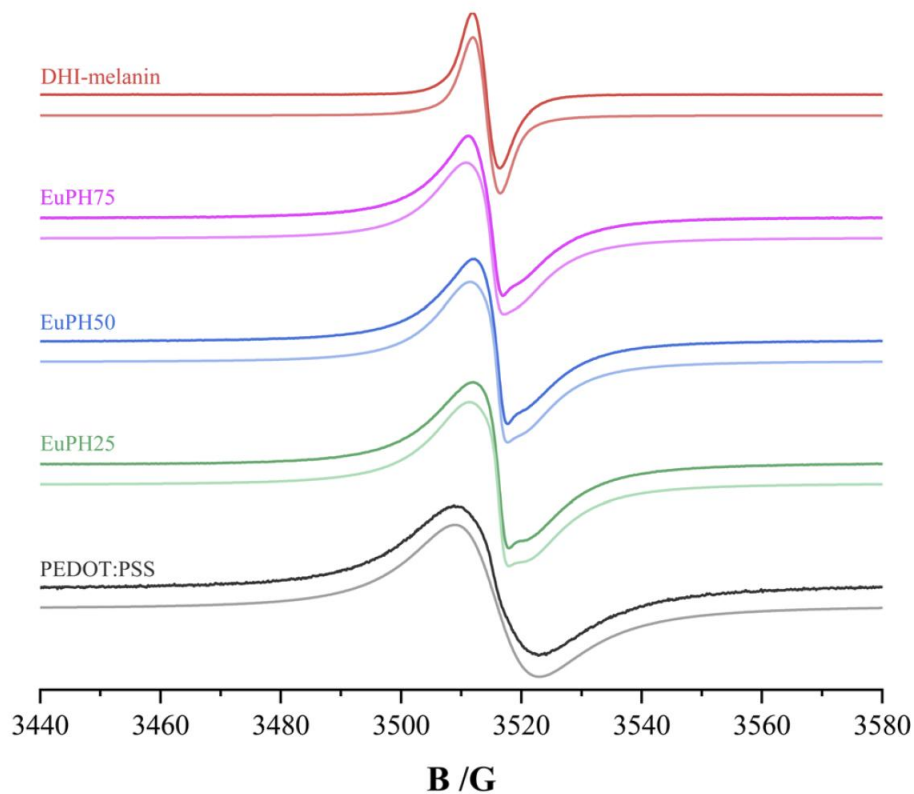


Figura 1 - Spettri EPR di DHI-melanina, EuPH75, EuPH50, EuPH25 e PEDOT:PSS. Le linee più scure rappresentano gli spettri sperimentali, mentre le linee più chiare rappresentano il miglior adattamento.

Questa evidenza suggerisce una forte influenza del PEDOT sulle caratteristiche elettroniche della melanina nelle miscele il cui spettro EPR diventa simile a quello riscontrato per i polimeri conduttori. I dettagli dei due segnali la cui somma fornisce il miglior adattamento sono riportati nella Tabella 1.

Campione	%PEDOT		$g$ -Factor	$\Delta B$ (G)	Concentrazione di radicali $\times 10^{-18}$ (spin per g)
	%DHI-melanina				
DHI-melanin			2.0035	4.5	1.8
EuPH75	88%		2.0023	9.2	6.1
	12%		2.0031	2.9	
EuPH50	89%		2.0023	9.4	17
	11%		2.0026	2.6	
EuPH25	91%		2.0023	10	8.7
	9%		2.0025	2.5	
PEDOT:PSS			2.0023	14	6.9

Tabella 1 - Parametri spettrali EPR delle miscele di EuPH. La tabella include il contributo percentuale di DHI-melanina e PEDOT alle miscele, il fattore  $g$  associato a ciascun contributo, l'ampiezza massima in termini di  $\Delta B$  e le concentrazioni di radicali.

