

# Ricerca di Sistema elettrico



Fabbricazione e caratterizzazione di dispositivi di recupero di energia termoelettrici e termoelettrogalvanici (LA3.4)

A. Reale, T.M. Brown, S. Muhammad



FABBRICAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DI DISPOSITIVI DI RECUPERO DI ENERGIA TERMOELETTRICI E TERMOELETTROROGALVANICI (LA3.4)

A. Reale, T.M. Brown, S. Muhammad – Dipartimento di Ingegneria Elettronica, Università degli Studi di Roma “Tor Vergata”

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: *Edifici ad alta efficienza per la transizione energetica*

Linea di attività: 3.4

Responsabile del Progetto: Giovanni Puglisi, ENEA

Responsabile del Work Package: Paolo Sdringola, ENEA

Responsabile Linea di Attività: Università degli Studi di Roma “Tor Vergata” – Dipartimento di Ingegneria Elettronica (UNIRM2\_DIE\_2)

Mese inizio previsto: 13

Mese inizio effettivo: 13

Mese fine previsto: 36

Mese fine effettivo: 36

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all’interno dell’Accordo di Collaborazione “*Fabbricazione e caratterizzazione di dispositivi di recupero di energia termoelettrici e termoelettrogalvanici*”.

Responsabile scientifico ENEA: Luca La Notte

Responsabile scientifico Co-beneficiario: Andrea Reale

## Indice

1	Risultati attesi .....	5
2	Risultati ottenuti.....	6
3	Prodotti attesi .....	9
4	Prodotti sviluppati .....	10
5	Analisi degli scostamenti su attività e risultati.....	12
6	Sintesi delle attività svolte .....	13
7	Dettaglio delle attività svolte.....	14
7.1	Task 1: TEG basati su sistemi compositi organici - Ruolo dei materiali droganti nei polimeri organici utilizzando GNPs come filler conduttivo .....	14
7.2	Task 1: TEG basati su sistemi compositi organici - Caratterizzazione delle proprietà termoelettriche dei polimeri intrinsecamente conduttivi sviluppati da UNITO_CHIMICA.....	19
7.3	Task 2: TEGG basati su sistemi elettrochimici - Proprietà termoelettriche degli elettroliti basati su coppie redox .....	19
7.3.1	Prestazioni termoelettriche di celle TEGG con elettrolita a base Cobalto.....	19
7.3.2	DES come Solventi nei Dispositivi TEGG.....	21
7.4	Task 3: Prototipi di moduli TEG e TEGG .....	22
7.4.1	Modulo TEG basato su semiconduttore organico .....	22
7.4.2	Modulo TEG 3D basato su poly[Kx(Niett)] .....	23
7.4.3	Modulo TEG 3D basato su GNP:P3HT .....	23
7.4.4	Modulo TEGG basato su celle elettrochimiche.....	24
8	Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte.....	26
9	Pubblicazioni scientifiche.....	27
10	Eventi di disseminazione .....	28

## Indice delle figure

Figura 1: Densità di potenza generata in dispositivo TEG 3D (pellet) basato su composito polimero/filler conduttivo (GNP:P3HT) .....	7
Figura 2: Densità di potenza generata in dispositivo TEG planare basato su polimeri semiconduttori intrinsecamente conduttivi p-type (Poly[Kx(Cu(I)ett)]) ed n-type (Poly[Kx(Niett)]).....	7
Figura 3: Densità di potenza generata in dispositivo TEGG basato sulla coppia redox Co(II)/Co(III).....	8
Figura 4: Prototipo di dispositivi TEG planare. Sono visibili le celle Peltier utilizzate per imporre il gradiente termico e i contatti ohmici sul campione .....	10
Figura 5: Dispositivo TEG 3D basato su Poly[Kx(Niett)] .....	11
Figura 6: Modulo TEG 3D (pellet) basati su architettura unileg con polimeri semiconduttori intrinsecamente conduttivi n-type (Poly[Kx(Niett)]).....	11
Figura 7: Dispositivo TEGG basato su coppia redox Co(II)/Co(III).....	11
Figura 8: Schema della procedura sperimentale .....	14
Figura 9: Grafici IV (a, c, e) e PV (b, d, f) per tutti i casi di G-doped P3HT .....	15
Figura 10: Seebeck, conducibilità e fattore di potenza di tutti i casi a 20°C.....	16
Figura 11: Immagini SEM per tutti i casi di GNP:P3HT: (a, b, c) campioni GNP:P3HT drogato 2:1, 1:1 e 1:2, (d, e, f) campioni GNP:P3HT 2:1, 1:1 e 1:2. ....	16
Figura 12: Grafici IV (a, c, e) e PV (b, d, f) del composito GNP:P3HT drogato 1:2 (caso ottimale) con infiltrazione al 10%, 20% e 30% di TiO <sub>2</sub> .....	17
Figura 13: Seebeck, conducibilità elettrica e fattore di potenza di tutti i casi: (a, c ed e) 10% TiO <sub>2</sub> , 20% TiO <sub>2</sub> e 30% TiO <sub>2</sub> rispettivamente; (b) confronto del Seebeck; (d) conducibilità elettrica; (f) fattore di potenza di tutti i casi.....	18
Figura 14: Immagini SEM di diversi casi con 10%, 20% e 30% di TiO <sub>2</sub> rispettivamente .....	18
Figura 15: Dispositivi TEGG con elettrolita inserito mediante riempimento sottovuoto, al variare della distanza tra gli elettrodi. ....	19
Figura 16: Seebeck di tutti i casi a T=35°C. I materiali includono PEDOT:PSS (PH1000) in 10% DMSO depositato tramite spin coating (nero), depositato tramite spray su vetro (rosso), P depositato tramite spray su vetro su PET (blu) e PEDOT:ClO <sub>4</sub> depositato tramite elettrodeposizione (rosa). ....	20
Figura 17: Misure Seebeck di tutte le celle su vetro/ITO mantenendo la (i) concentrazione fissa per (ii) spessore fisso. Gli spessori indicati come 1L, 2L, 4L e VHB corrispondono a 100, 200, 400 e 600 μm.....	20
Figura 18: Prestazioni del caso migliore: (a) Curve corrente-tensione al variare di ΔT; (b) Curve potenza-tensione al variare di ΔT; (c) Parametri termoelettrici in funzione della temperatura: coefficiente Seebeck (S), conducibilità elettrica (σ), Power Factor (PF). L'inset mostra l'andamento della potenza massima al variare di ΔT. ....	21

Figura 19: Seebeck, IV e voltammetria ciclica di contro-elettrodi Pt trattati con UV e alta temperatura a 480°C.....	22
Figura 20: Schema generalizzato di moduli TE 3D. Design del modulo di tipo W per il layout p-n (gamba piana o pellet)(in alto); design del modulo di tipo Z per il layout uni-leg (in basso).....	22
Figura 21: Misure TE del pellet GNP:P3HT 1:2 .....	24
Figura 22: Ottimizzazione del modulo da singola cella a 3 celle.....	25
Figura 23: TEGG da scala di laboratorio a mini-modulo a modulo su larga scala .....	25

## 1 Risultati attesi

Ai sensi del capitolato vigente, i risultati attesi riguardano i seguenti dispositivi atti al recupero di calore in presenza di salti termici compatibili con quelli riscontrabili all'interno degli edifici:

1. Dispositivi TEG basati su composito polimero/filler conduttivo.

- I filler conduttivi considerati sono flakes di grafene di differenti dimensioni (<2mm, <25mm) per investigare il trade off tra network conduttivo e conducibilità termica del composito.
- I polimeri semiconduttori considerati sono quelli forniti da UNITO\_CHIMICA (LA3.5), drogati con differenti tipi di sali di natura organica ed inorganica (almeno uno per tipo), per valutare l'efficacia della dispersione del drogante nelle catene polimeriche.
- Sono anche considerate formulazioni coadiuvanti a base di composti ceramici di  $TiO_2$  per il contenimento della conducibilità termica del composito.

2. Dispositivi TEGG basati su sistema redox.

Come sistema redox, sono considerati i DES forniti da UNITO\_CHIMICA (LA3.5). Il sistema redox è testato in celle simmetriche, con elettrodi in Titanio reso eventualmente elettrochimicamente attivo mediante elettrodeposizione di PEDOT o evaporazione di oro.

L'obiettivo è individuare almeno una composizione per la tipologia 1) sopra menzionata, con le seguenti performances ottimali su film sottile:

- coefficiente di Seebeck maggiore di  $20 \mu V/K$ ,
- conducibilità elettrica maggiore di  $100 S/cm$ ,
- power factor maggiore di  $10 \mu W/mK^2$ .

Per la tipologia 2) l'obiettivo è individuare almeno una composizione, con le seguenti performances ottimali su cella termoelettrogalvanica:

- coefficiente di Seebeck elettrochimico maggiore di  $500 \mu V/K$ ,
- conducibilità elettrica (per concentrazioni 0.1M) maggiore di  $10 mS/cm$ ,
- power factor maggiore di  $10 \mu W/mK^2$ .

Per entrambe le tipologie l'obiettivo è una potenza in uscita maggiore o uguale di  $1 nW/cm^2$  per un salto termico pari a  $10^\circ C$ .

La tipologia di materiali funzionali in grado di soddisfare gli obiettivi dichiarati sarà analizzata come materiale di base per i prototipi di modulo termoelettrico e termoelettrogalvanico, utili per l'eventuale integrazione nel sistema di recupero e l'accumulo di energia e per il monitoraggio degli edifici.

## 2 Risultati ottenuti

Sono stati prodotti i seguenti dispositivi atti al recupero di calore in presenza di salti termici compatibili con quelli riscontrabili all'interno degli edifici:

### 1. Dispositivi TEG basati su composito polimero/filler conduttivo.

- Sono stati prodotti dispositivi basati su filler conduttivi a base di Grafene nanoplatelets (GNP) processati con differenti metodologie (stirring, ball milling) in modo da valutare differenti dispersioni tra polimero e filler conduttivo, per investigare il trade off tra network conduttivo e prestazioni termoelettriche del composito.

*In aggiunta a quanto previsto nel capitolato, si è analizzato l'utilizzo di un diverso tipo di filler conduttivo (nanofili di Argento).*

- Sono stati analizzati diversi tipi di polimeri semiconduttori: P3HT (sia commerciale che sintetizzato da UNITO\_CHIMICA) e metallo polimeri a base di Nickel e Rame forniti da UNITO\_CHIMICA (LA3.5). Nel caso del P3HT sono state studiate due diverse tipologie di drogante (LiTFSI e DBSA), per valutare l'efficacia della dispersione del drogante nelle catene polimeriche e nel composito. Per i metallo-polimeri a base di Nickel e Rame è stato analizzato il loro utilizzo senza l'ausilio di droganti, grazie all'elevata conducibilità elettrica di questi polimeri.
- Sono state studiate formulazioni del composito GNP:P3HT con coadiuvanti a base di composti ceramici di  $TiO_2$  e si è valutato l'effetto del ceramico sia per dispositivi planari che su pellet 3D.

