

# Ricerca di Sistema elettrico



Sintesi e caratterizzazione di materiali per dispositivi di recupero di energia termoelettrici e termoelettrogalvanici (LA3.5)

Marcello Franzini, Daniele Motta, Sara Scatigna, Matteo Bonomo, Simone Galliano, Nadia Barbero, Pierluigi Quagliotto, Claudia Barolo



SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DI MATERIALI PER DISPOSITIVI DI RECUPERO DI ENERGIA TERMOELETTRICI E TERMOELETTROROGALVANICI (LA3.5)

M. Franzini, D. Motta, S. Scatigna, M. Bonomo, S. Galliano, N. Barbero, P. Quagliotto, C. Barolo – Dipartimento di Chimica e Centro Interdipartimentale NIS e Centro di Riferimento INSTM. Università di Torino

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: 3.5

Responsabile del Progetto: Giovanni Puglisi, ENEA

Responsabile del Work Package: Paolo Sdringola, ENEA

Responsabile Linea di Attività: Dipartimento di Chimica – Università degli Studi di Torino (UNITO\_CHIMICA)

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 "Sintesi e caratterizzazione di materiali per dispositivi di recupero di energia termoelettrici e termoelettrogalvanici".

Responsabile scientifico ENEA: Luca La Notte

Responsabile scientifico Co-beneficiario: Claudia Barolo

## Indice

1	Risultati attesi .....	4
2	Risultati ottenuti.....	5
3	Prodotti attesi .....	8
4	Prodotti sviluppati .....	9
5	Analisi degli scostamenti su attività e risultati.....	10
6	Sintesi delle attività svolte .....	11
7	Dettaglio delle attività svolte.....	12
	7.1 Sintesi e caratterizzazione di polimeri organici semiconduttori .....	12
	7.2 Sintesi e caratterizzazione di polimeri di coordinazione di tipo p ed n.....	17
	7.3 Formulazione e ingegnerizzazione di miscele eutettiche profonde .....	18
8	Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte.....	21
9	Pubblicazioni scientifiche.....	22
10	Eventi di disseminazione .....	23

## Indice delle figure

Figura 1: Schema di reazione per la sintesi del P3HT. ....	12
Figura 2: <sup>1</sup> H-NMR del P3HT sintetizzato a diverse regioregolarità. ....	13
Figura 3: Effetto del trattamento con esano, misurato tramite <sup>1</sup> H-NMR. ....	14
Figura 4: TGA in N <sub>2</sub> di due batch di P3HT sintetizzati a temperatura diversa.....	15
Figura 5: DSC che evidenzia il picco di fusione e di cristallizzazione del P3HT. Sono stati effettuati dieci cicli per verificare la stabilità e la reversibilità del processo. ....	15
Figura 6: Uv-Vis-NIR del P3HT sotto forma di film drogato con diverse concentrazioni di FeCl <sub>3</sub> . ....	16
Figura 7: Schema di reazione per la sintesi del PEDOT:PSS.....	16
Figura 8: TGA in N <sub>2</sub> del PEDOT:PSS.....	17
Figura 9: Schema di reazione per la sintesi di polimeri di tipo p-n.....	17
Figura 10: Profili delle curve di TGA delle miscele NaCl:etilen glicole (sulla sinistra) e NaCl:glicerolo (sulla destra). ....	19
Figura 11: Alcune immagini tratte dal NIS Colloquium.....	24

## Indice delle tabelle

Tabella 1: Conducibilità ionica delle miscele più promettenti NaCl-Gli. ....	19
Tabella 2: Conducibilità ionica della miscela NaCl-EG 1:14 in funzione della temperatura.....	20

## 1 Risultati attesi

Come da capitolato vigente, si intendono produrre diverse classi di materiali (eventualmente ottimizzate in seguito ai feedback ricevuti dal co-beneficiario UNIRM2\_DIE\_2, LA3.4), che possano essere alternativamente utilizzate in dispositivi termoelettrici o termoelettrogalvanici.

Nel caso dei polimeri organici per dispositivi termoelettrici, questi dovranno avere performance ottimali in termini di: (i) un'elevata stabilità termica ( $T_d > 250\text{ }^\circ\text{C}$ ), (ii) la capacità di formare film micrometrici ( $> 50\text{ nm}$ ) e, una volta depositati come film sottile, (iii) una conducibilità elettrica  $> 100\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  e (iv) una temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ) al di fuori dell'intervallo operativo del dispositivo.

Nel caso, invece, dei Deep Eutectic Solvents utilizzati come elettroliti in dispositivi termoelettrogalvanici, questi dovranno avere performance ottimali e specificatamente (i) una conducibilità elettrica  $> 10\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

## 2 Risultati ottenuti

Lista dei risultati ottenuti:

- Sintesi controllata di materiali a base politiofenica come il poli(3-esil tiofene)(P3HT) e il polistirene solfonato di poli(3,4-etilendiossiofene) (PEDOT:PSS) e relative caratterizzazioni paragonate allo stato dell'arte.
- Sintesi di P3HT a diversa regioiregolarità per studiare l'effetto della stessa sulle proprietà termoelettriche.
- Analisi della stabilità termica tramite misure termogravimetriche (TGA).
- Analisi della stabilità termica tramite misure calorimetriche (DSC).
- Il P3HT è stabile in aria e presenta una temperatura di decomposizione maggiore del target di progetto ( $T_d > 250$  °C), prendendo come temperatura di decomposizione la perdita al 5% della massa iniziale.
- Realizzazione di film, free standing e pellets. Ottime capacità filmanti che rendono possibili deposizioni di diverso tipo come spin coating, blade coating e drop casting.
- Non si evidenzia una significativa temperatura di transizione vetrosa all'interno del range operativo di un possibile dispositivo termoelettrico composto dal suddetto materiale.
- Drogaggio del P3HT con  $\text{FeCl}_3$  e  $\text{I}_2$ . L'impiego di questi dopanti permette di modulare finemente la conducibilità elettrica del P3HT e quindi di trovare il miglior trade off tra una elevata conducibilità elettrica e un buon coefficiente di Seebeck. Inoltre, il P3HT può essere addizionato con GNP (Graphene NanoPlatlets), beneficiando dell'effetto sinergico ottenuto dall'elevato Seebeck del P3HT e della buona conducibilità dei GNP, come illustrato da UNIRM2\_DIE\_2 (vedasi LA3.4).
- Sintesi del PEDOT:PSS e relativa caratterizzazione chimico/fisica con paragone con lo stato dell'arte.
- Studio del comportamento termico del PEDOT:PSS valutato tramite TGA e DSC. Stabilità termica al di sopra del target di progetto ( $T_d > 250$  °C)
- Il PEDOT:PSS presenta ottime capacità filmanti. È stato ottenuto sia in stato solido, sia come film sottile che come dispersione acquosa.
- Sintesi di polimeri di coordinazione caratterizzati da un core organico composto da un anione tetratiolato ( $\text{C}_2\text{S}_4^{2-}$ ) e un centro metallico a base di Ni o Cu, ottenendo così sia polimeri di tipo n che di tipo p.
- Studio della stabilità termica dei polimeri di coordinazione tramite TGA e DSC.
- Ottima stabilità termica e termo-ossidativa: si evidenzia una temperatura di decomposizione di circa 240 °C, prossima al target di 250 °C.
- Assenza di una temperatura di transizione vetrosa nell'intervallo misurato, in linea con il target di progetto.
- Buoni valori di conducibilità elettrica e in particolare il poly[Kx(NiETT)] (polimero di tipo n) e il poly[Kx(Cu(I)ETT)] (polimero di tipo p) presentano valori di conducibilità, a 293K, rispettivamente di 0.04 S/cm e 3.1 S/cm.

