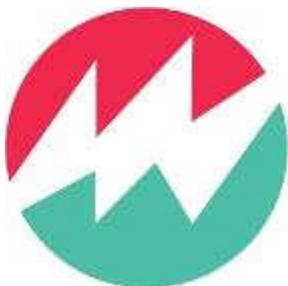


Associazione Italiana di Termoelettricità



In primo piano:

- Alberto Castelle-
ro sulla sosteni-
bilità economica
dei termoelettri-
ci
- Una nuova rubrica
sulle opportu-
nità di collabora-
zioni internazio-
nali
- Dove va l'indu-
stria termoelet-
trica?

L'Editoriale

Sostenibilità economica di materiali e processi per la tecnologia termoelettrica

di Alberto Castelle-
ro*

Uno degli aspetti chiave per la diffusione della tecnologia termoelettrica ai fini della conversione del calore disperso in energia elettrica è quello relativo alla sua sostenibilità economica.

Nella letteratura sono stati riportati diversi approcci all'analisi economica del termoelettrico. Secondo un primo criterio, la figura di merito ZT di diversi materiali termoelettrici viene normalizzata rispetto al costo per mole corrispondente¹. Questo approccio è limitato perché tiene conto solo del contributo del materiale, non considera le condizioni operative del sistema e

trascura i costi di assemblaggio del modulo e della sua integrazione in un generatore termoelettrico (TEG).

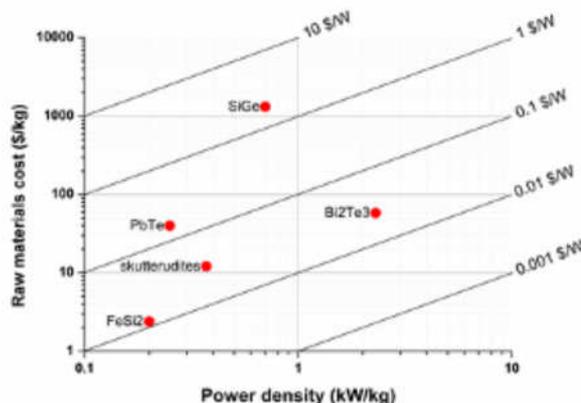
In occasione delle Giornate sulla Termoelettricità del 2015 organizzate presso l'Università di Milano Bicocca, incuriosito dall'argomento e stimolato dal Prof. Marcello Baricco, provai a fare un passo in avanti in questo tipo di analisi. Partendo da alcuni dati di densità di potenza per moduli costruiti con diversi materiali² e considerando il costo di mercato degli elementi grezzi, costruii un grafico in doppia scala logaritmica (v. figura) dove il costo per

unità di peso ($\$/\text{kg}$) è riportato in funzione della densità di potenza (W/g). Le linee diagonali rappresentano un valore costante del costo per unità di potenza prodotta basata solo sul costo dei materiali utilizzati. Ovviamente, materiali diversi si collocano su linee diverse, ma la cosa che mi sorprese fu che il contributo dei materiali al costo totale della potenza prodotta (stimato intorno a $10 \text{ \$/W}$ per un TEG a base Bi_2Te_3)³ risultasse essere circa un centesimo di quest'ultimo.

Questo risultato apparve contraddire l'opinione comune degli sviluppatori di materiali termoelettrici che privilegiava l'utilizzo di elementi abbondanti e poco costosi.

Un'analisi più completa che considera tutti i contributi al costo necessario per costruire un TEG - acquisto e manifattura dei materiali massivi, lavorazioni superficiali all'interfaccia materiale/modulo e scambiatori termici - ha confermato che i materiali contri-

(Continua a pagina 2)



Bollettino dell'Associazione Italiana di Termoelettricità

L'Editoriale

(Continua da pagina 1)

buiscono al costo totale per unità di potenza solo per poche unità percentuali⁴.

Un ulteriore passo in avanti nella riduzione dei costi consiste nell'ottimizzare la geometria (lunghezza, L , e frazione occupata, F) degli elementi termoelettrici all'interno del modulo⁵.