### 2. Dispositivi TEGG basati su sistema redox.

Sono stati realizzati dispositivi TEGG basati sull'utilizzo dei sistemi DES forniti da UNITO\_CHIMICA (LA3.5), utilizzando i DES come solvente per il sistema redox Fe(II)/Fe(III), ed utilizzando substrati di vetro ITO per gli elettrodi. Come riferimento prestazionale sono stati realizzati dispositivi TEGG basato sulla coppia redox Co(II)/Co(III), analizzando il ruolo degli elettrodi (composizione, tecnica di deposizione) e della loro distanza, per analizzare la relazione tra gradiente termico e processi di diffusione delle specie redox all'interno della cella elettrochimica.

Il principale obiettivo relativo alla generazione di potenza è stato ampiamente raggiunto sia per i dispositivi TEG che TEGG: potenza in uscita maggiore o uguale di  $1 \text{ nW/cm}^2$  per un salto termico pari a  $10^\circ\text{C}$ .

Nel caso dei TEG, si è raggiunta una densità di potenza di  $23.4 \text{ nW/cm}^2$  per un salto termico pari a  $10^\circ\text{C}$  per la formulazione basata sul composito GNP:P3HT. La densità di potenza max rilevata per un salto termico pari a  $35^\circ\text{C}$  è pari a  $0.36 \text{ } \mu\text{W/cm}^2$ , come mostrato in Figura 1.

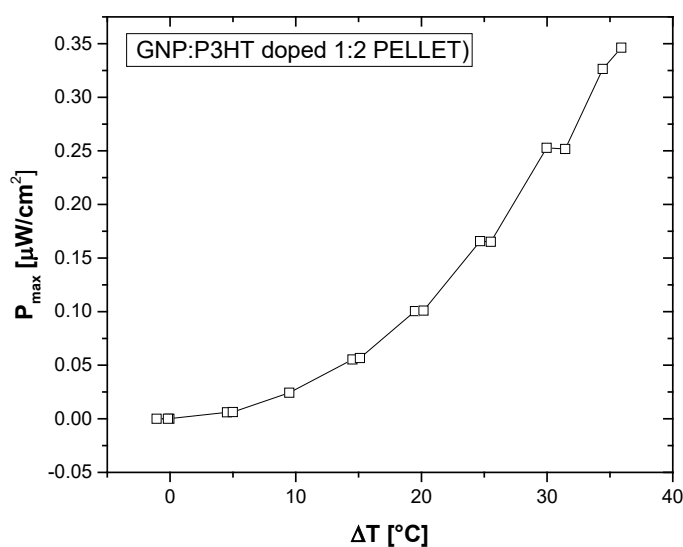


Figura 1: Densità di potenza generata in dispositivo TEG 3D (pellet) basato su composito polimero/filler conduttivo (GNP:P3HT)

Grazie allo sviluppo di materiali svolto da UNITO\_CHIMICA (LA3.5), sono state caratterizzate le prestazioni di dispositivi TEG sia di tipo n che di tipo p con sintesi di Poly[Kx(Niett)] e Poly[Kx(Cu(I)ett)], rispettivamente. Come mostrato in Figura 2, è stata raggiunta una densità di potenza di 662 nW/cm<sup>2</sup> e 207 nW/cm<sup>2</sup> per un salto termico pari a 10°C per la formulazione basata su polimeri intrinsecamente conduttivi p-type (Poly[Kx(Cu(I)ett)]) e n-type (Poly[Kx(Niett)]), con una densità di potenza max rilevata per un salto termico pari a 30°C pari a 13  $\mu\text{W}/\text{cm}^2$  e 11  $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ , rispettivamente.

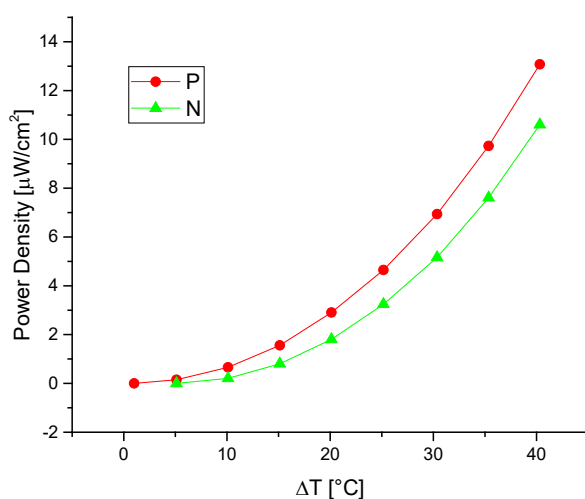


Figura 2: Densità di potenza generata in dispositivo TEG planare basato su polimeri semiconduttori intrinsecamente conduttivi p-type (Poly[Kx(Cu(I)ett)]) ed n-type (Poly[Kx(Niett)])

Nel caso dei TEGG, si è raggiunta una densità di potenza di 30 nW/cm<sup>2</sup> per un salto termico pari a 10°C per la formulazione basata sulla coppia redox Co(II)/Co(III). La densità di potenza max rilevata per un salto termico pari a 25°C è pari a 0.4 μW/cm<sup>2</sup>, come mostrato in Figura 3.

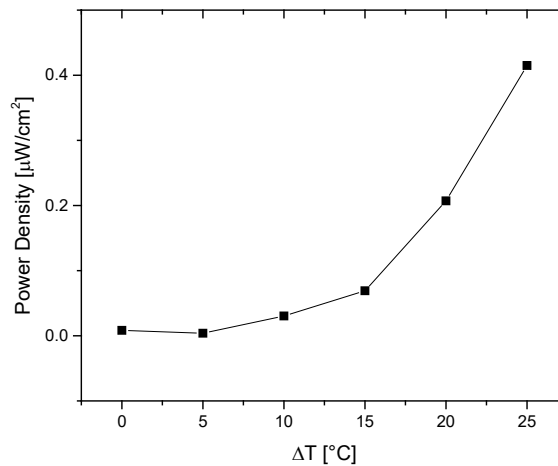


Figura 3: Densità di potenza generata in dispositivo TEGG basato sulla coppia redox Co(II)/Co(III)

Per quanto riguarda la realizzazione di moduli TEG, è stato possibile dimostrare la fattibilità di un modulo TEG basato su architettura p-n, utilizzando in configurazione planare i polimeri p-type (Poly[Kx(Cu(I)ett)]) e n-type (Poly[Kx(Niett)]). Il modulo presenta un corretto funzionamento dimostrato dalla generazione di un coefficiente Seebeck globale pari alla somma algebrica dei coefficienti Seebeck delle singole gambe p-type (realizzata con Poly[Kx(Cu(I)ett)]) ed n-type (realizzata con Poly[Kx(Niett)]).

Per quanto riguarda la realizzazione di moduli TEGG, è stato realizzato un modulo TEGG basato su architettura monotipo, di tipo W, con interconnessione serie di 3 elementi TEGG di larga area. Il coefficiente Seebeck misurato sul modulo presenta valori nel range 1800-2000 μV/K, pari ad una tensione di circuito aperto di circa 8 mV, per un salto termico pari a 5°C con sole 3 celle connesse in serie.

### 3 Prodotti attesi

Lista dei prodotti attesi come da capitolato vigente:

- Rapporto tecnico-scientifico contenente:
  - stato dell'arte delle tecnologie in ambito TE e principi di funzionamento;
  - descrizione delle soluzioni tecniche adottate nella fabbricazione di TEG e TEGG;
  - descrizione delle caratterizzazioni dei dispositivi per l'estrazione dei parametri TE.
- Dispositivo planare con performances ottimali basato su polimero (isolante o semiconduttore)/filler conduttivo.
- Dispositivo con performances ottimali basato su sistema termoelettrogalvanico.
- Prototipi finali di modulo termoelettrico e termoelettrogalvanico con performances ottimali.

## 4 Prodotti sviluppati

Con riferimento alla lista dei prodotti definita in capitolato, è stato redatto un rapporto tecnico scientifico con riferimento a:

- stato dell'arte delle tecnologie in ambito TE e principi di funzionamento;
- descrizione delle soluzioni tecniche adottate nella fabbricazione di TEG e TEGG;
- descrizione delle caratterizzazioni dei dispositivi per l'estrazione dei parametri TE.

Sono stati prodotti dispositivi TEG basati su composito polimero/filler conduttivo o semiconduttori intrinsecamente conduttivi:

- Dispositivi TEG planari basati su composito polimero semiconduttore – Graphene Nano-Platelets (GNP:P3HT, GNP:P3HT:TiO<sub>2</sub>).
- Dispositivi TEG planari basati su polimeri semiconduttori intrinsecamente conduttivi n-type (Poly[Kx(Niett)]) e p-type (Poly[Kx(Cu(I)ett)]).
- Dispositivi TEG 3D (pellet) basati su composito polimero semiconduttore – Graphene Nano-Platelets (GNP:P3HT, GNP:P3HT:TiO<sub>2</sub>), considerando due tipologie di drogante.
- Dispositivi TEG 3D (pellet) basati su polimeri semiconduttori intrinsecamente conduttivi (Poly[Kx(Niett)]).

Sono stati prodotti dispositivi TEGG basati su sistema redox:

- Dispositivi TEGG piccola area basati su coppia redox FeCl<sub>2</sub>/FeCl<sub>3</sub>.
- Dispositivi TEGG piccola area basati su coppia redox Co(II)/Co(III).
- Dispositivi TEGG larga area basati su coppia redox Co(II)/Co(III).

Sono state prodotte le seguenti tipologie di moduli TEG:

- Modulo TEG planare basato su architettura p-n con polimeri semiconduttori intrinsecamente conduttivi n-type (Poly[Kx(Niett)]) e p-type (Poly[Kx(Cu(I)ett)])
- Modulo TEG 3D (pellet) basato su architettura unileg con polimeri semiconduttori intrinsecamente conduttivi n-type (Poly[Kx(Niett)])

Sono state prodotte le seguenti tipologie di moduli TEGG:

- Modulo TEGG basato su coppia redox Co(II)/Co(III).

Qui di seguito sono riportati alcuni dei prototipi dei dispositivi prodotti per le varie tipologie di TEG e TEGG.