Il rapporto tra l'area (doppio integrale) dei due contributi mostra che un forte aumento del contenuto di DHI nel campione non porta a un aumento analogo del contributo di DHI-melanina

al segnale EPR: un aumento dal 25 al 75% del contenuto di DHI si traduce in un aumento del contributo di melanina dal 9 al 12%. Sebbene la variazione dei contributi dei componenti sia limitata, l'analisi quantitativa delle caratteristiche spettrali mostra tendenze chiare: il segnale PEDOT rimane fissato a un valore  $g$  costante, ma la sua ampiezza, in termini di valore di DB, diminuisce con l'aumento del contenuto di melanina. Allo stesso tempo, all'aumentare del contributo PEDOT, il valore  $g$  di DHI-melanina diminuisce gradualmente e tende ad assumere il valore tipico degli elettroni liberi, mentre anche il valore di DB diminuisce. La Tabella 1 mostra anche le concentrazioni di elettroni spaiati nei sistemi, espresse come numero di radicali per grammo di campione. Questi valori, ottenuti per doppia integrazione del segnale derivato sperimentale in presenza di uno standard sono solitamente soggetti a un'ampia incertezza. A rendere la situazione ancora più complessa, questo parametro dipende fortemente dall'idratazione del campione, come discusso in dettaglio per i segnali della melanina. Per aumentare l'affidabilità dei valori sperimentali, per tutti i sistemi studiati, abbiamo ripetuto la determinazione su tre campioni preparati indipendentemente e verificato se il contenuto d'acqua nei campioni rientrasse in un ristretto intervallo di variabilità per tutti i sistemi (vedi la sezione Sperimentale). Grazie a tutte queste precauzioni, stimiamo che l'incertezza dei valori indicati non superi il 30%. I valori riportati nella Tabella 1 mostrano che le concentrazioni di radicali nelle miscele sono superiori a quelle riscontrate per il singolo componente, indicando così un effetto sinergico tra PEDOT e DHI-melanina nella stabilizzazione dei radicali. Infine, nelle curve di saturazione in potenza (Figura 2) ottenute tracciando l'area normalizzata dello spettro di assorbimento in funzione della radice quadrata della potenza delle microonde, il contributo di PEDOT predomina e le curve mostrano un andamento monotono crescente, completamente diverso da quello della eumelanina.

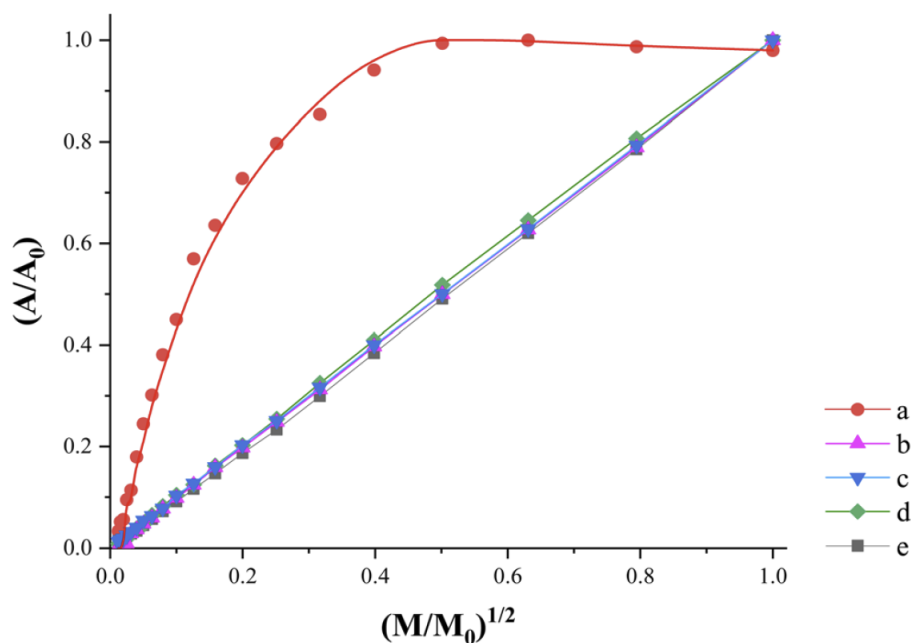


Figura 2 - Curve di saturazione della potenza corrispondenti a (a) DHI-melanina, (b) EuPH75, (c) EuPH50, (d) EuPH25 e (e) PEDOT:PSS.