In questo caso lo scenario diventa più complesso. Nell'ipotesi di un sistema ottimizzato mediante riduzione dei fattori geometrici ($L=0.5$ mm, $F=0.05$) è possibile trovare un valore limite (circa 1 \$/cm³) del costo delle materie prime al di sotto del quale conviene sempre privilegiare materiali con elevato ZT, indipendentemente dal loro costo. Seguendo questo approccio, materiali

a base di Te (p.e. Bi₂Te₃, LAST) risultano economicamente equivalenti ad alcune leghe half Heusler e solo alcuni materiali ad elevato ZT, che necessitano processi complessi per la loro produzione, vengono penalizzati dal loro costo. Se si considerano sistemi massivi ($L=5$ mm, $F=0.5$), rappresentativi di quelli attualmente disponibili in commercio, il valore limite del costo delle materie prime al di sotto del quale il costo del sistema non dipende da quello del materiale, scende a circa 0.01 \$/cm³, rendendo poco convenienti i materiali a base di tellurio, attualmente impiegati nei dispositivi commerciali, rispetto alle leghe half Heusler e a Mg₂(Si,Sn).

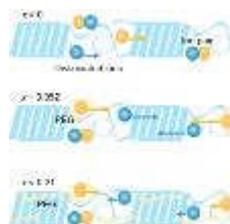
In queste diverse analisi non si è tenuto conto dell'effetto delle variazioni di prezzo delle materie prime,

dovute alla legge della domanda ed offerta, che ci si aspetta essere più marcato nel caso di materiali rari o fortemente localizzati in certe aree geografiche.

Assumendo di ottimizzare la geometria del modulo e di scegliere il materiale termoelettrico secondo i criteri sopra citati, risulta che il costo del TEG dipende in modo importante dal processo di assemblaggio del modulo e soprattutto dal sistema di scambio termico⁶. Si tratta quindi di ridurre l'impatto di questi due aspetti.

La manifattura del modulo avviene attualmente con procedure non standardizzate e quasi artigianali. Una possibile alternativa ai processi di assemblaggio utilizzati è rappresentata dalle tecniche di manifattura

(Continua a pagina 4)



Crispin presenta un sensore termoelettrico

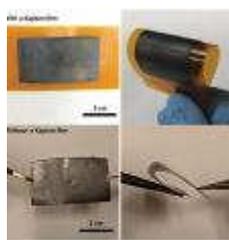
Leghe Half

Heusler

MgZnAgSb

con ZT di 1.3

tra 50 e 275°C



Compositi PANI-grafene ad alta efficienza

Segnalazioni dalla letteratura

Cominciamo quest rassegna con i risultati ottenuti da Zheng, Miao e coautori, sintetizzando la lega ternaria a struttura Half Heusler

Mg_{0.97}Zn_{0.03}Ag_{0.9}Sb_{0.95} (tipo p). L'articolo, apparso su *NanoEnergy*, riporta un valore di ZT medio pari a 1.3 da 50 C a 275 C. L'introduzione di difetti strutturali, microstrutturali e di porosità controllata ha portato a valori particolarmente bassi di conducibilità termica, 0.45 Wm⁻¹K⁻¹ a 150 C. Se questa performance, secondo il titolo dell'articolo, è *extraordinary*, le proprietà termoelettriche di Mg₃Sb_{0.6}Bi_{1.4} (tipo n) sono *exceptional*, a detta di Imasato, Kang e Snyder. Nel loro lavoro su *Energy Environ. Sci.*, la figura di merito determinata è compresa fra 1.0 e 1.2 da 30 C a 230 C, maggiore dei valori per Bi₂Te₃, grazie all'approccio del band-engineering e al controllo delle dimensioni dei grani.

Sempre restando a temperature prossime all'ambiente ma passando ai materiali organici, Hsieh e coautori dell'Università di Cincinnati hanno sintetizzato un composito polianilina/grafene-3D riportando, per film spessi circa 100 μm, un power factor di circa 82 μW m⁻¹K⁻² a

RT, il valore più alto determinato finora per sistemi PANI/nanostrutture di carbonio. I risultati sono pubblicati su *Nanoscale*

Interessante il lavoro a firma di Crispin, Linköping University e coautori, su *Nat. Comm.* La pubblicazione riguarda la fabbricazione di un modulo termoelettrico ionico polimerico come sensore di temperatura, stabile termicamente e chimicamente fino a 300 C. Il dispositivo è stato costruito con 18 gambe n e 18 gambe p a base di liquidi ionici

(Continua a pagina 3)

a cura di Alessia Famengo

Anno 6, Numero 2

Segnalazioni dalla letteratura

a cura di Alessia Famengo

(Continua da pagina 2)

inglobati in una matrice polimerica di PVDF. Anche questa volta, il coefficiente di Seebeck ionico misurato per questi elettroliti polimerici è *giante* e modulabile, portando ad un valore di α totale del dispositivo pari 0.333 VK^{-1} .