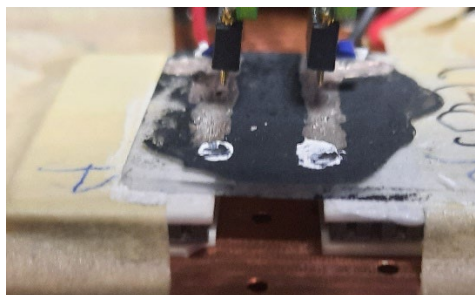


Figura 4: Prototipo di dispositivi TEG planare. Sono visibili le celle Peltier utilizzate per imporre il gradiente termico e i contatti ohmici sul campione

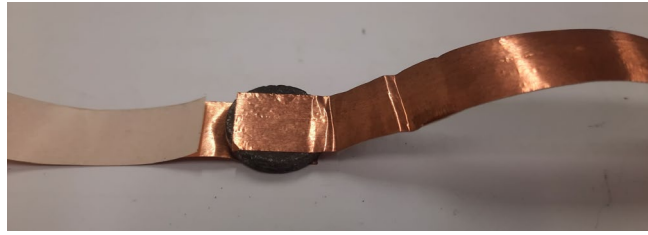


Figura 5: Dispositivo TEG 3D basato su Poly[Kx(Niett)]



Figura 6: Modulo TEG 3D (pellet) basati su architettura unileg con polimeri semiconduttori intrinsecamente conduttivi n-type (Poly[Kx(Niett)])

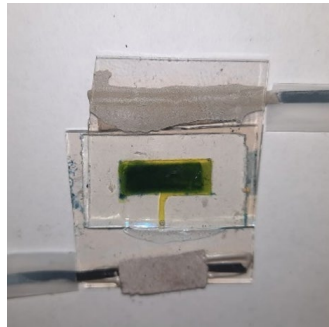


Figura 7: Dispositivo TEGG basato su coppia redox Co(II)/Co(III)

## 5 Analisi degli scostamenti su attività e risultati

L'obiettivo finale di generazione di potenza termoelettrica è raggiunto per entrambe le tipologie TEG e TEGG con un bilanciamento tra i parametri interni dei materiali, che permette di raggiungere un sufficiente livello di generazione, nonostante alcuni singoli parametri dei materiali termoelettrici nei dispositivi realizzati siano inferiori ai valori attesi. Ad esempio, per i materiali a base di semiconduttori organici GNP:P3HT o metallo-polimeri come Poly[Kx(NiETT)] e PolyCu-ETT, non si è raggiunta una conducibilità elettrica superiore a 100 S/cm. Nel caso migliore con il Poly[Kx(Cu(I)ETT)] si è raggiunta una conducibilità elettrica dell'ordine di 1 S/cm. Tuttavia, ciò non ha costituito una limitazione prestazionale per i dispositivi, dato che la capacità di generazione termoelettrica dipende quadraticamente dal coefficiente Seebeck e solo linearmente dalla conducibilità elettrica. Per tutti i sistemi TEG e TEGG considerati, il coefficiente Seebeck ottenuto è di gran lunga superiore all'obiettivo di 20  $\mu\text{V/K}$  per i materiali dei TEG e di 500  $\mu\text{V/K}$  per i materiali dei TEGG. I moduli TEGG sono realizzati con processi scalabili, basati su celle elettrochimiche simmetriche, con processi del tutto simili al processo di fabbricazione industriale di moduli DSSC fotoelettrochimici.

Rispetto alla gestione del piano di rischio, il rischio preventivato "Insufficienti performances del prototipo di modulo termoelettrico ottenuto mediante design unileg con elementi tridimensionali (3D) ottenuti dai materiali testati in forma planare (2D)" risulta risolto positivamente, in quanto per i polimeri semiconduttori provenienti da UNITO\_CHIMICA (LA3.5) è possibile dimostrare performances analoghe del materiale nel passare da film a pellet, come dimostrato dal modulo unileg realizzato con pellet 3D di Poly[Kx(NiETT)].

In riferimento agli aspetti di natura economica, lo scostamento della voce di spesa per personale (A) si lega alla necessità, emersa nel corso delle attività, di integrare lo studio di un diverso filler conduttivo, basato su nanofili di Argento, finalizzato a completare l'analisi su pellet della diversa composizione del composito filler conduttivo / polimero. Lo scostamento nei costi di esercizio (C) deriva da minori necessità di consumabili di laboratorio rispetto a quanto inizialmente preventivato. Tali scostamenti non hanno influenzato il raggiungimento degli obiettivi e dei risultati attesi dalla LA3.5.

## 6 Sintesi delle attività svolte

Per quanto riguarda i TEG, sono stati studiati semiconduttori organici a base polimerica coadiuvati da strategie di incremento della conducibilità elettrica mediante la definizione di compositi con filler conduttivi, anche utilizzando additivi ceramici e polimeri intrinsecamente conduttivi. Nel caso del composito GNP:P3HT sono state studiate formulazioni basate sul tipo di drogante, utilizzando principalmente il sistema drogante LiTFSI/TBP, ed è stato anche coformulato con nanoparticelle di  $\text{TiO}_2$ . Rispetto al dispositivo planare, nel caso del pellet 3D, si osserva un notevole incremento della conducibilità elettrica, ma anche una riduzione del coefficiente Seebeck. I metallo-polimeri Poly[Kx(NiETT)] e PolyCu-ETT sono risultati sufficientemente conduttivi ed hanno permesso di realizzare un modulo integrato p-n. Nel caso dei TEGG, con la formulazione basata sulla coppia redox Co(II)/Co(III) si è raggiunta una densità di potenza di  $30 \text{ nW/cm}^2$  per un salto termico pari a  $10^\circ\text{C}$ .

## 7 Dettaglio delle attività svolte

Il termoelettrico è stato selezionato, insieme al fotovoltaico, come tecnologia atta al recupero di energia da impiegare in una scheda con sensoristica e accumulo per il monitoraggio ambientale negli edifici. Il termoelettrico, infatti, consente la conversione di un gradiente termico direttamente in energia elettrica. L'attività svolta nella LA3.4 mira ad individuare i possibili approcci, materiali e tecniche per la realizzazione di generatori termoelettrici moduli TEG (Task 1) e termoelettrogalvanici TEGG (Task 2) per il recupero di energia, che consentano di sfruttare i gradienti termici a bassa temperatura presenti negli edifici. Dall'ottimizzazione dei possibili materiali si giunge poi alla definizione e alla realizzazione di prototipi di moduli TEG e TEGG (Task 3).

### 7.1 Task 1: TEG basati su sistemi compositi organici - Ruolo dei materiali droganti nei polimeri organici utilizzando GNPs come filler conduttivo

Per i compositi GNP:P3HT, con LiTFSI e TBP come droganti, la deposizione con *blade coater* su microslide avviene come mostrato in Figura 8. Nella prima fase, è stata ottenuta una soluzione stabile di GNPs (150 mg/ml) in DMSO a temperatura ambiente<sup>1</sup>. Il DMSO è stato scelto come solvente per la sua natura aprotica e l'elevata stabilità termica. Quest'ultima è vantaggiosa per la creazione di film sottili uniformi, prevenendo crepe durante la fase di annealing termico.

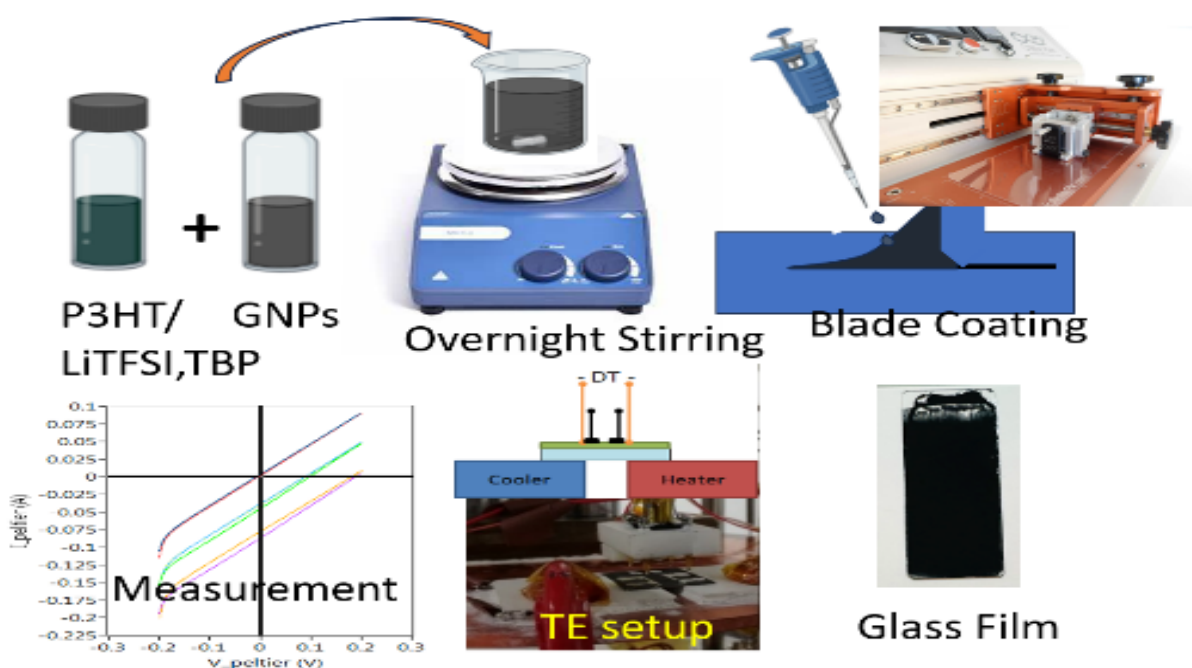


Figura 8: Schema della procedura sperimentale

<sup>1</sup> La soluzione di P3HT in clorobenzene (20 mg/ml) è stata ottenuta in una vial separata con agitazione per tutta la notte. Una soluzione di LiTFSI in acetonitrile (520 mg/ml) è stata preparata dopo un'ora di agitazione continua. Il composito GNP:(P3HT puro/drogato) è stato ottenuto miscelando fisicamente GNPs e P3HT in diversi rapporti di massa: GNPs:P3HT (2:1, 1:1, e 1:2).

Il coefficiente Seebeck (S) in GNP:P3HT puro è nel range  $\sim 25\text{-}30 \mu\text{V/K}$  per tutti e tre i casi (2:1, 1:1 e 1:2) per temperature (T) comprese tra  $20^\circ\text{C}$  e  $60^\circ\text{C}$ . Tuttavia, i compositi GNP:P3HT drogati mostrano un grande incremento di S. Per GNP:P3HT drogato (1:2) S registrata è  $\sim 35, 60, 65, 78$  e  $84 \mu\text{V/K}$  nel range di T  $20^\circ\text{C} - 60^\circ\text{C}$ . L'incremento di S è attribuito all'aumento con T dell'azione del drogante all'interno del composito.