Al fine di indagare il possibile sfruttamento dell'eumelanina per il miglioramento della potenza termica delle miscele PEDOT:PSS e il possibile legame tra il contenuto di radicali eumelanina e le proprietà elettriche degli EuPH, abbiamo cercato correlazioni tra i dati elettrici e quelli EPR

delle miscele con diversi contenuti relativi di eumelanina, partendo dall'analisi della sola eumelanina e PEDOT:PSS.

Il profilo EPR di PEDOT:PSS è riportato in diversi studi ed è caratterizzato da un elevato valore di distanza picco-picco (DB) dovuto alla delocalizzazione radicale. Nelle EuPH, dopo l'introduzione di eumelanina, la larghezza delle linee EPR è influenzata dall'interazione magnetica tra i centri paramagnetici nel campione, con conseguente restringimento del segnale, (Figura 1) probabilmente attribuito alle maggiori interazioni che riducono la delocalizzazione radicale.

Si può sostenere che l'appaiamento ionico tra le cariche positive di PEDOT e le cariche negative dei fenossi semichinoni all'interno dello scheletro eumelaninico possa ostacolare la delocalizzazione dei radicali, poiché radicali e ioni nei polimeri sono legati nel sistema p-greco. In particolare, il restringimento del segnale si associa all'aumento della concentrazione dei radicali (Tabella 1), un risultato che supporta ulteriormente il modello dell'appaiamento PEDOT  $n^+$ - eumelanina. Infatti, l'equilibrio (fenolo + chinone)/semichinone nell'eumelanina è sensibile al pH poiché l'acidità della forma fenossilica aumenta rispetto a quella della forma fenolica.

Poiché il protocollo di preparazione dell'EuPH prevede l'esposizione a vapori di ammoniaca, il conseguente aumento del pH del film sottile sposta l'equilibrio redox dell'indolo-semichinone verso la comproporzione, che a sua volta porta a un aumento della concentrazione di radicali nella forma anionica deprotonata del semichinone. I radicali nel PEDOT vengono prodotti dopo il drogaggio ossidativo del polimero, necessario per raggiungere elevati livelli di conduttività, e si ritiene che siano associati alla formazione di polaroni la cui carica è stabilizzata in una certa misura dai gruppi anionici del PSS.

Questo quadro è parzialmente modificato dall'introduzione di eumelanina, che si forma in situ dopo la polimerizzazione di piccole unità di DHL disperse nella miscela PEDOT:PSS e, secondo i dati a raggi X di studi precedenti, si intercala tra PEDOT e PSS. Questa intima miscelazione è supportata anche dall'assenza di variazioni rilevanti nelle immagini di fase dell'AFM, il che consente di presumere l'omogeneità delle proprietà di bulk del film, supportando così la possibilità di misurazioni/caratterizzazioni macroscopiche dei film. Tale prossimità può essere invocata in un possibile modello per l'aumento della concentrazione di radicali indotto dalla miscelazione. In effetti, le cariche positive dei polaroni possono appaiarsi con la base coniugata anionica delle porzioni radicaliche semichinoniche nei polimeri di eumelanina e, a loro volta, favorire la comproporzione redox delle unità catecolo-chinoniche. Questa dinamica è simile alla comproporzione chinone-indolo indotta dal pH, ma non è dovuta (o non solo) all'effetto della natura basica dell'ammoniaca, bensì anche alla forza motrice fornita dall'accoppiamento di carica.

Ci si aspetta che entrambi questi effetti operino nelle EuPH come conseguenza della natura chimica dei componenti e del protocollo di fabbricazione e possano fornire un modello solido per giustificare le proprietà misurate. Infatti, se tracciamo un grafico della concentrazione dei radicali rispetto al rapporto Seebeck/conducibilità, possiamo osservare alcune somiglianze negli andamenti, suggerendo una possibile interazione tra polaroni PEDOT e anioni indolo-semichinonici.