Spostandosi a temperature più alte, arriva il lavoro tutto *made in Italy* pubblicato dai colleghi Aversano, Bassani, Branz, Fanciulli, Ferrario, Boldrini, Baricco e Castellero sul [J. Alloys & Compounds](#), con il titolo "*Effect of rapid solidification on the synthesis and thermoelectric properties*

of Yb-filled CoSb₂ skutterudite". Si tratta di uno studio dettagliato che correla l'effetto di diversi processi e parametri di fabbricazione su struttura, microstruttura, diffusione del drogante con le proprietà termoelettriche in skutteruditi CoSb₁₂ contenenti Yb. Valori di ZT compresi fra 0.7 e 0.85 sono stati calcolati per le composizioni $0.20 < x < 0.25$ per Yb:CoSb₁₂ a 400 C.

Tutta italiana anche la pubblicazione "*AlTiN based thin films for degradation protection of tetraedrite thermoelectric material*", [J. Alloys & Compounds](#), di Battiston, Montagner, Fiameni, Famengo, Boldrini, Ferrario,

Fanciulli, Agresti e Fabrizio. Per proteggere dall'ossidazione e dalla degradazione termica materiali termoelettrici a base di tetraedriti, film a base di leghe AlTiN sono stati depositati via DC magnetron sputtering reattivo su pellet a stechiometria Cu(I)₁₀Cu(II)_{0.5}Ni₁Zn_{0.5}Sb₄S₁₃. I film con spessore di circa 450 nm sono risultati efficaci nel proteggere dall'ossidazione la superficie del pellet dopo 5 ore di trattamento termico a 450 C, mostrando grande stabilità meccanica e non interferendo con le proprietà termoelettriche della tetraedrite.



Alberto Castellero è l'autore dell'editoriale di questo numero del *Bollettino*

Collaborazioni nazionali ed internazionali

a cura di Monica Fabrizio

Apriamo una nuova rubrica dedicata ai bandi per collaborazioni nazionali ed internazionali. Le indicazioni dei soci saranno ovviamente benvenute, soprattutto quelle relative a bandi regionali che permettono la collaborazione di gruppi da altre regioni.

Cominciamo da link generali che sarebbe buona norma consultare regolarmente. Dal prossimo numero del *Bollettino* cercheremo di fare qualche specifico approfondimento.

Il Ministero degli Affari Esteri (MAECI) apre regolarmente bandi di collaborazione bilaterale. Attualmente sono in scadenza:

Bando per sostenere progetti bilaterali di [ricerca scientifico-tecnologica e di mobilità di ricer-](#)

[catori tra Italia ed Egitto](#). Il MAECI finanzia con 20/25 mila € all'anno i progetti ammessi, da co-finanziarsi per circa la stessa entità dall'Ente del PI proponente (con costi di personale, costi generali e altri eventuali fondi). Scadenza: 31-5-19. Settori che potrebbero essere di interesse per i soci AIT: (1) Energy from renewable resources; (2) Smart Cities & Smart Mediterranean Basic Sciences; (3) Material sciences and nanotechnologies

[Italia-Vietnam](#), bando per la raccolta di progetti congiunti per la cooperazione scientifico-tecnologica 2020-2022. Scadenza: 31-05-19. Possibili settori di interesse: (1) Environment and climate change; (2) Advanced Materials Technology; (3) Industry 4.0

[India](#). Bando per la raccolta di

progetti congiunti di ricerca e sviluppo industriale nell'ambito del Programma di Cooperazione Scientifica e Tecnologica Italia-India per il periodo 2019-2021. Scadenza: 28-06-19. Possibili settori di interesse: (1) Advanced Manufacturing and Materials; (2) Clean Tech (Renewables, Water, Environment); (3) Internet of Things (Smart Mobility, Smart Cities, Smart Manufacturing, Precision Agriculture etc.)

Un secondo sito importante è quello del MIUR, [Research of Italy](#), dove sono elencati tutti i bandi aperti. È perciò un "mare magnum" da cui cercheremo di selezionare quanto di interesse per i nostri soci.