- Investigazione delle proprietà filmanti e studio sulla processabilità dei polimeri di coordinazione.
- Ottenimento sia di pellet che dei film, permettendo in principio l'ottenimento di dispositivi adattabili alle diverse geometrie del contesto degli edifici.
- Studio basato sulle metriche della *green chemistry*: utilizzo di acqua micellare come mezzo sostenibile per stabilizzare e processare i polimeri di coordinazione, evitando l'uso di solventi. Tale attività (la sintesi in presenza di tensioattivi) è stata realizzata basandosi sull'esperienza ventennale nel campo del Professor Quagliotto.
- Sintesi *green* preliminari in fase micellare per ottenere materiali di coordinazione a basso E-factor, verso una chimica di processo più verde.
- Progettazione, formulazione e caratterizzazione di miscele eutettiche profonde (DESS, Deep Eutectic Solvents), composte da un donatore di legame idrogeno (HBD, Hydrogen Bond Donor) e un accettore di legame idrogeno (HBA, Hydrogen Bond Acceptor).
- Selezione dei componenti basata sul miglior bilanciamento tra elevata sostenibilità, basso costo e diffusa disponibilità. Tale bilanciamento ha portato alla selezione di polioli sostenibili (i.e. sottoprodotti di diversi processi industriali) a catena corta quali glicerolo (Gli) ed etilenglicole (EG), e al cloruro di sodio (NaCl) come HBA .
- Analisi delle proprietà termiche delle miscele tramite tecniche quali la calorimetria a scansione differenziale (DSC) e l'analisi termogravimetrica (TGA), le quali hanno evidenziato che le miscele a base di etilenglicole risultano stabili tra -20 °C (punto di solidificazione) e +100 °C (temperatura di degradazione) mentre quelle a base di glicerolo tra i -70 °C (punto di solidificazione) e +150 °C (temperatura di degradazione).
- Analisi delle proprietà di trasporto di alcune miscele ottimizzate. Le miscele a base di etilenglicole mostrano una viscosità significativamente inferiore rispetto a quelle a base di glicerolo, con conseguente miglioramento delle proprietà di trasporto ionico: nello specifico le miscele a base di EG o Gli hanno mostrato una conducibilità massima di circa 4 mS/cm o circa 0.2 mS/cm, rispettivamente.
- Conseguimento degli obiettivi di progetto per la miscela NaCl-EG 1:14 che ha mostrato conducibilità superiori ai 10 mS/cm (a 55 °C).
- Miglioramento delle proprietà di trasporto delle miscele più viscosi a base di glicerolo grazie l'ingegnerizzazione della miscela mediante l'aggiunta controllata di acqua: la miscela NaCl:Gli:H<sub>2</sub>O 1:10:8 ha mostrato conducibilità > 10 mS/cm già a temperature inferiori ai 35 °C.

## IMPATTO DEI RISULTATI OTTENUTI

I classici materiali organici termoelettrici sintetizzati, come il P3HT e il PEDOT:PSS (con regioregolarità, peso molecolare e livello di doping controllato rispettivamente), hanno il potenziale di migliorare l'efficienza nella conversione dell'energia termica in energia elettrica, contribuendo a ridurre il consumo energetico e a sfruttare il calore residuo prodotto in vari ambienti. Inoltre, l'utilizzo di materiali come i polimeri di coordinazione a base di Ni e Cu potrebbe portare allo sviluppo di dispositivi termoelettrici più efficienti, con possibili applicazioni in contesti civili. La possibilità di ottenere dispositivi adattabili alle geometrie degli edifici, tramite film o pellet, rende queste tecnologie particolarmente promettenti per l'uso nelle soluzioni energetiche a livello locale. Inoltre, la sintesi in fase micellare per ridurre

l'e-factor supporta l'obiettivo di una chimica più sostenibile, con un impatto positivo sulla produzione di dispositivi eco-compatibili. Il miglioramento delle tecniche di produzione di dispositivi termoelettrici potrebbe, infine, stimolare l'adozione di tecnologie verdi nel settore energetico, con benefici a lungo termine per il sistema elettrico nazionale.

Lo sviluppo di miscele eutettiche innovative, caratterizzate da un basso costo ed elevata sostenibilità, rappresenta un primo passo verso il loro utilizzo come elettroliti in sistemi termoelettrog galvanici, mostrando importanti potenzialità per ampliare le possibilità tecnologiche per il recupero di calore dagli edifici. Essendo un campo di frontiera, la ricerca continua al fine di ottimizzare ulteriormente le formulazioni elettrolitiche per migliorarne le proprietà di trasporto, facilitarne l'integrazione in dispositivi convenzionale e minimizzarne i costi di produzione.

### 3 Prodotti attesi

Lista dei prodotti attesi come da capitolato vigente:

- Rapporto tecnico-scientifico contenente:
  - descrizione dei metodi di sintesi dei materiali;
  - descrizione delle tecniche di modulazione delle proprietà dei materiali sintetizzati;
  - focus sulla sostenibilità dei materiali prodotti.
- Campioni di materiali in forma di polvere basati su:
  - polimeri organici con performance ottimali per dispositivi TEG;
  - sistemi redox alternativi con performance ottimali per dispositivi TEGG.

## 4 Prodotti sviluppati

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

- descrizione dei metodi di sintesi dei materiali;
- descrizione delle tecniche di modulazione delle proprietà dei materiali sintetizzati;
- focus sulla sostenibilità dei materiali prodotti.

Inoltre, sono stati sintetizzati materiali in forma di polvere basati su:

- 1) P3HT a bassa regioregolarità (<80%)
- 2) P3HT a media regioregolarità (80-90%)
- 3) P3HT ad alta regioregolarità (>95%)
- 4) PEDOT:PSS
- 5) Poly[Kx(Ni<sup>2+</sup>)<sub>2</sub>]
- 6) Poly[Kx(Cu(I))<sub>2</sub>]
- 7) Polimeri di coordinazione a base rame

Relativamente ai materiali DES, le seguenti miscele sono state formulate a diversi rapporti molari:

- 1) NaCl-Glicerolo
- 2) NaCl-Glicole etilenico
- 3) NaCl-Glicerolo-Acqua

Tutti i materiali sono stati condivisi con il co-beneficiario UNIRM\_DIE\_2 (LA3.4).