In sintesi, le proprietà chimiche delle frazioni semichinoniche all'interno dello scheletro eumelaninico hanno permesso di ampliare le applicazioni in letteratura delle specie radicaliche per l'aumento della potenza termoelettrica dei polimeri conduttori. La dipendenza dal pH dell'equilibrio redox del semichinone, combinata con l'acidità del polimero, ha portato a

un aumento sinergico della concentrazione di radicali nelle miscele di EuPH, un parametro che sembra correlare con il coefficiente di Seebeck e con il miglioramento della termopotenza del PEDOT. Sulla base della conoscenza della chimica dei materiali e delle indagini EPR sulle miscele, è stato proposto un modello che invoca l'interazione tra i cationi radicalici del PEDOT e gli anioni radicalici dell'eumelanina come sinergismo sottostante osservato. Sebbene siano necessarie indagini più sistematiche prima di poter definire un modello quantitativo, questo studio ha rivelato come l'eumelanina possa svolgere un ruolo nella modulazione del coefficiente di Seebeck rispetto alla conduttività nei materiali conduttivi a base di PEDOT.

### 3 Prodotti attesi

I principali materiali o "prodotti" ottenuti e studiati in questo studio sono miscele di eumelanina e PEDOT:PSS, specificamente denominate miscele EuPH.

Queste miscele sono state create integrando pigmenti di eumelanina in un prodotto commerciale PEDOT:PSS (PH 1000).

I pigmenti di eumelanina sono stati formati mediante polimerizzazione ossidativa del 5,6-diidrossindolo (DHI). L'integrazione ha comportato la dissoluzione di quantità appropriate di DHI nella preparazione PH1000, la deposizione della miscela e la successiva polimerizzazione ossidativa dei precursori indolici in uno strato di film sottile solido.

Per l'indagine specifica descritta nelle fonti, sono stati realizzati film sottili di EuPH con diversi rapporti in peso DHI/PEDOT.

Le miscele studiate sono state designate come:

- EuPH25: miscele con un rapporto DHI/PEDOT del 25%.
- EuPH50: Miscele con un rapporto DHI/PEDOT del 50%.
- EuPH75: Miscele con un rapporto DHI/PEDOT del 75%.

Il processo di fabbricazione ha previsto la preparazione di soluzioni madri DHI/(PEDOT:PSS) con rapporti di 0,25/0,75, 0,5/0,5 e 0,75/0,25 p/p. Queste miscele sono state utilizzate per realizzare film sottili tramite drop casting o spin coating. I film sono stati quindi sottoposti a polimerizzazione allo stato solido indotta da ammoniaca (AISSP) per ottenere i film sottili finali di EuPH. Oltre alle miscele, sono stati preparati anche film di sola DHI-eumelanina e sola PEDOT:PSS (bianchi).

## 4 Prodotti sviluppati

Sono stati ottenuti tutti i prodotti attesi, inoltre è stato sviluppato un modello per la interazione radicalica di eumelanina e PEDOT:PSS.

In particolare, il modello descrive l'interazione tra i componenti delle miscele eumelanina-PEDOT:PSS, basandosi sulle caratteristiche chimiche dei loro radicali.

Gli elementi chiave del modello proposto sono:

1. Interazione tra cationi radicalici PEDOT e anioni radicalici eumelanina: il modello prevede un'interazione tra i cationi radicalici PEDOT (polaroni) e gli anioni radicalici eumelanina, identificati come la base coniugata anionica delle frazioni radicaliche semichinoniche all'interno dello scheletro eumelaninico.

2. Appaiamento ionico/di carica: questa interazione è descritta come appaiamento ionico o appaiamento di carica. Si propone che le cariche positive sui polaroni PEDOT si appaiano con le cariche negative sugli anioni semichinonici deprotonati nell'eumelanina. In sostanza, il modello proposto si basa sull'idea che le cariche positive sui polaroni PEDOT formino coppie ioniche con la specie semichinonica anionica radicalica all'interno della struttura dell'eumelanina, e questo specifico meccanismo di interazione aumenta la popolazione complessiva di radicali nella miscela in modo sinergico, influenzando le proprietà elettriche e paramagnetiche del materiale.

3. Aumento sinergico della concentrazione di radicali: la interazione di appaiamento di carica di cui sopra fornisce una forza motrice che favorisce la comproporzione redox delle unità di catecolo e chinone nell'eumelanina. Questo processo, combinato con la variazione di pH indotta dal protocollo di trattamento con ammoniaca, porta a un aumento sinergico della concentrazione totale di radicali nelle miscele di EuPH rispetto ai singoli componenti (solo PEDOT:PSS o sola eumelanina). L'aumento osservato nella concentrazione di radicali nelle miscele supporta questo modello.