Fateci sapere che ne pensate dell'iniziativa e buon lavoro a tutti!

Opportunità per collaborare con Egitto, India e Vietnam



Fondi per collaborazioni internazionali dal MAE

Bollettino dell'Associazione Italiana di Termoelettricità

L'Editoriale

(Continua da pagina 2)

additiva ("additive manufacturing" AM) che sono in rapida crescita e possono essere applicate sia ai materiali polimerici che a quelli metallici⁷. Potenzialmente le tecniche AM permettono di effettuare direttamente l'assemblaggio e di ottenere moduli riproducibili, lasciano più libertà dal punto di vista della geometria del dispositivo e sono intrinsecamente più idonee per la miniaturizzazione del prodotto.

Tuttavia, ci sono alcuni aspetti che devono essere valutati attentamente prima che i processi AM possano essere implementati nella filiera termoelettrica. Ad esempio, nella tecnica *Selective Laser Melting* (SLM), basata sulla fusione localizzata di un sottile letto di polveri metalliche che progressivamente va ad aggiungersi agli strati sottostanti, le condizioni di solidificazione sono molto lontane da quelle di equilibrio. Questo aspetto può potenzialmente rappresentare un vantaggio nel caso di sistemi che presentano un percorso di solidificazione complesso, quali skutteruditi e leghe half Heusler che non fondono congruentemente. Sulla base dei risultati osservati in esperimenti di rapida solidificazione utilizzando la tecnica di melt-spinning^{8,9,10} si può ipotizzare che anche nel processo SLM il sottoraffreddamento a cui è sottoposto il liquido possa inibire la formazione delle fasi primarie a vantaggio della fase di interesse con conseguente riduzione dei tempi di ricottura necessari per ottenere la fase singo-

la. Infine, non sono da trascurare gli aspetti legati alla densificazione del materiale ed alla presenza di stress residui.

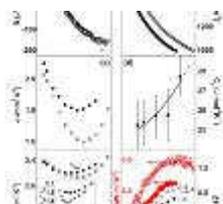
L'ultimo aspetto, che incide in modo più significativo sul costo totale per unità di potenza di un TEG, è quello degli scambiatori di calore. T.J. Hendricks et al.⁶ hanno dimostrato che il costo attuale degli scambiatori termici, circa 10 \$/(WK), vincola il costo totale per unità di potenza intorno a 10 \$/W per un TEG a base di skutteruditi, rendendo la tecnologia termoelettrica poco competitiva dal punto di vista economico rispetto alla produzione di energia elettrica mediante le seguenti tecnologie: fotovoltaica (1 \$/W), geotermica (3-4 \$/W), concentrazione solare (3-4 \$/W) e ciclo di Rankine (4-5 \$/W)¹.

Tuttavia l'aspetto economico non è l'unico a determinare la scelta della tecnologia. Esistono infatti delle applicazioni (militari, spaziali, industriali) in cui il termoelettrico è comunque vantaggioso in quanto le caratteristiche di compattezza, assenza di parti in movimento, silenziosità e affidabilità sono imprescindibili. Infine, un mezzo per diffondere il termoelettrico è la sua combinazione con altre tecnologie di generazione elettrica¹¹. Tra i possibili generatori ibridi sono potenzialmente promettenti quelli che abbinano termoelettrico e fotovoltaico¹². In sintesi, le analisi economiche hanno messo in evidenza i seguenti aspetti: (1) il costo dei materiali non è, nella maggior parte dei casi, un aspetto limitante. Di conseguenza

gli sviluppatori di nuovi materiali possono avere una relativa libertà di scelta all'interno della tavola periodica. Non devono essere comunque trascurati gli aspetti relativi alla stabilità alle alte temperature (ossidazione, evaporazione) per poter sfruttare finestre termiche, attualmente escluse dai moduli commerciali a base di tellurio; (2) la fase di assemblaggio necessita di una maggior standardizzazione ma anche di flessibilità dei processi; (3) l'integrazione del modulo in un TEG richiede di ottimizzare i sistemi di scambio termico.