## 5 Analisi degli scostamenti su attività e risultati

Per i materiali a base di semiconduttori organici come P3HT, GNP:P3HT o polimeri di coordinazione come il poly[Kx(NiETT)] e poly[Kx(Cu(I)ETT)], non si è raggiunta una conducibilità elettrica superiore a 100 S/cm. Questi ultimi presentano valori di conducibilità, a 293K, rispettivamente di 0.3 S/cm e 3.1 S/cm. Tali valori sono inferiori rispetto al target di progetto (100 S/cm), ma si sottolinea che la conducibilità dei suddetti materiali è stata misurata senza alcun trattamento di drogaggio che spesso, seppur aumenti la conducibilità elettrica, lede la stabilità del materiale minando un suo possibile impiego in dispositivi commerciali. Inoltre, si sottolinea che questi materiali sono stabili in aria e non necessitano di particolari condizioni di stoccaggio, cosa molto rara per i materiali di tipo n che, se mantenuti in atmosfera di aria, diventano instabili e meno conduttivi. Infine, questi valori di conducibilità risultano sufficienti e sono accompagnati da coefficienti di Seebeck soddisfacenti, indispensabili per avere dei materiali termoelettrici altamente performanti. Dunque, minore conducibilità elettrica non ha impedito la generazione di una adatta potenza termoelettrica come da target di progetto di UNIRM2\_DIE\_2 (LA3.4). Risulta quindi risolto positivamente il rischio di "film polimerici con conducibilità elettriche minore del target di progetto", dato che i valori misurati da UNIRM2\_DIE\_2 hanno permesso di raggiungere densità di potenza a bassi salti termici in linea con gli obiettivi del progetto, ottenendo quindi materiali e dispositivi termoelettrici come da specifiche. Inoltre, i suddetti materiali hanno dimostrato performances analoghe sia come pellet che da film, risolvendo il rischio preventivato di UNIRM2\_DIE\_2: "insufficienti performances del prototipo di modulo termoelettrico ottenuto mediante design unileg con elementi tridimensionali (3D) ottenuti dai materiali testati in forma planare (2D)."

Nel caso dei DES, la conducibilità elettrica è stata incrementata mediante l'aggiunta controllata di acqua, in particolare per le miscele più viscosi a base di glicerolo, riuscendo ad ottenere conducibilità superiori a 10 mS/cm.

Dal punto di vista economico, si rileva un leggero scostamento sui costi di personale, dovuto a un extra impegno del personale coinvolto per approfondimenti legati all'attività di ricerca relativa alla valutazione ed implementazione di metodi sostenibili per la sintesi dei materiali, dove si è resa necessaria la competenza specifica (preventivamente non considerata) di un professore associato in luogo di quella del solo giovane ricercatore. Lo scostamento della voce di spesa per costi di esercizio si lega ad un impegno economico leggermente inferiore rispetto a quello inizialmente preventivato. Gli scostamenti evidenziati non hanno influenzato il raggiungimento degli obiettivi e dei risultati attesi dalla LA3.5.

## 6 Sintesi delle attività svolte

Sono stati sintetizzati materiali a base di politiofenica, come P3HT e PEDOT:PSS. Il P3HT è stato sintetizzato e caratterizzato in diverse forme per valutare l'effetto della regioregolarità sulle proprietà termoelettriche. Sono stati sintetizzati diversi batch di PEDOT:PSS variando il rapporto tra PEDOT e PSS. Inoltre, è stato studiato l'effetto dei trattamenti con solvente. Sono stati sviluppati polimeri di coordinazione a base di Ni e Cu che presentano ottima stabilità termica e buoni valori di conducibilità elettrica e coefficienti di Seebeck elevati. Sono stati processati e formulati sia come pasticche che come film. È stato investigato l'uso di acqua micellare per una sintesi più sostenibile e a basso impatto ambientale, portando all'ottenimento di materiali a basso E-factor. Sono stati formulati DES binari o ternari a base di glicerolo o etilenglicole e NaCl, i cui valori di stabilità termica, viscosità e conducibilità elettrica sono stati ottimizzati.

## 7 Dettaglio delle attività svolte

### 7.1 Sintesi e caratterizzazione di polimeri organici semiconduttori

L'ottenimento di nuovi materiali termoelettrici è fondamentale per lo sviluppo e il progresso di moduli termoelettrici capaci di adattarsi in contesti innovativi volti al recupero di calore dissipato a bassa temperatura, combinando efficienza energetica e sostenibilità. In questo contesto si inserisce l'attività di UniTo, condotta seguendo un approccio sperimentale mirato alla sintesi e caratterizzazione di materiali termoelettrici in grado di garantire stabilità, buone prestazioni e adattabilità in contesti innovativi come il settore edilizio, in linea le indicazioni fornite da ENEA (LA3.1).

In merito al task 1 "Sviluppo di materiali per dispositivi TEG", sono stati sintetizzati materiali a base politiofenica, come P3HT e PEDOT:PSS, per l'applicazione in dispositivi termoelettrici. Pur essendo polimeri disponibili a livello commerciale, si è scelto di sintetizzarli per valutarne con maggiore attenzione le proprietà, i livelli di impurezze ed il loro effetto sulle proprietà conduttive e termoelettriche in ragione del processo di sintesi e di purificazione effettuato.

Il P3HT (poli(3-esil tiofene)) è stato studiato in diverse forme, con vari livelli di regioregolarità, per valutare l'effetto della stessa sulle proprietà termoelettriche. La regioregolarità, che si riferisce alla disposizione regolare delle catene polimeriche lungo il polimero, gioca un ruolo fondamentale nell'ottimizzazione delle proprietà elettriche del P3HT. I P3HT a diversa regioregolarità sono stati ottenuti per polimerizzazione ossidativa con  $\text{FeCl}_3$  in atmosfera inerte e a temperatura variabile, come mostrato in figura 1.

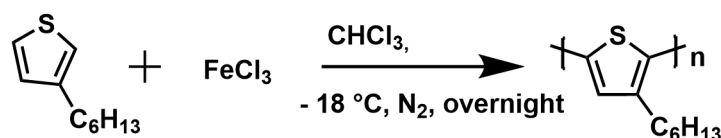


Figura 1: Schema di reazione per la sintesi del P3HT.

Successive estrazioni Soxhlet con esano aumentano ulteriormente il grado di regioregolarità. Il P3HT a regioregolarità maggiore è stato sintetizzato attraverso una reazione di Grignard. Sono state effettuate delle prove preliminari di sintesi del P3HT in FlowSyn con lo scopo di scalare, efficientare e automatizzare l'ottenimento del suddetto materiale in previsione di un successivo adattamento del processo su larga scala. I P3HT ottenuti sono stati caratterizzati tramite tecniche chimico-fisiche ed elettrochimiche. Infatti, la spettroscopia  $^1\text{H-NMR}$  ha permesso la stima del grado di regioregolarità (figura 2 e 3) tramite integrazione dei picchi metilenici, mentre la spettroscopia FTIR-ATR ha fornito informazioni roto-vibrazionali del materiale.