4. Influenza sulle caratteristiche elettroniche e sui segnali EPR: il modello suggerisce che questa intima interazione influenzi le caratteristiche elettroniche della melanina nelle miscele, rendendo il suo spettro EPR simile a quello dei polimeri conduttori. Si sostiene inoltre che l'interazione magnetica tra i centri paramagnetici dovuta all'accoppiamento ionico porti a un restringimento del segnale osservato negli spettri EPR delle miscele rispetto al solo PEDOT:PSS.

5. Ruolo dell'eumelanina come drogante radicalico: lo studio identifica un possibile ruolo dei pigmenti di eumelanina come droganti radicalici di PEDOT:PSS per applicazioni termoelettriche, legato a questa interazione e al conseguente aumento della concentrazione di radicali.

## 5 Analisi degli scostamenti su attività e risultati

Non si registrano significativi scostamenti tecnico-economici rispetto alla previsione.

La gran parte delle risorse sono state necessarie per il tempo uomo di personale qualificato (studio concettuale e realizzazione sperimentale) e in parte in consumabili di laboratorio (reattivi, piccola vetreria e dispositivi di misura, supporti informatici per le misure strumentali).

Minime compensazioni sono state effettuate tra le spese per i materiali consumabili e le ore uomo.

## 6 Sintesi delle attività svolte

Le attività sono state incentrate sulla la miscelazione del pigmento naturale semi conduttore eumelanina, con il polimero conduttore PEDOT:PSS al fine di valutare come la integrazione influenzi le proprietà termoelettriche del materiale risultante, concentrandosi in particolare sul miglioramento della figura di merito termoelettrica. I dati hanno mostrato che l'incorporazione di eumelanina contribuisce efficacemente alle performance termoelettriche di PEDOT influenzando sia il coefficiente di Seebeck che la conduttività elettrica. Attraverso l'analisi di risonanza paramagnetica elettronica (EPR), lo studio ha identificato un aumento sinergico della concentrazione di radicali all'interno delle miscele rispetto ai singoli componenti. Un modello proposto suggerisce che questa sinergia derivi dall'interazione tra i cationi radicalici di PEDOT e gli anioni radicalici di eumelanina, offrendo una possibile spiegazione per i miglioramenti osservati e aprendo le porte all'utilizzo di materiali naturali e biocompatibili nell'elettronica organica per la conversione dell'energia.

## 7 Dettaglio delle attività svolte

Le attività sono state focalizzate sulla interazione sinergica tra il pigmento eumelanina e il polimero conduttore PEDOT:PSS, concentrandosi sull'impatto sulle proprietà termoelettriche. Lo studio dimostra che la integrazione della eumelanina con PEDOT:PSS porta a un effettivo miglioramento delle proprietà termoelettriche, correlato a una significativa modifica delle caratteristiche paramagnetiche (concentrazione e caratteristiche dei radicali) di entrambi i materiali dopo la miscelazione. Un modello chiave proposto riguarda l'interazione dei radicali cationici PEDOT e degli anioni radicali eumelanina.

Natura radicalica intrinseca dell'eumelanina: i polimeri di eumelanina presentano una popolazione stabile di radicali rilevati mediante spettroscopia EPR, la cui persistenza è coerente con la stabilizzazione degli elettroni spaiati tramite delocalizzazione multicentrica all'interno dello scheletro poliindolico. A questi elementi si sommano le proprietà semiconduttive e la biocompatibilità dell'eumelanina la rendono interessante per l'elettronica organica e la bioelettronica; la risposta semiconduttiva mista ionica/elettronica al trasporto di carica.

Partendo da studi precedenti in cui la combinazione di eumelanina e PEDOT:PSS è stato indagata al fine di conferire ai film sottili di PEDOT:PSS adesività, anche su supporti inorganici, e una stabilità ai solventi polari e all'acqua, in questo progetto si è sistematicamente investigato il contributo dell'eumelanina alle proprietà termoelettriche: la miscelazione di eumelanina migliora le proprietà termoelettriche di PEDOT:PSS è stato quindi oggetto principale di studio.