* *Università di Torino – Dipartimento di Chimica*

1. G.G. Yadav et al., *Nanoscale* 3 (2011) 3555
2. G. Homm, P.J. Klar, *Phys. Status Solidi RRL* 5 (2011) 324
3. M. Brignone, 11th European Conference on Thermoelectrics: ECT 2013
4. S. LeBlanc et al., *Renew. Sust. Energ. Rev.* 32 (2014) 313
5. C. Dames, *Scripta Mater.* 111 (2016) 16
6. T.J. Hendrix et al., *J. Electron. Mater.* 45 (2016) 1751
7. A. El-Desouky et al., *Mater. Lett.* 185 (2016) 598
8. C. Artini et al., *Solid State Sci.* 79 (2018) 71
9. F. Aversano et al., *J. Alloys Compd.*, [in press](#)
10. F. Aversano et al., *J. Mater. Eng. Perform.* 27 (2018) 6306
11. V. Andrei et al., *Energy Environ. Sci.* 9 (2016) 1528
12. D. Narducci et al., *Hybrid and Fully Thermoelectric Solar Harvesting*, Springer Series in Materials Science, Volume 268 (2018) 1-151



Skutteruditi
Co₄Sb₁₂:Yb con ZT
compresi fra 0.7 e
0.85

La frammentazione del mercato termoelettrico



E-MRS Spring Meeting a Nizza

Anno 6, Numero 2

Industria e dintorni

a cura di Carlo Fanciulli e Fabio Puglia

Negli ultimi mesi sono stati pubblicati aggiornamenti relativi al mondo delle applicazioni e agli attori del mercato internazionale. I documenti sono disponibili a pagamento ed hanno costi considerevoli, ma propongono diversi punti di vista e numerose statistiche relative ai contesti industriali e ai potenziali mercati della termoelettricità. Le aree di sviluppo industriale in cui il mercato vede prospettive di forte crescita sono principalmente quelle associate alla produzione di moduli. In questo settore aziende già affermate come Ferrotec e Marlow prevedono crescite per il prossimo triennio prossime al 10% del mercato globale dei moduli, mercato che nel 2017 ha mosso 524.3 milioni di dollari e che si prevede possa superare il miliardo per il 2025. Il settore dello sviluppo di moduli è anche quello ritenuto più strategico, malgrado non venga riportata notizia di una vera politica di customizzazione dedicata all'utente finale. Da segnalare come, accanto al mercato dei moduli tradizionalmente dedicati al settore del cooling, stia crescendo la disponibilità di moduli commerciali disegnati per applicazioni legate alla generazione. Il mercato dei moduli risulta estremamente frammentato sia in termini di produzione con diversi partecipanti alla competizione, sia dal punto di vista dell'utenza finale. Ad oggi le compagnie presenti sul mercato che giocano un ruolo significativo sono Ferrotec, Laird, II-VI Marlow, TE Technology, TEC Microsystems, Crystal Ltd., Kryotherm, RMT Ltd, Thermion Company, Thermonamic Electronics e Kelk Ltd. I diversi attori cercano di diversificare l'offerta specializzando sviluppo

e target commerciale (caratteristiche geometriche ed elettriche, materiali e configurazioni). Nei rapporti industriali compare ancora tra gli attori principali del mercato americano Alphabet Energy, malgrado nell'ultimo periodo non ci siano rapporti diffusi su nuove installazioni di sistemi cogenerativi da loro sviluppati, core business in cui rappresentano il punto di riferimento. Il settore dell'harvesting sta guadagnando uno spazio di sviluppo crescente anche su scala industriale. In particolare, accanto al micro-harvesting già presidiato da compagnie come la Marlow per applicazioni nel mondo dell'elettronica che vanno a fare il paio con i dispositivi di micro-cooling integrati in dispositivi principalmente in ambito telecomunicazioni, torna a catalizzare interesse il mondo del wearable. Questa opportunità nasce sicuramente da una nuova serie di tecnologie e tecniche che hanno permesso lo sviluppo di nuovi materiali e soluzioni per moduli flessibili e capaci di performance interessanti anche con gradienti di temperatura molto ridotti. Tra dicembre e marzo, si possono ritrovare in letteratura due nuovi lavori, uno coreano (realizzato dal Electronics and Telecommunications Research Institute) ed uno giapponese (FlexTEG presentato su Advanced Materials Technology da un gruppo dell'Università di Osaka), in cui vengono riportati risultati interessanti su moduli wearable: un aspetto che salta all'occhio è come i device presentati siano già dei prototipi con prospettive di industrializzazione già alla porta. Accanto a queste nuove prospettive offerte dalla termoelettricità, gioca un ruolo