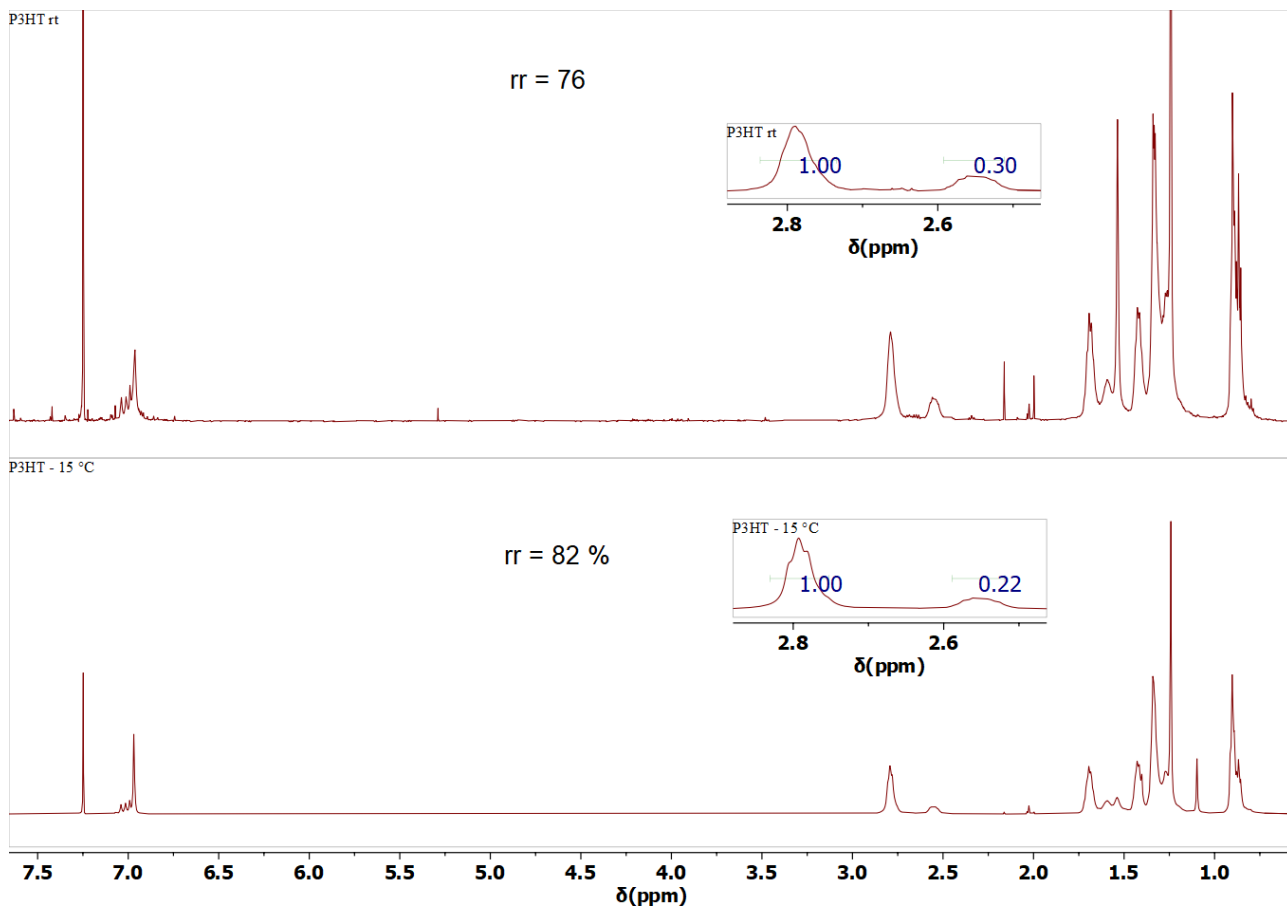


Figura 2: <sup>1</sup>H-NMR del P3HT sintetizzato a diverse regioregolarità.