Dal punto di vista dell'investimento gran parte è consistito in tempo uomo di personale qualificato (studio concettuale e realizzazione sperimentale) e in parte in consumabili di laboratorio (reattivi, piccola vetreria e dispositivi di misura, supporti informatici per le misure strumentali).

Per quanto attiene alle risorse spese che tuttavia non hanno portato all'ottenimento dei risultati previsti, queste sono largamente legate a tentativi di miscelazione dei materiali tal quali, ovvero partendo dalla melanina e da sospensioni di di PEDOT:PSS (PH1000 della Clevios). Sebbene, soprattutto ai fini della adesività e della stabilità in solventi polari, la integrazione della eumelanina era stata ottimizzata a partire dai precursori indolici del pigmento, in questo studio la focalizzazione sulle proprietà termo elettrice suggeriva di poter lavorare con la melanina tal quale - anche ispirandosi a processi di solubilizzazione pubblicati in passato (Device-Quality Electrically Conducting Melanin Thin Films† Jacques P. Bothma, Johannes de Boor, Ujjwal Divakar, Paul E. Schwenn, Paul Meredith 2008 <https://doi.org/10.1002/adma.200703141>).

Su questa base una serie di attività preliminari hanno previsto la ottimizzazione della solubilizzazione in mezzi acquosi della melanina da DHI (Melanins and melanogenesis: methods, standards, protocols Marco d'Ischia 1, Kazumasa Wakamatsu, Alessandra Napolitano, Stefania Briganti, José-Carlos Garcia-Borrón, Daniela Kovacs, Paul Meredith, Alessandro Pezzella, Mauro Picardo, Tadeusz Sarna, John D Simon, Shosuke Ito : 23710556 DOI: 10.1111/pcmr.12121).

Tuttavia, sebbene dopo una serie di modifiche a protocolli di letteratura (in particolare lavorando in solvente misto acqua/metanolo 4/1 e NaOH 0.1 mM) si sia riusciti ad ottenere dei film di blend PEDOT:PSS-eumelanina di qualità adeguata per le misure elettriche, i dati raccolti hanno mostrato una lieve perdita di conducibilità (attesa) ed una importate variabilità delle

risposte in funzione delle geometrie e dei contatti rendendo di fatto irrilevanti le misure termoelettriche. Il coefficiente di seebeck è stato in ogni caso determinato anche per queste blend mostrando valori lievemente peggiori rispetto al solo PEDOT:PSS usato come bianco, ma soprattutto estremamente variabili.

Il lavoro è quindi proseguito con lo sviluppo e la ottimizzazione di un protocollo in fase omogenea, in cui la eumelanina è introdotta indirettamente miscelando i precursori con il PEDOT:PSS.

In particolare la preparazione del film (anche per le misurazioni EPR) è stata realizzata mediante spin coating della corrispondente soluzione madre contenente DHI e PEDOT:PSS. Le soluzioni madri DHI/(PEDOT:PSS), nei rapporti 0,25/0,75, 0,5/0,5 e 0,75/0,25 p/p, sono state ottenute miscelando due soluzioni: (a) DHI in alcol isopropilico e/o DMSO (8 mg mL<sup>-1</sup>) e (b) PEDOT:PSS in acqua (un prodotto commerciale Clevios PH 1000 con un contenuto in peso di polimeri dell'1-1,3%, con un rapporto PEDOT:PSS di 1:2,5).

Per migliorare la conduttività del PEDOT:PSS incontaminato, è stato aggiunto il 5% di DMSO a PH 1000.<sup>38</sup> Prima dell'uso, le soluzioni sono state agitate in atmosfera priva di ossigeno, filtrate attraverso una membrana Whatman da 0,45 mm e spin-coating su substrati di quarzo utilizzando un Laurell WS-650MZ-23NPP/LITE.

Dopo l'essiccazione e annealing (80°C per 100°C su piastra calda in aria), gli spessori del film risultanti, misurati con un profilatore di superficie KLA Tencor P-10, erano compresi tra 100 e 150 nm.