importante la diffusione di dispositivi portatili che presentano requisiti, in termini di potenze elettriche, che ben si sposano agli orizzonti propri della termoelettricità. Così l'idea non nuova di un orologio alimentato dal calore corporeo, già di Casio e che poco mercato aveva avuto, trova oggi una nuova opportunità nel mondo degli smartwatch ed in particolare nel settore dei dispositivi per lo sport. È il caso di un nuovo prodotto presentato al CES che accoppia tecnologia solare e termoelettrica per il mantenimento della carica del dispositivo, aumentandone l'autonomia. Il prodotto della Matrix è il Powerwatch 2 GPS: lo scopo di riportare qui l'esistenza, non è quello di pubblicizzarne l'idea, del resto non nuova, o di promuovere il prodotto, ma è quello di mostrare come il mondo dell'industria stia iniziando a riconsiderare soluzioni tecnologiche alternative, nel nostro caso alla batteria, esplorandole con nuove prospettive promosse dalla forte penetrazione della tecnologia nel quotidiano.

In conclusione, citiamo un'applicazione relativa al cooling il cui mercato sembra suscitare un certo interesse malgrado non siano disponibili dati quantitativi: quella delle celle climatiche per i vini per le quali compattezza, affidabilità, silenziosità e finezza del controllo rappresentano una chiave di successo della termoelettricità su altre tecnologie anche più consolidate. Così come nel caso della generazione, la tecnologia termoelettrica sembra vivere in una frammentazione del target applicativo, trovando spazi di limitata diffusione ma vincolati ad un'alta specializzazione.

Associazione Italiana di Termoelettricità

Presidente: Dario Narducci

associtalte@gmail.com

Segretario Generale: Monica Fabrizio

Twitter: @AIT_ItTS

Comitato Esecutivo: Stefano Boldrini, Alberto Castellero, Carlo Fanciulli, Giovanni Pennelli

Sito web: ait.ieni.cnr.it

Consiglio Direttivo: Umberto Anselmi
Tamburini, Stefano Battiston, Riccardo Carlini,
Fabio Puglia, Antonella Rizzo

AIT è anche su [Facebook](#) e su

[LinkedIn](#)

L'Associazione Italiana di Termoelettricità

Dallo Statuto dell'AIT:

“La Associazione ha lo scopo di promuovere lo studio e la ricerca nel settore dei fenomeni termoelettrici e delle loro applicazioni e in particolare (a) di favorire e incrementare la ricerca scientifica nel settore della termoelettricità; (b) di divulgare la conoscenza dei fenomeni termoelettrici e l'importanza delle loro applicazioni nel quadro del benessere e del progresso nazionale, europeo e mondiale; (c) di attivare e mantenere relazioni con associazioni, società ed organizzazioni nazionali di altri paesi aventi analoghi scopi e con la European e la International Thermoelectric Society; (d) di promuovere e favorire lo studio dei fenomeni termoelettrici nelle università e nelle scuole di ogni ordine e grado.”

AIT su Internet:
ait.icmate.cnr.it

Come iscriversi all'AIT

Il modulo di iscrizione può essere richiesto a associtalte@gmail.com.

Sono disponibili tre livelli di associazione:

- socio junior, riservato a chi ha fino a 35 anni e a quanti, indipendentemente dall'età, non abbiano un lavoro né fisso né temporaneo al momento dell'iscrizione (la borsa di dottorato *non* è un lavoro -- né temporaneo né tanto meno fisso). La quota di iscrizione è di 25 €;
- socio attivo, con una

quota di iscrizione pari a 60 €;

- socio sostenitore, con una quota di iscrizione di 110 € — una forma associativa pensata per chi volesse (e potesse) sostenere con uno sforzo speciale la crescita dell'AIT.

Le aziende possono associarsi ad AIT in forma collettiva. Per i dettagli contattare direttamente il comitato esecutivo di AIT (associtalte@gmail.com).

Tutti i soci (juniores, attivi e sostenitori) partecipano

alla attività dell'Associazione con gli stessi diritti e doveri.

Come meglio specificato nel modulo di iscrizione, la quota associativa può essere saldata con bonifico bancario. Su richiesta verrà rilasciata una ricevuta di pagamento oltre ovviamente alla tessera associativa.