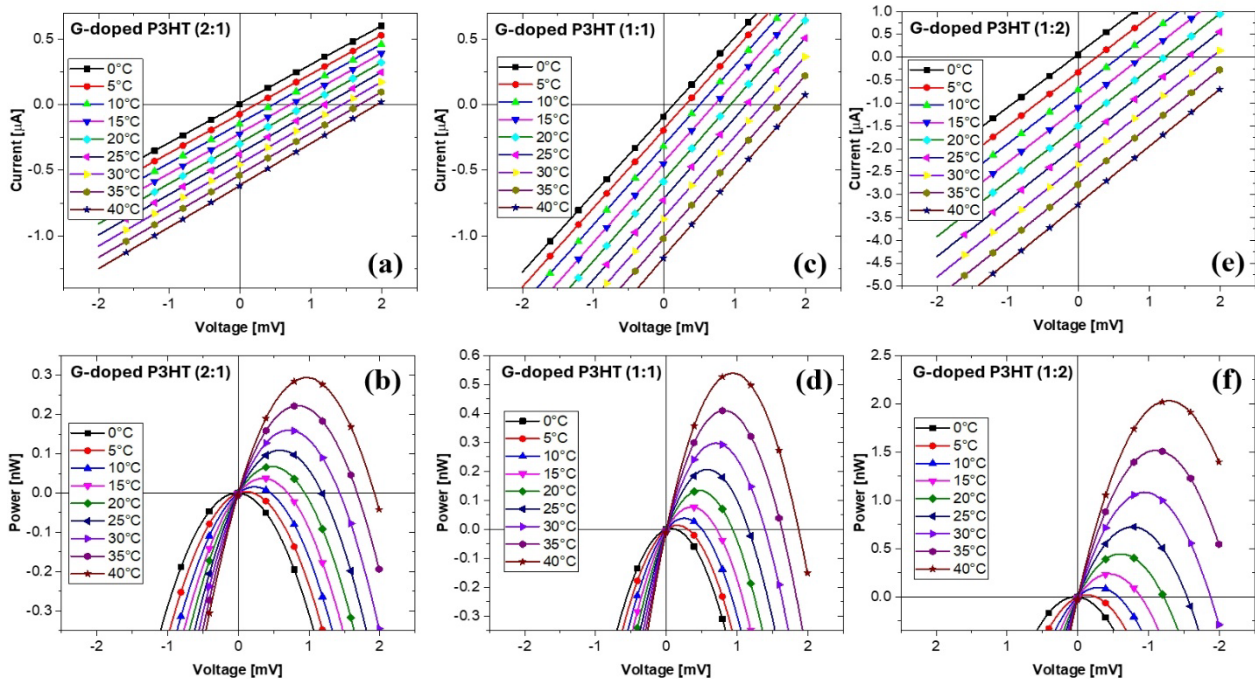


Figura 9: Grafici IV (a, c, e) e PV (b, d, f) per tutti i casi di G-doped P3HT

Le I-V mostrano comportamento ohmico e uno spostamento verso valori positivi con l'aumento della differenza di temperatura per i casi 2:1, 1:1 e 1:2, vedi Figura 9 (a, c, e). La potenza (P) raggiunge il valore più alto con l'aumento della concentrazione di P3HT drogato, come mostrato in Figura 9 (b, d, f). La potenza massima raggiunta è di  $\sim 2 \text{ nW}$  a  $40^\circ\text{C}$  per il caso 1:2.

La Figura 10 illustra le prestazioni termoelettriche dei GNPs combinati con il P3HT per tutti i casi analizzati. Il drogaggio e l'ottimizzazione del rapporto GNP:P3HT sono fondamentali per ottenere prestazioni termoelettriche superiori.

S mostra valori più elevati con il drogaggio di LiTFSI e TBP nel caso del rapporto 1:2. La conducibilità elettrica ( $\sigma$ ) è bassa per i campioni non drogati, ma aumenta considerevolmente nei compositi drogati, raggiungendo inaspettatamente il valore più alto nel caso 1:2, riflettendo un miglior trasporto di carica nel P3HT grazie al drogaggio. Il power factor (PF) segue un trend simile.

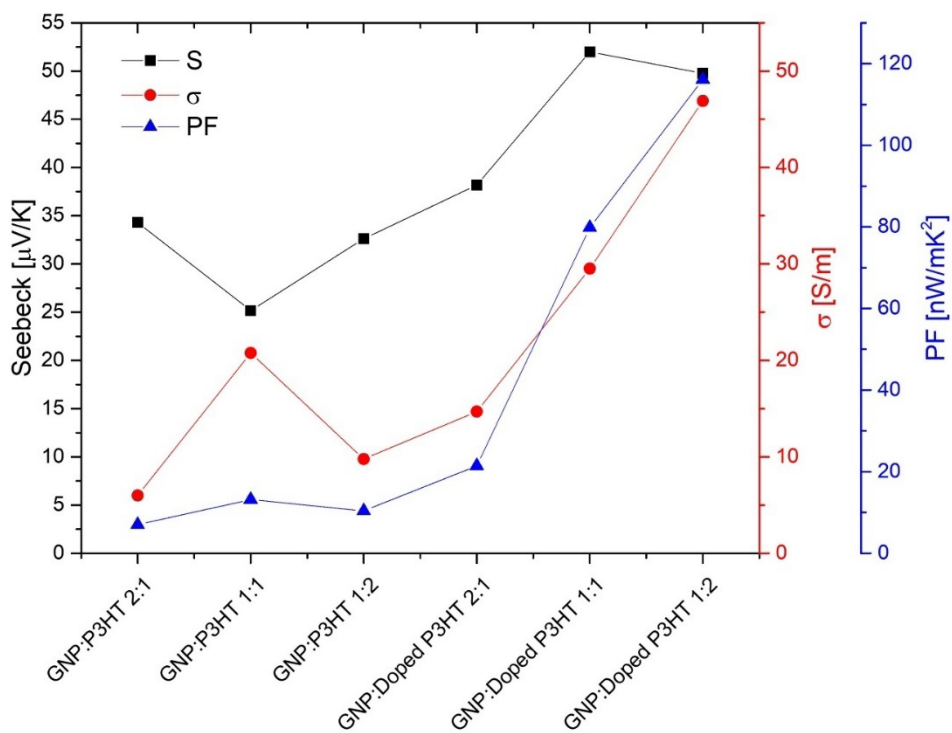


Figura 10: Seebeck, conducibilità e fattore di potenza di tutti i casi a 20°C.

L'analisi SEM mostra una morfologia quasi simile, con un leggero cambiamento nei campioni drogati, come mostrato nella Figura 11 (a, b, c) per GNP:P3HT drogato e nella Figura 11 (d, e, f) per GNP:P3HT.

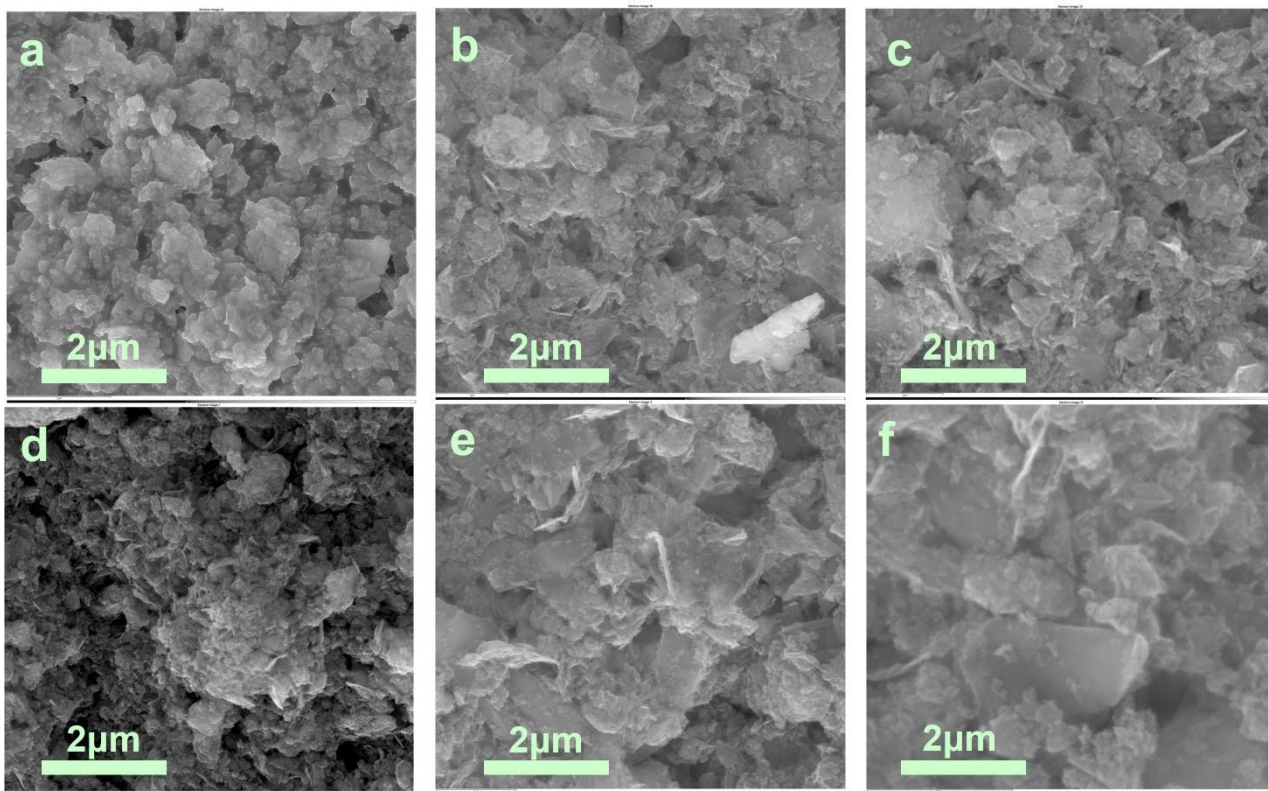


Figura 11: Immagini SEM per tutti i casi di GNP:P3HT: (a, b, c) campioni GNP:P3HT drogato 2:1, 1:1 e 1:2, (d, e, f) campioni GNP:P3HT 2:1, 1:1 e 1:2.

Al fine di ottimizzare le performances termoelettriche del P3HT drogato con grafene è stato introdotto un materiale ceramico. L'obiettivo è migliorare la dispersione dei GNPs, grazie all'interpenetrazione dei nanocristalli di  $\text{TiO}_2$  tra i GNPs, investigando se vi fossero benefici sull'incremento di  $\sigma$  e sulla riduzione della conducibilità termica. I risultati delle misure IV e PV sono mostrati nella Figura 12. I grafici IV (b, d, f) confermano un comportamento ohmico coerente con il carattere p del composito, per i casi 10%, 20% e 30% di  $\text{TiO}_2$  in massa rispetto alla parte di GNP. I grafici PV indicano una potenza massima raggiunta con l'aggiunta del 10% di  $\text{TiO}_2$ .

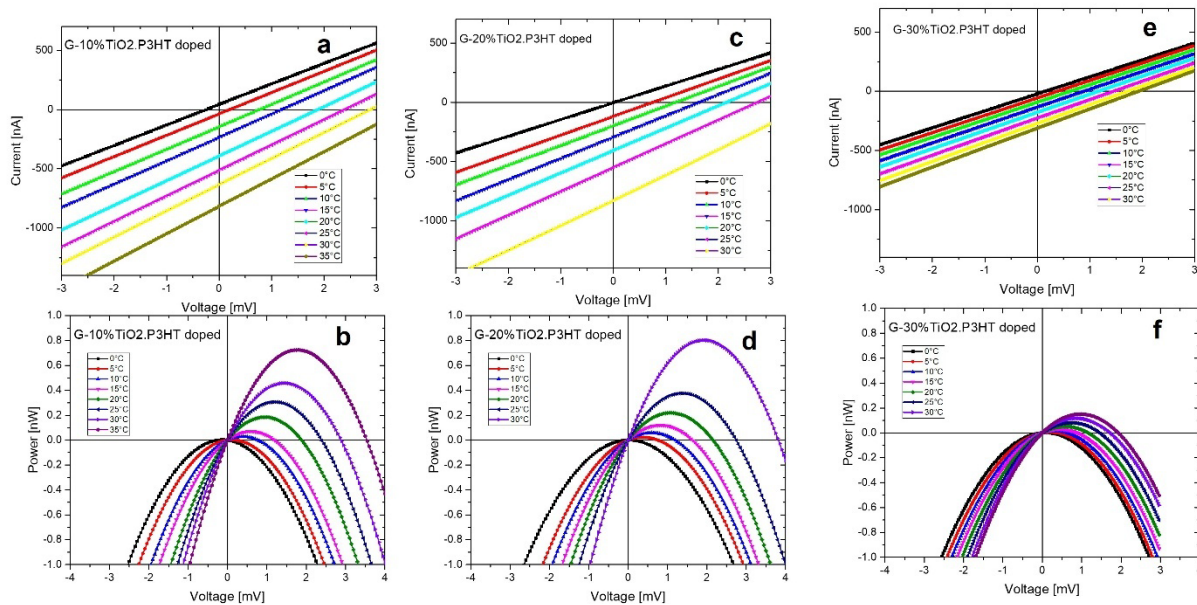


Figura 12: Grafici IV (a, c, e) e PV (b, d, f) del composito GNP:P3HT drogato 1:2 (caso ottimale) con infiltrazione al 10%, 20% e 30% di  $\text{TiO}_2$

La Figura 13 mostra le misure di  $S$ ,  $\sigma$  e  $\text{PF}$  per tutti i casi con aggiunta di 10%, 20% e 30% di  $\text{TiO}_2$ . Il drogaggio con il 10% di  $\text{TiO}_2$  permette di raggiungere le migliori proprietà termoelettriche<sup>2</sup>.