Una volta preparati, gli strati sono stati sottoposti al protocollo di polimerizzazione allo stato solido indotta da ammoniaca (AISSP) per ottenere il film sottile di EuPH desiderato, esponendo i film di DHIPEDOT: PSS per 1 ora ad ammoniaca gassosa equilibrata in aria, ricavata da una soluzione di ammoniaca (28% in acqua) all'interno di una camera sigillata a 1 atm di pressione e a temperatura controllata (25-40 °C). I film di solo PEDOT:PSS sono stati sottoposti allo stesso trattamento come controllo. Le misurazioni EPR in CW sono state condotte utilizzando uno spettrometro Bruker Elexys E-500 a banda X dotato di una sonda ad alta sensibilità. Poiché è noto che l'umidità influenza i segnali, i film sono stati raschiati dai substrati, macinati manualmente fino a ridurli in polvere e mantenuti in equilibrio per almeno 1 ora in un laboratorio con temperatura controllata (25°C) e umidità relativa (70°C). Questa procedura ha prodotto campioni con un contenuto d'acqua approssimativamente uguale, non superiore al 10%.

I campioni sono stati quindi inseriti in capillari di vetro sigillati a fiamma, inseriti in un tubo di quarzo standard da 4 mm. Le misurazioni sono state eseguite a temperatura ambiente con specifiche impostazioni strumentali: una larghezza di scansione di 140 G, una risoluzione di 1024 punti, un'ampiezza di modulazione di 1,0 G, un tempo di conversione di 20,5 ms e una costante di tempo di 10,24 ms. L'ampiezza di modulazione del campo è stata verificata in via preliminare per evitare sovrarmodulazione del segnale. La potenza delle microonde è stata ottimizzata per evitare la saturazione della curva di assorbimento di risonanza.

Negli esperimenti di saturazione della potenza, la potenza delle microonde è stata gradualmente aumentata da 0,001 a 127 mW. La larghezza della linea di segnale, nota come DB, è stata calcolata come la distanza picco-picco del segnale della derivata prima, mentre i parametri del fattore g e della concentrazione di spin sono stati determinati utilizzando uno standard interno, MgO drogato con Mn<sup>2+</sup>, una quantità ponderata del quale, sigillata in un capillare, è stata introdotta nel tubo di quarzo accanto al capillare contenente il campione.

Ripetendo le misurazioni per ciascun sistema considerato su tre campioni preparati indipendentemente, sono state stimate incertezze del 30% per la concentrazione dei radicali e di  $3 \times 10^{-4}$  per il valore del fattore  $g$ .

I film sottili di EuPH sono stati quindi fabbricati sulla base di miscele DHI/PEDOT:PSS con diversi rapporti in peso e introducendo l'uso di DMSO anziché alcol isopropilico per veicolare il DHI in PH1000. Questa scelta è stata fatta per semplificare la procedura laddove l'effetto drogante del DMSO non era rilevante. Le miscele sono state utilizzate per fabbricare film sottili per la caratterizzazione chimica, fisica ed elettrica. Sono stati utilizzati il drop casting e lo spin coating per ottenere i film desiderati con spessori nell'intervallo di 200–500 nm. Per consentire la caratterizzazione diretta, i film sono stati fabbricati su substrati di quarzo e vetro tramite polimerizzazione ossidativa indotta da ammoniaca allo stato solido.

Le miscele con rapporti DHI/PEDOT del 25, 50 e 75%, designate rispettivamente come EuPH25, EuPH50 ed EuPH75, sono state studiate anche per confronto rispetto a film di sola DHI-eumelanina e PEDOT:PSS (bianchi).

La caratterizzazione preliminare si è basata su analisi UV-vis e di superficie per confermare la conversione di DHI in eumelanina e per fornire informazioni sulla superficie di contatto per le misurazioni elettriche.

L'analisi superficiale dei film sottili è stata effettuata mediante AFM per i campioni destinati alle misurazioni elettriche. I film sono stati preparati mediante drop casting e ispezionati in modalità di imaging tapping per ottenere immagini sia topografiche che di fase.

I film con un basso contenuto di eumelanina mostrano una diminuzione della rugosità superficiale rispetto al solo film PEDOT:PSS o al solo film di eumelanina. Non si sono osservate variazioni significative di rugosità con la variazione del contenuto di eumelanina nelle miscele. Per le misurazioni delle proprietà termoelettriche, è stato utilizzato un sistema di analisi a film sottile Linseis per la determinazione sia della conducibilità elettrica  $\sigma$  che del coefficiente di Seebeck  $S$ . Dalle misurazioni di queste grandezze, è stata calcolata anche la potenza termoelettrica  $S^2\sigma$  per stimare l'efficienza della conversione termoelettrica.