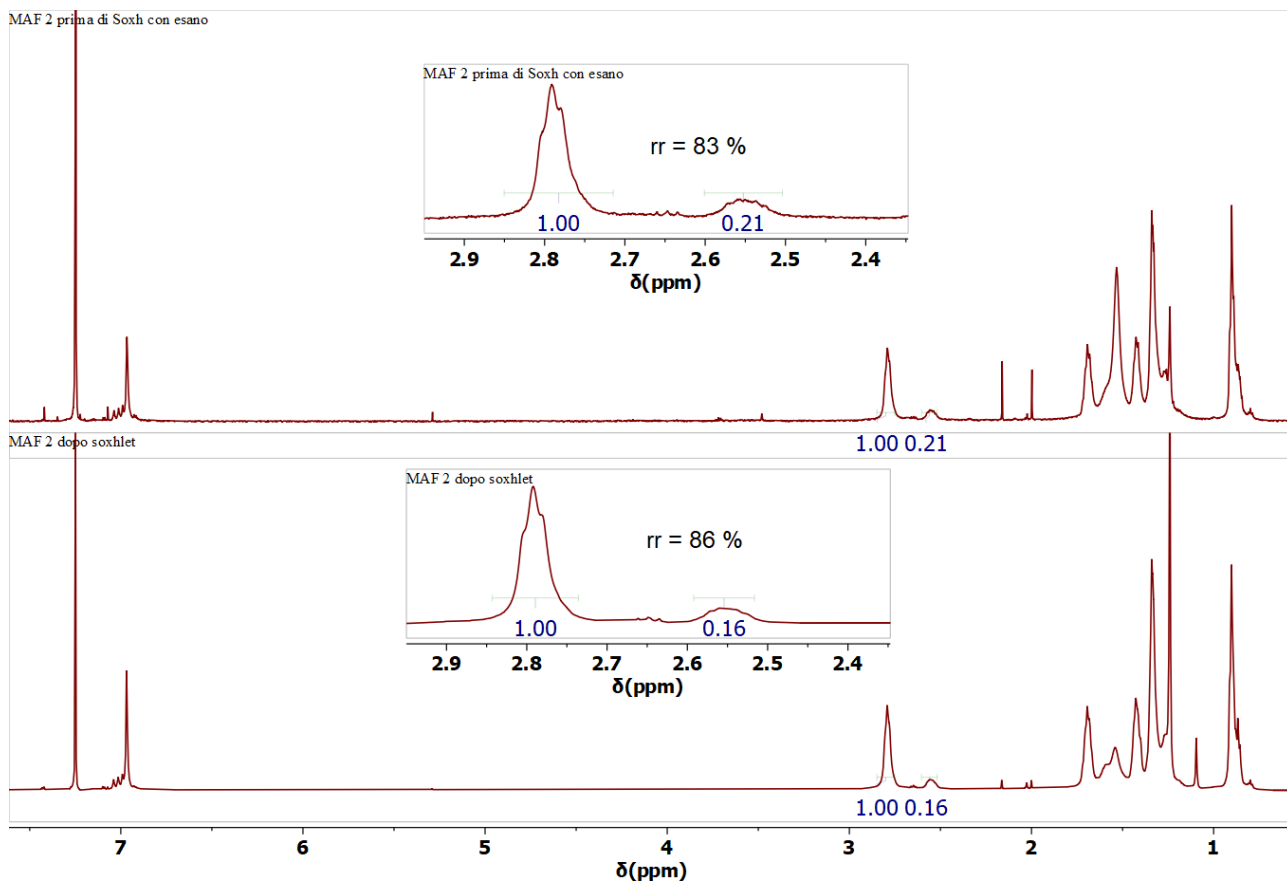


Figura 3: Effetto del trattamento con esano, misurato tramite  $^1\text{H-NMR}$ .

La stabilità termica e termoossidativa, mostrata in figura 4, è stata analizzata tramite TGA, sia in azoto che in aria, i cui termogrammi, in linea con la letteratura, mostrano una temperatura di decomposizione maggiore dei KPI di progetto. Inoltre, tramite analisi DSC, come in figura 5, è stato possibile determinare gli intervalli di fusione e cristallizzazione del materiale. Il P3HT più regioregolare presenta il picco di fusione più netto, indice di una maggiore cristallinità del materiale e anche dopo 10 cicli termici non subisce variazioni significative, indice dell'ottima stabilità del materiale.

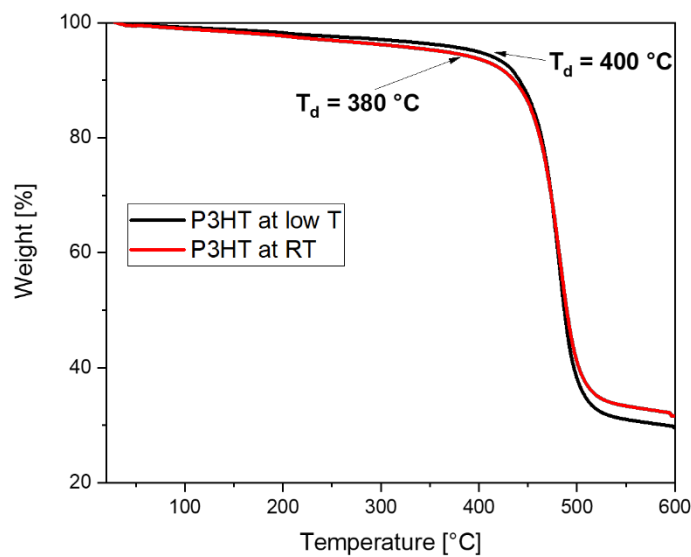


Figura 4: TGA in N<sub>2</sub> di due batch di P3HT sintetizzati a temperatura diversa.

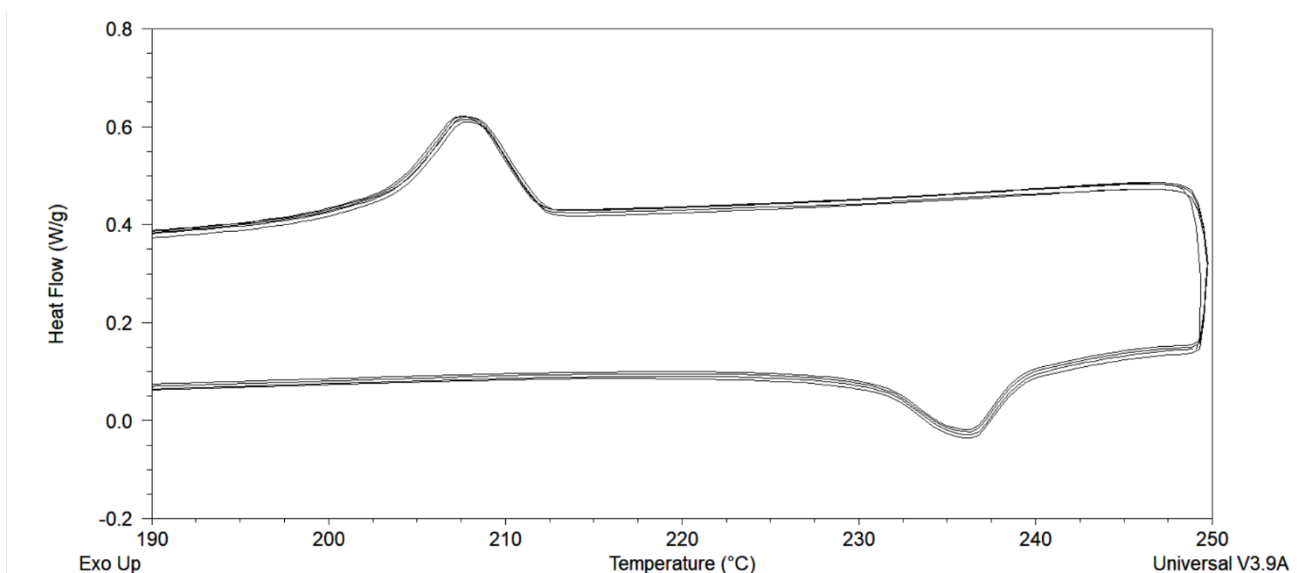


Figura 5: DSC che evidenzia il picco di fusione e di cristallizzazione del P3HT. Sono stati effettuati dieci cicli per verificare la stabilità e la reversibilità del processo.

Ulteriori investigazioni sono state effettuate con spettroscopia Uv-Vis e voltammetria ciclica che, combinate, hanno permesso di determinare i livelli energetici HOMO-LUMO e la bandgap del P3HT. Infine, la morfologia è stata studiata tramite FE-SEM. Successivamente, il P3HT è stato depositato come film sottile per spin coating e successivamente drogato con FeCl<sub>3</sub> a diverse concentrazioni. Il film è stato quindi analizzato nuovamente tramite spettroscopie ottiche e vibrazionali, evidenziando una drastica variazione dell'intensità e posizione dei picchi di assorbimento ottici e vibrazionali. Si formano, infatti, due bande nel NIR, assenti nello spettro pristino, causate dalla formazione di portatori di carica di tipo polaronico e/o bipolaronico, come mostrato in figura 6. È stato studiato anche l'effetto del drogaggio con vapori di I<sub>2</sub> a temperatura ambiente. Per entrambi i dopanti, è stata monitorata la stabilità in aria post drogaggio tramite Uv-Vis-NIR e FTIR-ATR.