<sup>2</sup> Il caso più promettente è 10% di  $\text{TiO}_2$ ,  $S$  raggiunge  $\sim 140 \mu\text{V/K}$  e  $\sigma \sim 30 \text{ S/m}$  a  $50^\circ\text{C}$ , superando i casi con il 20% e il 30% di  $\text{TiO}_2$ , con il valore più alto del  $\text{PF}$  ( $\sim 0.9 \text{ nW/mK}^2$  a  $50^\circ\text{C}$ ) grazie a un equilibrio tra  $S$  e  $\sigma$ . Tali valori di  $\sigma$  e  $S$  dei film sono poi da verificare nei pellet 3D, dato che l'effetto della compressione cambia l'interconnessione tra i GNP nel composito. Come vedremo più avanti, processando il composito sotto forma di pellet cambia notevolmente  $S$  e  $\sigma$  rispetto a quanto misurato su film.

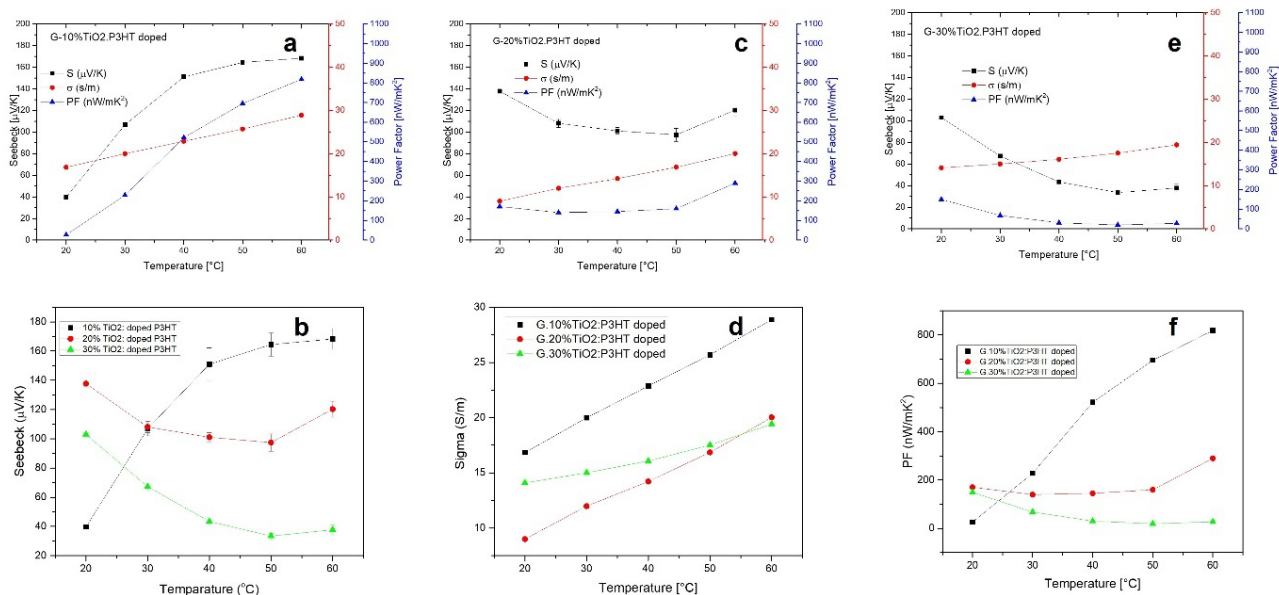


Figura 13: Seebeck, conducibilit  elettrica e fattore di potenza di tutti i casi: (a, c ed e) 10% TiO<sub>2</sub>, 20% TiO<sub>2</sub> e 30% TiO<sub>2</sub> rispettivamente; (b) confronto del Seebeck; (d) conducibilit  elettrica; (f) fattore di potenza di tutti i casi.

La Figura 14 mostra le immagini SEM di GNP:P3HT drogato con 10%, 20% e 30% di TiO<sub>2</sub>. Con il 10% di TiO<sub>2</sub>, il composito presenta una struttura relativamente dispersa e meno aggregata, indicativa di una distribuzione uniforme delle particelle. Aumentando la concentrazione di TiO<sub>2</sub> al 20%, la morfologia diventa pi  densa con aggregazioni evidenti, suggerendo un'interazione pi  forte tra le nanoparticelle di TiO<sub>2</sub> e la matrice. Con il 30% di TiO<sub>2</sub>, la struttura rivela aggregati pi  grandi e distinti, per la maggiore quantit  di GNP che supera la capacit  di dispersione della matrice.

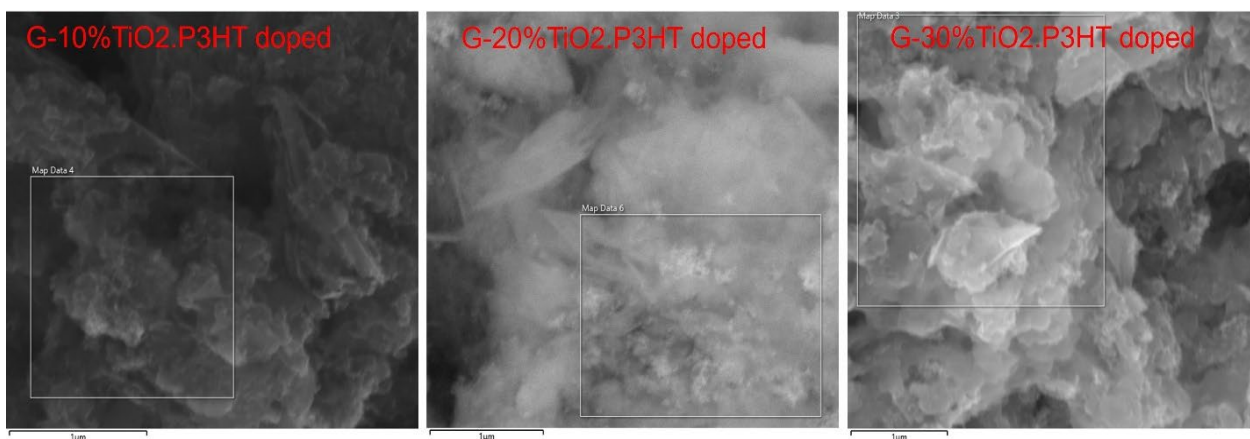


Figura 14: Immagini SEM di diversi casi con 10%, 20% e 30% di TiO<sub>2</sub> rispettivamente

## 7.2 Task 1: TEG basati su sistemi compositi organici - Caratterizzazione delle proprietà termoelettriche dei polimeri intrinsecamente conduttivi sviluppati da UNITO\_CHIMICA

Metallo-polimeri di tipo p (con Cu) e n (con Ni) sono stati sintetizzati e forniti da UNITO\_CHIMICA (LA3.5). Si tratta di materiali che raggiungono elevati  $\sigma$  (nei casi ottimizzati) e S dell'ordine o superiori ai 100  $\mu\text{V/K}$ .

Il polimero n è il Poly[Kx(Ni<sub>ett</sub>)], interessante perché vi è penuria di polimeri di tipo n con elevate prestazioni termoelettriche. I film polimerici sono stati ottenuti utilizzando un blade coater dopo essere stati disciolti in solvente. È importante poter raggiungere una sospensione stabile per questi polimeri, altamente insolubili nella maggior parte dei solventi.

La classe di metallo-polimeri di tipo p investigata da UNITO\_CHIMICA è basata su composti di Rame. Le varie forme di ossidazione del Cu permettono di ottenere una significativa varietà di formulazioni. Il più performante è il Poly[Kx(Cu(I)<sub>ett</sub>)]. S aumenta con la T, raggiungendo circa 100  $\mu\text{V/K}$  a 60°C,  $\sigma$  supera i 350 S/m alla T più alta, PF aumenta fino a 2500  $\mu\text{W/mK}^2$  a 60°C, la densità di potenza raggiunge 8  $\mu\text{W/cm}^2$  a  $\Delta T$  di 30°C.

## 7.3 Task 2: TEGG basati su sistemi elettrochimici - Proprietà termoelettriche degli elettroliti basati su coppie redox

Per aumentare il range di temperature verso valori anche inferiori alla T ambiente, sono state considerate diverse classi di DES. Sono state testate diverse formulazioni, principalmente basate su alcoli polidrici (ad es, etilenglicole, glicerolo) come donatori di legami a idrogeno (HBD) e sali organici e/o inorganici come accettori di legami a idrogeno (HBA).

### 7.3.1 Prestazioni termoelettriche di celle TEGG con elettrolita a base Cobalto

Per un primo riferimento, è stata studiata una formulazione della coppia redox basata su elettroliti al Cobalto (Co) per la loro efficacia comprovata nei sistemi elettrochimici.

Per la realizzazione di TEGG, è stato utilizzato il vacuum back-filling, variando la distanza (600, 400, 200, e 100  $\mu\text{m}$ ), come mostrato nella Figura 15, la concentrazione (50mM/50mM, 100mM/100mM, 200mM/100mM, 300mM/100mM) e il tipo di elettrodi (PEDOT:ClO<sub>4</sub>/ITO/Glass - spin coating, PEDOT PH1000 (10% DMSO)/ITO/Glass - spray coating), e (PEDOT PH1000 (10% DMSO)/ITO/PET - spray coating).

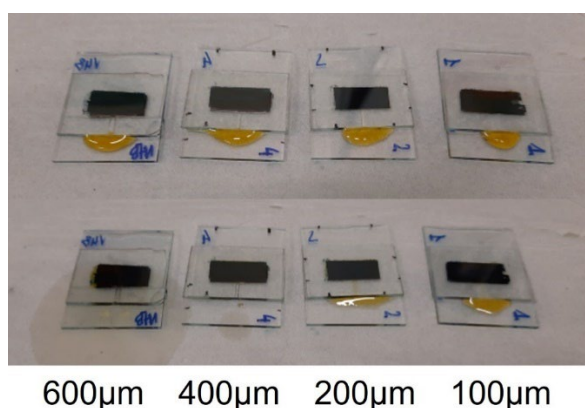


Figura 15: Dispositivi TEGG con elettrolita inserito mediante riempimento sottovuoto, al variare della distanza tra gli elettrodi.