I film sottili di grezzi e miscele sono stati montati su un supporto dotato di elettrodi e un sensore di temperatura.

Come prevedibile la conducibilità delle miscele è diminuita con il contenuto di mentre i valori dei grezzi erano rispettivamente di 750 e  $4,5 \times 10^{-5}$  Siemens per centimetro per il solo PEDOT:PSS e DHI-melanina rispettivamente. Allo stesso tempo, il coefficiente di Seebeck ha mostrato un aumento con il contenuto di eumelanina nelle miscele contenenti PEDOT:PSS, sebbene il profilo di crescita non seguisse il contenuto di eumelanina, ma raggiungesse asintoticamente un valore di  $23 \text{ mV K}^{-1}$  in EuPH75.

Per valutare il miglioramento della risposta termoelettrica delle miscele, il fattore di potenza (PF) è stato riportato in funzione del contenuto di eumelanina, mostrando un valore ottimale per EuPH25, e quando il PF è normalizzato al contenuto di PEDOT, anche EuPH50 ha mostrato un valore superiore a quello del solo PEDOT:PSS.

Per indagare se e in che misura le proprietà discusse sopra siano correlate con la configurazione e la delocalizzazione degli elettroni liberi nelle molecole polimeriche presenti nei campioni, è stata condotta una caratterizzazione EPR sistematica. Uno spettrometro a banda X a onde continue è stato utilizzato per registrare gli spettri dei campioni. Lo spettro del campione PEDOT:PSS trattato con vapori di ammoniaca mostra un singoletto ampio e leggermente asimmetrico, risultante dalla configurazione chinoide dei legami  $p$  coniugati, a un

valore  $g$  di  $2,0023 \pm 0,0002$ , corrispondente a quello degli elettroni. L'elevato valore della distanza picco-picco (DB) indica una distribuzione statistica dei radicali e la loro ampia delocalizzazione lungo il sistema aromatico coniugato. L'analisi della forma del profilo di questo segnale rivela una discreta concordanza con un profilo lorentziano, correlato all'elevata mobilità degli elettroni. Di fatto, un migliore adattamento dello spettro si ottiene utilizzando una forma di linea dysoniana, tipica dei campioni conduttori.

## 8 Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte

Nessuna consulenza.

## 9 Pubblicazioni scientifiche

### **a. Eumelanin-based radical dopants as a tool for thermoelectric performance enhancement of PEDOT:PSS**

Pezzella, A. (Speaker)<sup>1</sup>; Esposito, R.<sup>1</sup>; Ferraiuolo, R.<sup>1</sup>; Maglione, M.G.<sup>2</sup>; Tassini, P.<sup>2</sup>; Vitiello, G.<sup>1</sup>; d'Errico, G.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>University of Naples Federico II

<sup>2</sup>ENEA, Portici (Italy)

FEMS EUROMAT 2023 - EUROMAT2023.com - 03 - 07 September 2023 Frankfurt am Main (Germany)

### **b. A synergistic radical concentration increase in eumelanin-PEDOT:PSS blends: mammalian pigment-based doping for thermopower improvement**

Raffaella Ferraiuolo a, Carlo Carandente Coscia† bc, Maria Grazia Maglione de, Paolo Tassini ORCID de, Rodolfo Esposito bc, Giuseppe Vitiello cf, Gerardino D'Errico bc and Alessandro Pezzella \*aegh

a Department of Physics "Ettore Pancini", University of Naples Federico II, via Cinthia 21, I-80126, Naples, Italy. e-mail: alessandro.pezzella@unina.it

d Laboratory of Nanomaterials and Devices (SSPT-PROMAS-NANO) ENEA - C. R. Portici, p.le E. Fermi 1, Loc. Granatello, I-80055, Portici (NA), Italy

DOI: 10.1039/D4MA00339J (Paper) Mater. Adv., 2024, 5, 6967-6973

## 10 Eventi di disseminazione

Nessun evento di disseminazione.