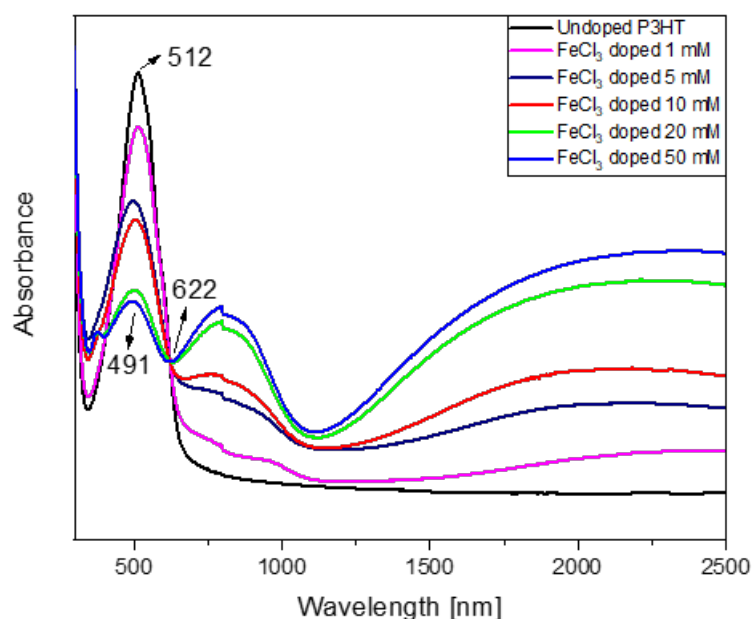


Figura 6: Uv-Vis-NIR del P3HT sotto forma di film drogato con diverse concentrazioni di  $\text{FeCl}_3$ .

In entrambi i casi, la resistenza del film diminuisce con l'aumento del livello di doping, tuttavia, nel tempo e in presenza di aria, si osserva un fenomeno reversibile di dedoping, evidenziato anche da analisi AFM. È stata quindi studiata, in collaborazione con UNIRM2\_DIE\_2 (LA3.4), l'aggiunta di GNP al P3HT, in modo da beneficiare dell'elevata stabilità dei GNP e del Seebeck del P3HT. Il PEDOT:PSS (polistirene solfonato di poli(3,4-etilendirossitiofene)) è stato sintetizzato in diversi batch, per polimerizzazione ossidativa, variando il rapporto tra i componenti PEDOT e PSS (polistirene solfonato) per esplorare come questa variazione influenzi le caratteristiche del materiale. Lo schema della sintesi del PEDOT:PSS è mostrato in figura 7.

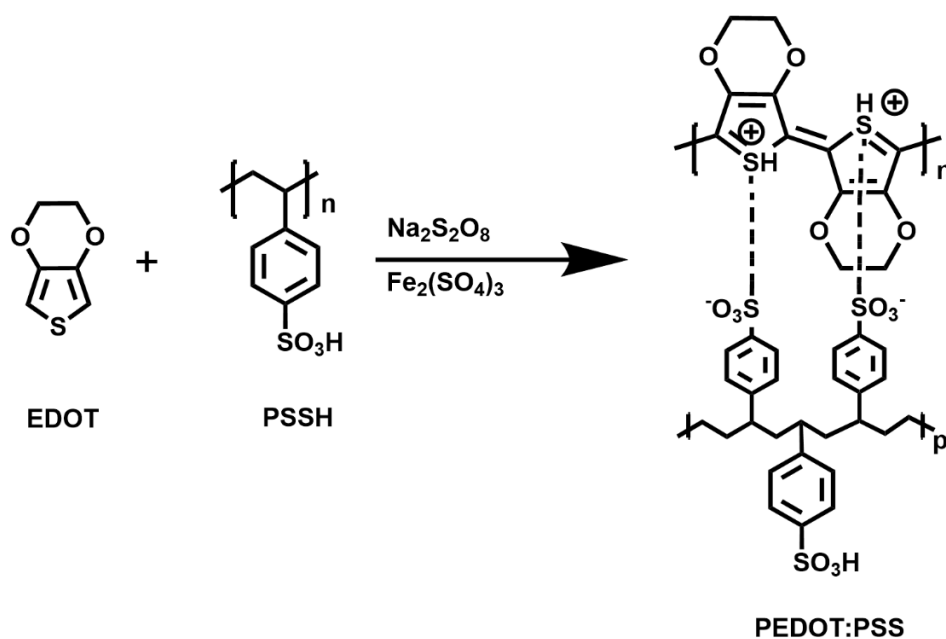


Figura 7: Schema di reazione per la sintesi del PEDOT:PSS.



I materiali ottenuti sono dei polimeri di coordinazione composti da un centro metallico (Ni o Cu) e un legante organico come il tetratiolato "ett". Questi sistemi sono altamente coniugati e sono caratterizzati da una elevata insolubilità nei solventi organici convenzionali che ne preclude caratterizzazioni da soluzione. Sono state ottenute sia delle pasticche tramite pressa meccanica che film. Questi ultimi sono stati ottenuti a partire da dispersioni in diversi solventi come acetonitrile e acqua, consentendo di esplorare diversi metodi di deposizione e di fabbricazione di dispositivi termoelettrici. I materiali sono stati caratterizzati tramite spettroscopia FTIR-ATR e Uv-Vis-NIR da stato solido, evidenziando la presenza di gruppi funzionali diagnostici per i suddetti sistemi. La morfologia, nonché la composizione atomica, è stata studiata tramite analisi FE-SEM. I materiali sintetizzati sono caratterizzati da una buona stabilità termica e termo-ossidativa, evidenziata da analisi in TGA, con temperature di decomposizione prossime ai 250 °C, anche in presenza di atmosfera ossidante. Inoltre, le caratterizzazioni tramite DSC hanno mostrato una completa assenza di transizioni di fase, evidenziando quindi la loro struttura comune a scala. Sono stati misurati buoni valori di conducibilità elettrica, che sono stati particolarmente elevati per i polimeri poly[Kx(Ni<sub>ett</sub>)] e poly[Kx(Cu(I)ett)]. I polimeri di tipo n, come il poly[Kx(Ni<sub>ett</sub>)], hanno mostrato valori di conducibilità pari a 10<sup>-2</sup> S/m, mentre i polimeri di tipo p, come poly[Kx(Cu(I)ett)], hanno raggiunto valori di conducibilità di 1 S/m.

In merito al task 3 "Valutazione della sostenibilità dei materiali prodotti", è stata incrementata la sostenibilità esplorando l'uso di acqua micellare come agente disperdente dei polimeri di coordinazione, riuscendo ad ottenere dispersioni stabili. Inoltre, è stato investigato l'utilizzo di acqua micellare come ambiente di reazione per questa classe di polimeri, permettendone di ridurre l'impatto ambientale, evitando l'uso di solventi potenzialmente dannosi e riducendo l'E-factor, una delle principali metriche della chimica sostenibile. La sintesi micellare in ambiente acquoso offre vantaggi in termini di accessibilità dei reagenti e di costo, poiché l'acqua è una risorsa facilmente disponibile, a basso costo e non tossica. L'approccio di utilizzare acqua micellare per la stabilizzazione e la processabilità di questo tipo di polimeri è altamente innovativo e potrebbe rappresentare una svolta nel design di materiali termoelettrici, riducendo la necessità di processi chimici complessi e altamente energetici.