In Figura 16 è mostrato S in funzione dello spessore<sup>3</sup>. Con l'aumento dello spessore, S diventa sempre più negativo per tutti i metodi.

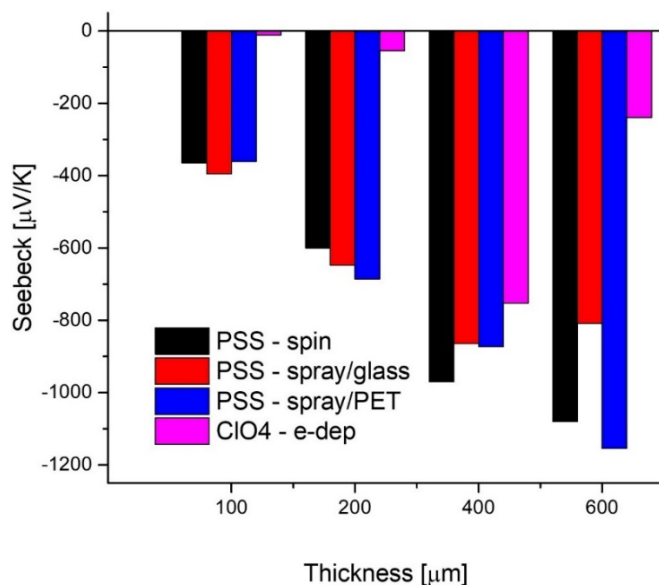


Figura 16: Seebeck di tutti i casi a T=35°C. I materiali includono PEDOT:PSS (PH1000) in 10% DMSO depositato tramite spin coating (nero), depositato tramite spray su vetro (rosso), P depositato tramite spray su vetro su PET (blu) e PEDOT:ClO<sub>4</sub> depositato tramite elettrodeposizione (rosa).

Le prestazioni termoelettriche sono mostrate in Figura 17. Per configurazioni con concentrazione fissata, S mostra una dipendenza lieve da T, e marcata dallo spessore (Co 100 mM). Co(II)/Co(III) su Pedot/ITO mostra un S negativo, indicando un comportamento di tipo n.

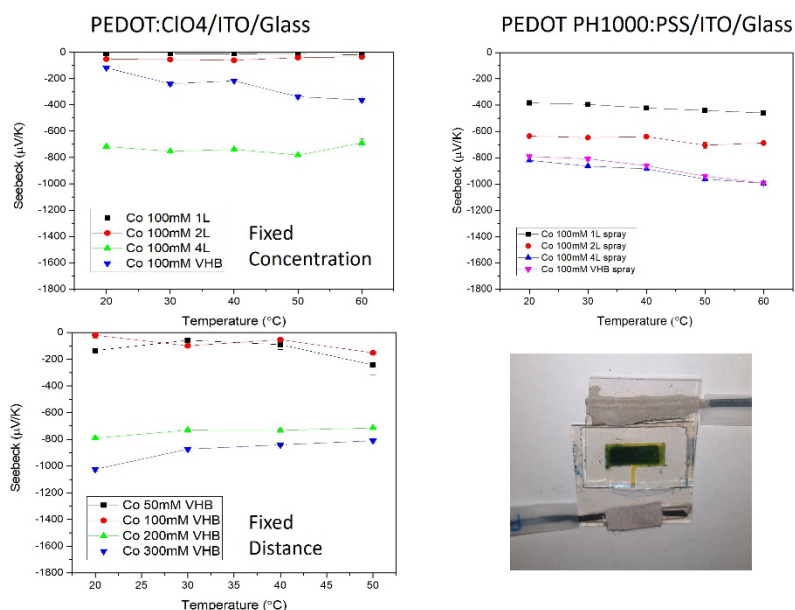


Figura 17: Misure Seebeck di tutte le celle su vetro/ITO mantenendo la (i) concentrazione fissa per (ii) spessore fisso. Gli spessori indicati come 1L, 2L, 4L e VHB corrispondono a 100, 200, 400 e 600 μm.

<sup>3</sup> È da notare che la distanza è molto maggiore rispetto ad altri dispositivi elettrochimici come le dye sensitized solar cells (DSSC), in cui la distanza ottimale è tra 25 e 50 μm. Le dinamiche di diffusione in un sistema fotoelettrochimico sono differenti da quanto avviene in un sistema termoelettrochimico, a causa del fatto che dal punto di vista termico se la distanza degli elettrodi è molto piccola, si ha un effetto di "shunt" termico che riduce il coefficiente Seebeck elettrochimico osservabile.

La Figura 18 rappresenta i risultati del caso migliore. Si osserva un valore significativo di  $\sigma$ ,  $S$ , e PF, con una densità di potenza massima a  $\Delta T=25^\circ\text{C}$  superiore a  $0.4 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ .

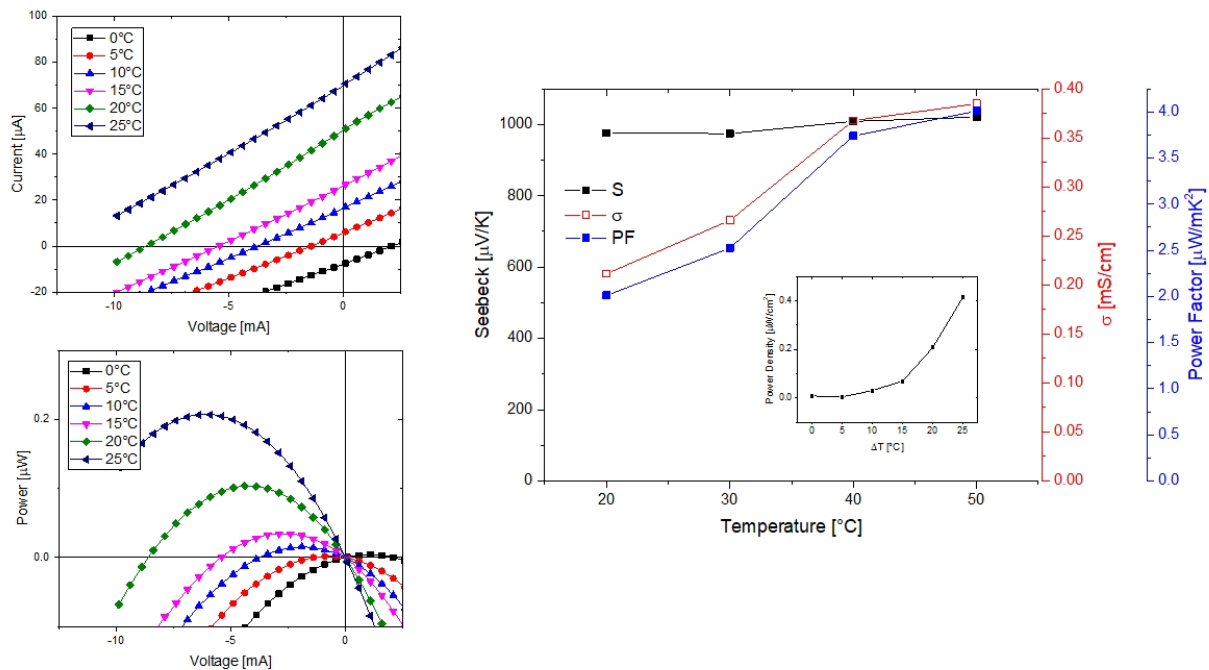


Figura 18: Prestazioni del caso migliore: (a) Curve corrente-tensione al variare di  $\Delta T$ ; (b) Curve potenza-tensione al variare di  $\Delta T$ ; (c) Parametri termoelettrici in funzione della temperatura: coefficiente Seebeck ( $S$ ), conducibilità elettrica ( $\sigma$ ), Power Factor (PF). L'inset mostra l'andamento della potenza massima al variare di  $\Delta T$ .

### 7.3.2 DES come Solventi nei Dispositivi TEGG

Il comportamento dei Deep Eutectic Solvents (DES) all'interno di una cella elettrochimica presenta un'interessante caratteristica, ovvero la tendenza a formare una risposta capacitiva. Nel caso dell'uso dei DES come solventi, forniti da UNITO\_CHIMICA (LA3.5), sono state testate coppie redox meno ingombranti a base di Fe(II)/Fe(III) sotto forma di  $\text{FeCl}_2/\text{FeCl}_3$ .

Si sono realizzate celle con elettrodi di Platino (Pt)/ITO trattati con UV o riscaldati ad alta  $T$  ( $480^\circ\text{C}$ ). In Figura 19 si nota che gli elettrodi trattati in forno ( $480^\circ\text{C}$ ) mostrano una resistenza al trasferimento di carica inferiore rispetto agli elettrodi trattati con UV, riflettendo interazioni elettrodo-elettrolita migliorate.

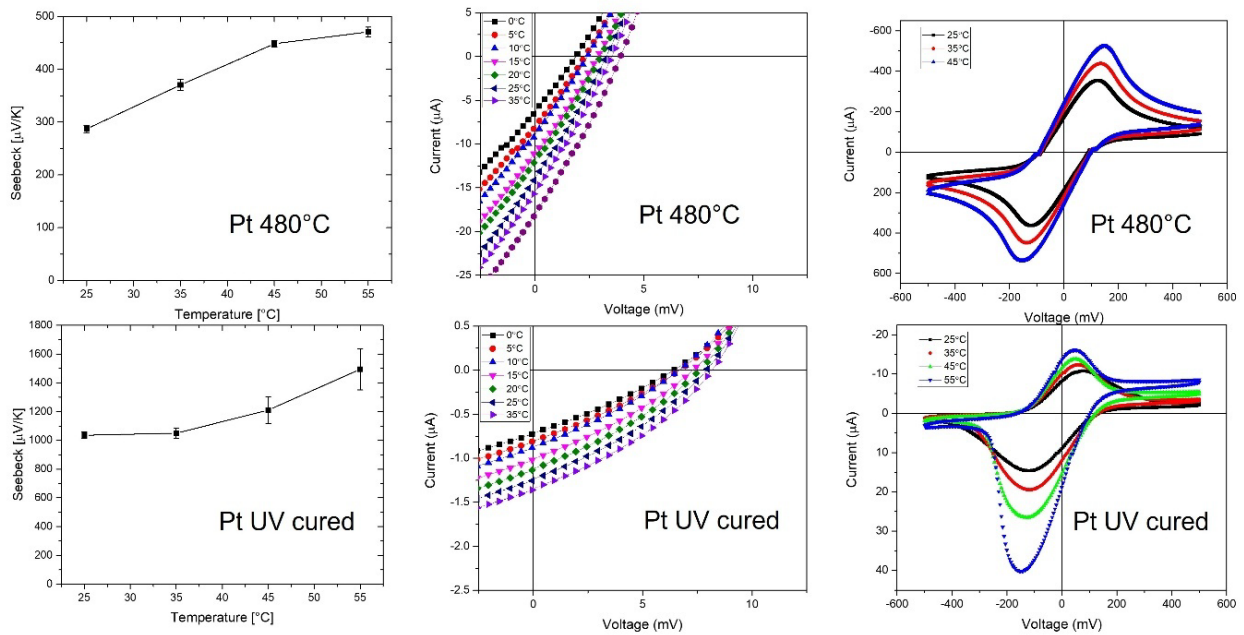


Figura 19: Seebeck, IV e voltammetria ciclica di contro-elettrodi Pt trattati con UV e alta temperatura a 480°C.

## 7.4 Task 3: Prototipi di moduli TEG e TEGG

### 7.4.1 Modulo TEG basato su semiconduttore organico

In collaborazione con ENEA (3.2), sono stati studiati possibili design dei moduli TEG e TEGG sia in configurazione planare sia 3D.

- Layout planare

I moduli sono stati realizzati su microslide utilizzando polimeri p ed n forniti da UNITO\_CHIMICA (LA3.5). Sono state analizzate dapprima delle configurazioni simmetriche, con gambe p ed n di uguali dimensioni. Questa configurazione ha gambe p e n con resistenze interne molto diverse, e rappresenta un modulo sbilanciato: per bilanciarlo, sono state modificate le aree delle due gambe p ed n. Il modulo presenta  $S$  corrispondente alle previsioni teoriche (somma contributi p ed n), e  $P_{max}(\Delta T)$  del modulo supera quella delle singole gambe.

- Layout 3D

Le architetture 3D possono seguire due layout (Figura 20).

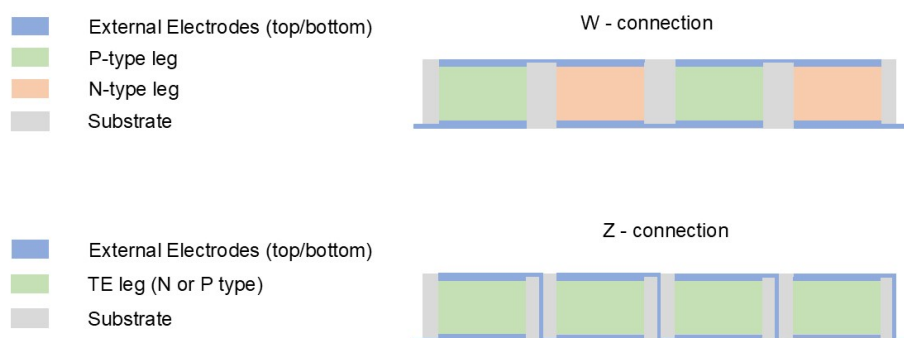


Figura 20: Schema generalizzato di moduli TE 3D. Design del modulo di tipo W per il layout p-n (gamba piana o pellet) (in alto); design del modulo di tipo Z per il layout uni-leg (in basso)

#### 7.4.2 Modulo TEG 3D basato su poly[Kx(NiETT)]

È stato caratterizzato un pellet di poly[Kx(NiETT)] come elemento stand alone, con diversi tipi di elettrodi per la misura indipendente dai piatti di rame del setup di misura, e per la possibile interconnessione elettrica serie del modulo W. I pellet sono stati studiati sia direttamente che con elettrodi esterni, isolando elettricamente il materiale dai piatti in rame del setup termoelettrico verticale. I pellet sono resistenti a processi di taglio/singularizzazione.

Il modulo costituito da 4 elementi presenta un'efficace interconnessione elettrica serie, con una tensione operativa maggiore di circa un fattore 4 rispetto a quella attesa per un singolo pellet. L'aspetto più rilevante è che il materiale sviluppato da UNITO\_CHIMICA (LA3.5) mostra le stesse prestazioni tra film e pellet.

#### 7.4.3 Modulo TEG 3D basato su GNP:P3HT

Per valutare delle possibili alternative ai metallo-polimeri a base Ni e Cu, è stato valutato il comportamento del composito GNP:P3HT sotto forma di pellet.

Mentre i metallo-polimeri a base Ni e Cu non cambiano proprietà termoelettriche da film a pellet, per GNP:P3HT tale invarianza di comportamento non è riscontrata: rispetto al film, il pellet subisce elevate pressioni, che sbilanciano il ruolo dei GNP rispetto al P3HT nella pasticca.

Nel caso ottimale GNP:P3HT 1:2, con il pellet si ottengono prestazioni TE inferiori rispetto al film, a causa della riduzione di  $S$ .  $S$ , curve IV e PV e  $P_{max}(\Delta T)$  sono mostrati in Figura 21.  $S$  è 20-25  $\mu\text{V}/\text{K}$ . Questa combinazione di moderato  $S$  ed alta  $\sigma$  porta a  $P_{max}$  di 0,35  $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ .

Sono stati prodotti pellet con il 10% di  $\text{TiO}_2$  rispetto alla concentrazione di GNP, mantenendo il rapporto GNP:P3HT pari a 1:2. Rispetto al film con la stessa composizione, il pellet mostra una riduzione di  $S$  nel range 30-35  $\mu\text{V}/\text{K}$ , ed un notevole incremento di  $\sigma$ . Le performances GNP:P3HT 1:2 con 10% di  $\text{TiO}_2$  sono leggermente superiori al pellet del solo composito GNP:P3HT 1:2, grazie ad un incremento di  $S$ .

Su tale formulazione, con l'applicazione di elettrodi esterni con tape di alluminio applicato sul pellet con resina epossidica in argento, come richiesto per la fabbricazione di un modulo, si è raggiunta una  $P_{max}(\Delta T)$  di 0,45  $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ .

Come ulteriore verifica della possibile ottimizzazione del composito filler:polimero, si è testato l'utilizzo di un differente filler conduttivo al posto dei GNP. Nelle fasi terminali del progetto è stata preparata una formulazione di composito basata su nanowires di argento (AgNWs). All'interno della vial con la soluzione di P3HT in CB si è aggiunta una sospensione di AgNWs in IPA. Grazie alle differenti temperature di ebollizione, si è ottenuto per stirring in T l'incorporazione degli AgNWs nel P3HT. Si è utilizzato, poi, il composito AgNWs:P3HT per la realizzazione di pellet.

A fronte di un migliore compromesso tra elevata conducibilità e coefficiente Seebeck rispetto al caso GNP:P3HT 1:2 con 10% di  $\text{TiO}_2$ , si deve ulteriormente approfondire questo tipo di formulazione AgNWs:P3HT per migliorarne le proprietà meccaniche, che attualmente non sono compatibili con la realizzazione di un composito pelletizzabile.

La formulazione filler:polimero è stata testata anche analizzando il composito AgNWs:PEDOT-PSS, ma questo tipo di formulazione non risulta promettente a causa del bassissimo valore del coefficiente Seebeck (8-10  $\mu\text{V/K}$ ).

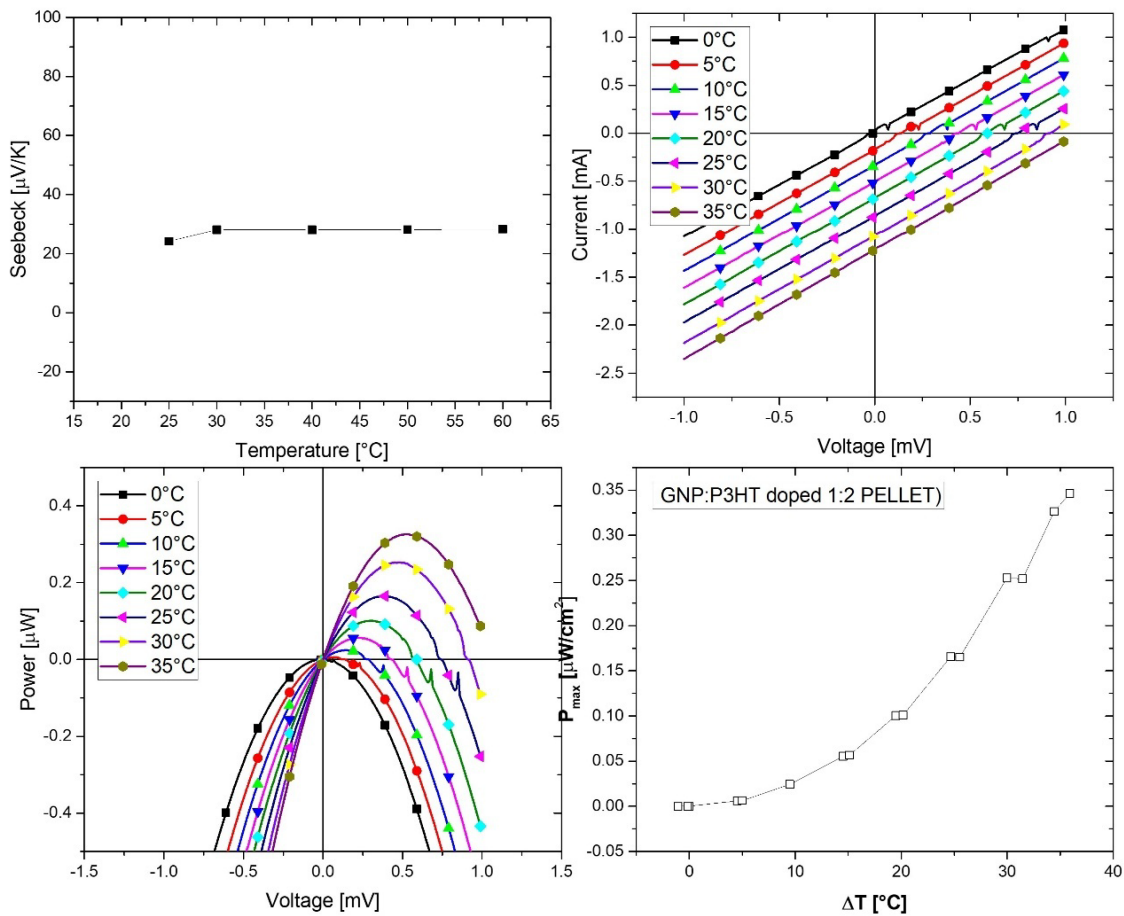


Figura 21: Misure TE del pellet GNP:P3HT 1:2

#### 7.4.4 Modulo TEGG basato su celle elettrochimiche

È stato realizzato un dispositivo TEGG di larga area, da interconnettere in serie in un modulo con tre celle con un'area attiva totale di  $7 \times 12 \text{ cm}^2$  (Figura 22). Gli elettrodi sono costituiti da PH1000 al 10% in DMSO depositato per spray su ITO. Le caratteristiche I-V del modulo sono mostrate in Figura 22. Lo spostamento delle curve I-V tra le due configurazioni evidenzia un miglioramento delle prestazioni TE del modulo rispetto alla cella, poiché si rileva  $S$  pari al triplo di quanto osservabile nella cella singola, come atteso.