### 7.3 Formulazione e ingegnerizzazione di miscele eutettiche profonde

In merito al task 2 "Sviluppo di materiali per dispositivi TEGG", sono state condotte le attività riguardanti lo sviluppo di elettroliti sostenibili per applicazioni termoelettrogalvaniche. Tale attività ha riguardato la formulazione e la caratterizzazione di miscele eutettiche profonde (deep eutectic solvents, DESs) composte da un donatore di legame idrogeno (hydrogen bond donor, HBD) e un accettore di legame idrogeno (hydrogen bond acceptor, HBA), che sono stati accuratamente selezionati al fine di trovare il miglior bilanciamento tra sostenibilità, disponibilità e basso costo. A seguito di una prima fase di screening, polioli sostenibili quali glicerolo (Gli) ed etilenglicole (EG), entrambi ottenibili come sottoprodotti da diversi processi industriali sono stati selezionati e accoppiati con il cloruro di sodio (NaCl), uno dei sali più comuni, meno costosi e facilmente reperibili facente ruolo di HBA. L'utilizzo di analisi termiche quali la calorimetria differenziale a scansione (DSC) e l'analisi termogravimetrica (TGA) ha permesso di stimare l'intervallo di temperatura di utilizzo delle miscele, il quale si è rivelato sufficientemente ampio: tra i -20 e +100 °C per le miscele a base di EG e tra i -70 e +150 °C per quelle a base di Gli, dove, in entrambi i casi, il valore minimo si riferisce alla temperatura di

solidificazione della miscela e il valore massimo alla degradazione della stessa (vedasi figura 10).

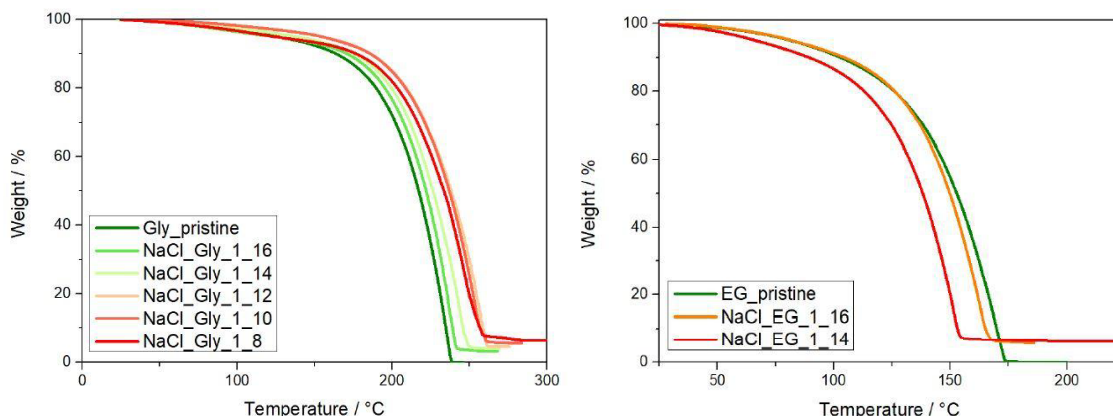


Figura 10: Profili delle curve di TGA delle miscele NaCl:etilen glicole (sulla sinistra) e NaCl:glicerolo (sulla destra).

Per valutare l'applicabilità di queste miscele in dispositivi elettrochimici, sono state analizzate viscosità e conducibilità ionica. Le miscele a base di etilen glicole hanno mostrato una viscosità significativamente inferiore rispetto a quelle a base di glicerolo, con conseguente miglioramento della conducibilità ionica, circa 4 mS/cm contro 0.2 mS/cm. La conducibilità ionica delle miscele è stata monitorata anche in funzione della temperatura. Infatti, l'aumento di quest'ultima permette il miglioramento esponenziale (secondo l'equazione di Vogel-Fulcher-Tammann) delle proprietà di trasporto. La miscela NaCl-EG 1:14 ha superato i 10 mS/cm già a 55 °C, temperatura operativa accettabile secondo le stabilità termiche evidenziate sopra. Parallelamente, anche l'aggiunta controllata di acqua ha permesso di incrementare ulteriormente le proprietà di trasporto delle miscele, in particolare per quanto riguarda quelle più viscosi a base glicerolo. Infatti, la miscela NaCl-Gli 1:10, con il 15% in peso di acqua, ha raggiunto una conducibilità superiore a 10 mS/cm, mantenendo la stabilità termica grazie all'intrappolamento molecolare dell'acqua nella sua struttura eutettica.

Tabella 1: Conducibilità ionica delle miscele più promettenti NaCl-Gli.

Mixture	Ionic conductivity / mS cm <sup>-1</sup>	
	25 °C	35 °C
NaCl-Gly 1-10	<b>0.186</b>	<b>0.376</b>
NaCl-Gly-H <sub>2</sub> O 1-10-4	<b>4.02</b>	<b>6.02</b>
NaCl-Gly-H <sub>2</sub> O 1-10-8	<b>6.67</b>	<b>12.5</b>

Tabella 2: Conducibilità ionica della miscela NaCl-EG 1:14 in funzione della temperatura.

NaCl-EG 1:14	Ionic conductivity / mS cm <sup>-1</sup>					
	25 °C	35 °C	45 °C	55 °C	65 °C	75 °C
	4.21	5.92	7.84	9.92	12.1	14.4

Le miscele DES formulate, basate su polioli sostenibili e un sale abbondante, si sono distinte per la combinazione di un'ampia finestra operativa di temperatura e proprietà chimico-fisiche, ovvero viscosità e quindi conducibilità ionica, facilmente modulabili. Gli sviluppi futuri si concentreranno sull'analisi dettagliata (già ampiamente iniziata) delle interazioni molecolari all'interno delle miscele eutettiche, tramite lo sfruttamento di calcoli computazionali DFT e studi strutturali tramite diffusione dei raggi X a piccoli angoli (SAXS). Queste indagini potranno fornire informazioni fondamentali per il design di nuovi elettroliti eutettici con prestazioni superiori.

I materiali sviluppati in questo progetto hanno un potenziale significativo per essere utilizzati in dispositivi termoelettrici, che sono fondamentali per la conversione diretta di energia termica in energia elettrica. In particolare, i dispositivi termoelettrici potrebbero essere applicati per il recupero del calore all'interno degli edifici, rendendo più efficienti le strutture edilizie e contribuendo al risparmio energetico. La possibilità di ottenere dispositivi adattabili a diverse geometrie edilizie è un ulteriore vantaggio, poiché consente di progettare sistemi termoelettrici flessibili e versatili per una varietà di applicazioni. Si prevede di approfondire ulteriormente lo studio di questi materiali, in particolare attraverso l'adozione di tecniche avanzate di drogaggio o l'esplorazione di nuove tecniche sintetiche, con particolare focus all'ambiente acquoso. Tali approcci potrebbero contribuire ad aumentare ulteriormente la conducibilità elettrica e/o la sostenibilità dei materiali, migliorando così le loro performance nei dispositivi termoelettrici.