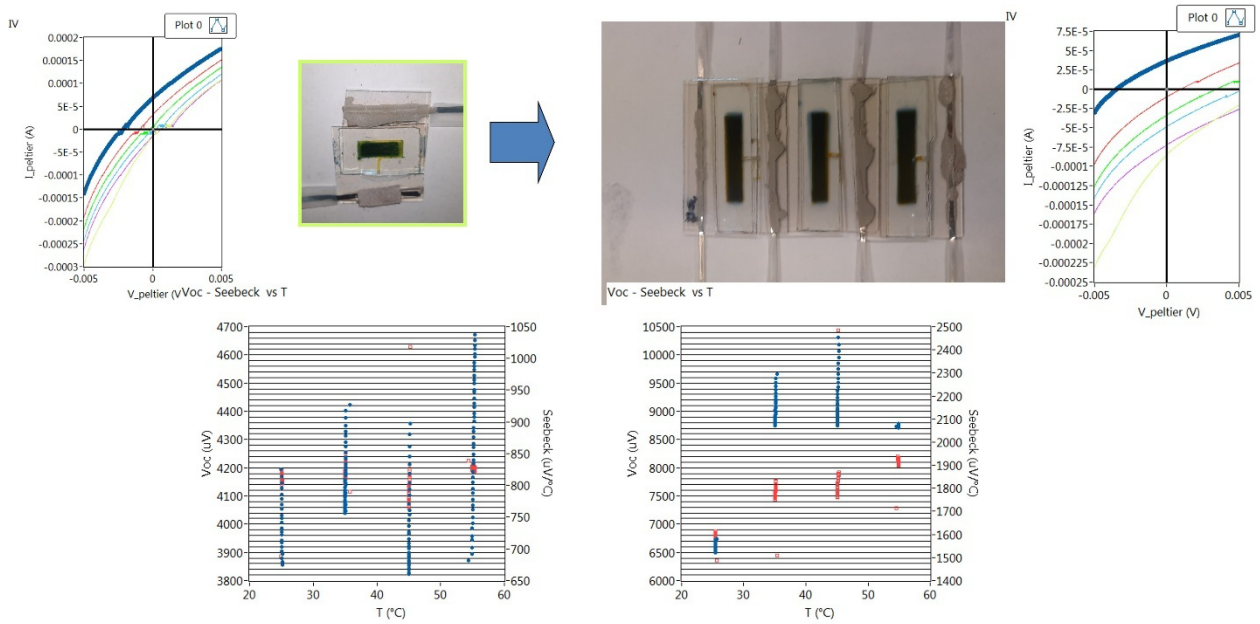


Figura 22: Ottimizzazione del modulo da singola cella a 3 celle.

È stato anche progettato un layout per un modulo di dimensioni maggiori, pronto per processi maggiormente scalabili di assemblaggio (Figura 23).

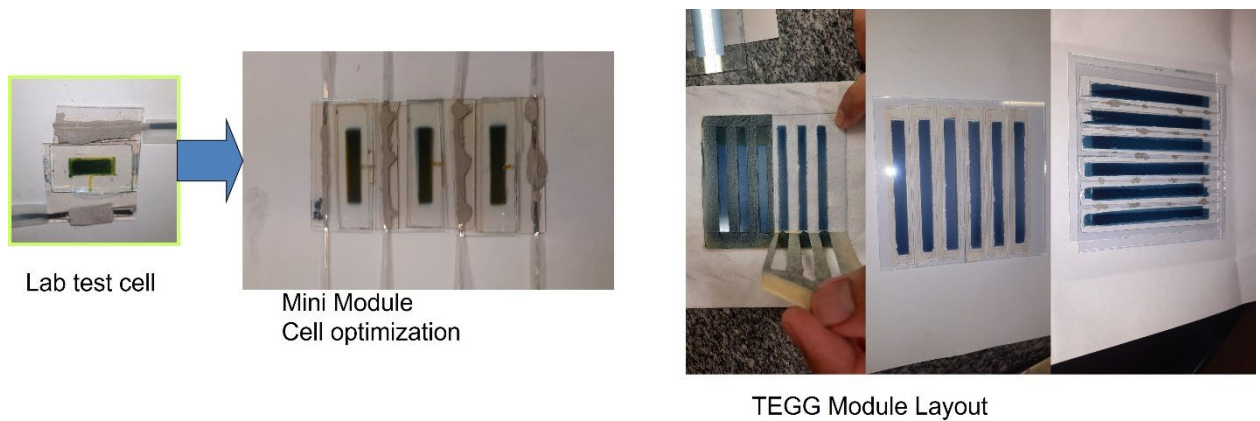


Figura 23: TEGG da scala di laboratorio a mini-modulo a modulo su larga scala

I prototipi di modulo TEG e TEGG sono funzionali a dimostrare la scalabilità su larga area. Tuttavia, non hanno ancora un numero di elementi sufficienti a raggiungere le tensioni compatibili con le caratteristiche d'ingresso del circuito integrato AEM20940 della e-peas, individuato per interfacciare la tecnologia termoelettrica con la scheda evaluation board ibrida sviluppata da UNISA\_DF (LA3.6). La connessione sarà possibile tramite un'attività specifica per l'ottimizzazione dei moduli e l'interconnessione di un numero sufficiente di singoli dispositivi per poter raggiungere una tensione tale da allinearsi ai requisiti della scheda.

## 8 Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte

All'interno della LA3.4 il capitolato di progetto non prevede consulenze, né sono state utilizzate nel corso dello svolgimento della LA.

## 9 Pubblicazioni scientifiche

Elenco delle pubblicazioni scientifiche risultanti dall'attività svolta nella LA3.4:

- Muhammad, S., Franzini, M., Galliano, S., Bonomo, M., Barolo, C., La Notte, L., & Reale, A. *Graphene-Based Organic Polymer Composites for Improved Thermoelectric Properties Near Room Temperature*. 2024 IEEE International Conference on Environment and Electrical Engineering and 2024 IEEE Industrial and Commercial Power Systems Europe (EEEIC/I&CPS Europe).
- Reale, A., Vesce, L., Di Carlo, A., Marchini, E., Carli, S., Caramori, S. (2024). *Printable Thermoelectric Device for Low Temperature Energy Harvesting*. In: Ciofi, C., Limiti, E. (eds) *Proceedings of SIE 2023*. SIE 2023. Lecture Notes in Electrical Engineering, vol 1113. Springer, Cham. [https://doi.org/10.1007/978-3-031-48711-8\\_9](https://doi.org/10.1007/978-3-031-48711-8_9)

Pubblicazioni in corso di sottomissione:

- *Engineering Coordination Polymers for Enhanced Thermoelectric Performance* (in collaborazione con UNITO\_CHIMICA), in corso di sottomissione su Nano Letters (ACS).  
Questo lavoro incorpora l'analisi dello stato dell'arte dell'utilizzo di polimeri Ni-ett e Cu-ett intrinsecamente conduttivi per applicazioni termoelettriche.
- *P3HT:Graphene Nanoplatelets composites for TE applications: from film to pellet for 3D TE module design* (in collaborazione con UNITO\_CHIMICA), in corso di sottomissione su Nanoenergy.  
Questo lavoro incorpora l'analisi sullo stato dell'arte dell'utilizzo di compositi polimero/filler conduttivo.
- *Thermoelectrogalvanic cells and modules for low-temperature grade waste heat recovery* (in collaborazione con UNITO\_CHIMICA), in corso di sottomissione su Nano Letters (ACS).  
Questo lavoro è incentrato sullo studio di soluzioni termoelettrog galvaniche per la realizzazione di moduli TEGG.

## 10 Eventi di disseminazione

Elenco degli eventi di disseminazione risultanti dall'attività svolta nella LA3.4:

- *Printable Thermoelectrics for Low Temperature Grade Energy Harvesting*, 14th International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials, Athens, 10-14 Luglio 2023
- *Thermoelectrochemical redox systems for low temperature grade energy harvesting*, Andrea Reale, Stefano Caramori, Edoardo Marchini, Stefano Carli, Giornate per la Termoelettricità - GiTe, Trento, 13-14 Febbraio 2023
- *Printable Thermoelectrics for Low Temperature Grade Energy Harvesting*, Prof. Andrea Reale, Nanotechnology Materials and Devices Conference (NMDC), Paestum, Italy, 22-25 Ottobre 2023
- *Deep eutectic solvents for thermoelectrochemical redox systems for waste heat recovery applications*. S. Muhammad, D. Motta, M. Bonomo, E. Marchini, S. Carli, S. Caramori, C. Barolo, A. Reale, 40th International Conference on Thermoelectrics - ICT/ECT2024, Krakow, Polonia, 4 Luglio 2024
- *Printable Thermoelectric Devices Based on Organic Semiconductor Composite for Low-Temperature Grade Energy Harvesting*, S. Muhammad, F. Zarotti, Andrea Reale, M. Franzini, S. Galliano, M. Bonomo, C. Barolo, L. La Notte, 40th International Conference on Thermoelectrics - ICT/ECT2024, Krakow, Polonia, 4 Luglio 2024
- Muhammad, S., Franzini, M., Galliano, S., Bonomo, M., Barolo, C., La Notte, L., & Reale, A. *Graphene-Based Organic Polymer Composites for Improved Thermoelectric Properties Near Room Temperature*. 2024 IEEE International Conference on Environment and Electrical Engineering and 2024 IEEE Industrial and Commercial Power Systems Europe (EEEIC/I&CPS Europe), Roma, 17-20 Giugno 2024.
- *Innovative Cu-based polymers to recover dissipated heat at low-temperature*, Galliano, Simone; Franzini, Marcello; Barbero, Nadia; Bonomo, Matteo; Sasitharan, Kezia; Morrirt, George Harvey; Borri, Marco; Filiddani, Gianluca; Freitag, Marina; Reale, Andrea; Barolo, Claudia. SCI2024 XXVIII National Congress of the Società Chimica Italiana (Italian Chemical Society), Milano, 2024
- Presentazione orale su invito a ICP2DC 2024 - International Conference on Physics of Two-Dimensional Crystals 2024. *Printable thermoelectric devices based on graphene nanoplatelets and organic semiconductor composites for low temperature grade energy harvesting*, Belgrado, 2-6 Luglio 2024
- Presentazione orale su invito al NIS Colloquium "Innovative solutions for energy recovery and storage, and buildings monitoring", presso il dipartimento di Chimica dell'Università di Torino. "*Printable thermoelectric devices towards building integration*", 23 Febbraio 2024
- Presentazione orale su invito al workshop "Technologies and Innovative Solutions for Energy Efficiency", presso il dipartimento di Fisica dell'Università degli Studi di Salerno. "*Printable thermoelectric devices: from cell to module*", 18 Ottobre 2024
- *Poster Deep Eutectic Solvents as a potential solution for the new generation of energy storage systems: from electrochemical to thermoelectric devices*, D. Motta, S. Nejrrotti,

G.A. Elia, A. Damin, S. Galliano, A. Reale, C. Gerbaldi, C. Barolo and M. Bonomo, Third Italian Workshop on Energy Storage (IWES) 2024, Roma, 7-9 Febbraio 2024

- *Dispositivi termoelettrici per il recupero energetico negli edifici*, A. Reale, Convegno conclusivo del Progetto 1.5 del Piano Triennale di realizzazione 2022-2024 della Ricerca di Sistema elettrico nazionale (RdS) - Edifici ad alta efficienza per la transizione energetica - Risultanze dei WP3 e WP4, Roma, 27 Novembre 2024

Il Prof. Andrea Reale è uno dei due co-organizzatori (assieme al dr. Daniele M. Trucchi di ISM-CNR) della GiTE 2025, evento della Associazione Italiana di Termoelettricità, organizzato a Roma nei giorni 11 e 12 Febbraio 2025. L'evento prevede la presentazione di oltre 25 contributi orali provenienti dalla comunità dei ricercatori attivi nella termoelettricità in Italia.

<https://gite.icmate.cnr.it/2025/>