In merito al task 3 "Valutazione della sostenibilità dei materiali prodotti", i DES rappresentano sistemi costituiti da componenti biodegradabili, atossici e ottenibili da fonti rinnovabili. Presentano una bassa tossicità ambientale e possono essere ottenuti senza processi complessi o energeticamente dispendiosi.

Come descritto nel paragrafo 5, i materiali a base di semiconduttori organici e polimeri di coordinazione pur non superando i 100 S/cm di conducibilità elettrica, hanno comunque garantito il raggiungimento (ed in taluni casi anche il superamento) degli obiettivi di progetto grazie ai soddisfacenti coefficienti di Seebeck ed alla loro stabilità in aria. La loro conducibilità (intrinseca o dopo doping) ha permesso di ottenere densità di potenza adeguate, sia in forma di film che di pellet, risolvendo le criticità previste. Per i DES, l'aggiunta controllata di acqua ha incrementato la conducibilità oltre i 10 mS/cm, migliorando le prestazioni delle miscele più viscosse a base di glicerolo.

## 8 Contributo delle eventuali consulenze alle attività sopra descritte

All'interno della LA3.5 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 LA3.5:

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).

Pubblicazioni in corso di sottomissione:

- *Engineering Coordination Polymers for Enhanced Thermoelectric Performance* (in collaborazione con UNIRM2\_DIE\_2), 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 UNIRM2\_DIE\_2), 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 UNIRM2\_DIE\_2), 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 LA3.5:

Presentazione orale su invito al workshop "Technologies and Innovative Solutions for Energy Efficiency", presso il dipartimento di Fisica dell'Università degli Studi di Salerno. *"Synthesis, formulation and application of metal coordination polymers for clean energy production"*, Marcello Franzini, 18/10/24

Presentazione orale presso *"Italian-Japanese Symposium on Consensed Conjugation". Conjugation as the central molecular feature for new-generation energy harvesting systems*, Accademia di Medicina, Università di Torino. 14-15/10/2024

Presentazione orale presso 40<sup>th</sup> International & 20<sup>th</sup> European International Conference on Thermoelectrics - Krakow, Poland. *Printable thermoelectric devices based on organic semiconductor composites for low-temperature grade energy harvesting* - S. Muhammad, M. Franzini, S. Galliano, M. Bonomo, C. Barolo, L. La Notte, A. Reale. 30-06/04-07/2024

Presentazione orale presso International Conference on Environment and Electrical Engineering - Rome, Italy. *"Graphene-based organic polymer composites for improved thermoelectric properties near room temperature"* - A. Reale, S. Muhammad, F. Zarotti, M. Franzini, S. Galliano, M. Bonomo, C. Barolo, L. La Notte. 17-20/06/2024

Presentazione orale presso EUCHEMSIL2024 - 29th EUCHEMS Conference on Monten Salts and Ionic Liquids, Santiago di Compostela, Spagna. *A comprehensive study of NaCl-polyol mixtures: affordable and green electrolytes for electrochemical energy storage systems*. D. Motta, G.A. Elia, A. Damin, S. Nejrotti, C. Gerbaldi, C. Barolo and M. Bonomo. 22/04/2024

Presentazione orale presso il 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. *Sintesi e applicazioni di polimeri di coordinazione per dispositivi termoelettrici* - C. Barolo. 27/11/2024

Poster presso IWES 2024 - Third Italian Workshop on Energy Storage, Roma, Italia. *Deep Eutectic Solvents as a potential solution for the new generation of energy storage systems: from electrochemical to thermoelectric devices*. D. Motta, S. Nejrotti, G.A. Elia, A. Damin, S. Galliano, A. Reale, C. Gerbaldi, C. Barolo and M. Bonomo. 07/02/2024

Organizzazione del Simposio a carattere internazionale - NIS colloquium *"Innovative solutions for energy recovery and storage, and buildings monitoring (23/02/2024)* organizzato dal gruppo MOF del dipartimento di Chimica di UNITO in collaborazione con ENEA ([https://www.nis.unito.it/colloquia/NIS\\_2024\\_02\\_23/](https://www.nis.unito.it/colloquia/NIS_2024_02_23/))

Relatori invitati: Prof.ssa Marina Freitag (Università di Newcastle), Prof. Eugene Katz (Università di Ben-Gurion) e Prof. Andrea reale, Prof.ssa Marilena Carbone, Aldo di Carlo (Università di Roma Tor Vergata), Prof. Alberto Castellero (Università di Torino), Prof. (Lorenzo

Maschio), Dr. Guerino Avallone (Università di Salerno), Dr. Giovanni Landi (ENEA), Dr. Luca La Notte (ENEA), Dr. Alessandro Lorenzo Palma (ENEA) e Dr. Alessandro Piovano (Politecnico di Torino).

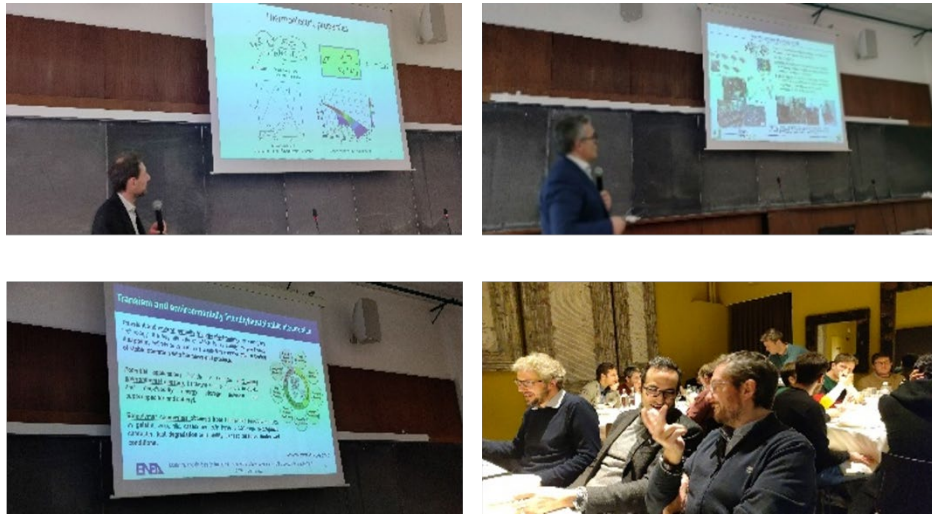


Figura 111: Alcune immagini tratte dal NIS Colloquium