

In primo piano:

- Franco Cacialli firma l'editoriale sui termoelettrici organici
- Si avvicinano le scadenze del GiTe 2016
- Outlook 2020 sul mercato termoelettrico

L'Editoriale

Termoelettricità "organica": opportunità e sfide di Franco Cacialli*

I cosiddetti "materiali coniugati" per applicazioni elettriche ed (opto) elettroniche¹ si sono evoluti ed affermati negli ultimi 30 anni come una vera e propria classe di semiconduttori dotati di una moltitudine di caratteristiche desiderabili per applicazioni che spaziano dai transistori,² alle celle fotovoltaiche,³ ai diodi emettitori di luce (light-emitting diodes (LEDs)),^{4,5} fino a rappresentare la soluzione "di punta" per display e schermi di vario genere, che hanno oramai raggiunto il mercato, e i cui costi sono inevitabilmente destinati a scendere sensibilmente nei prossimi anni con l'aumento dei volumi di produzione.

Proprietà intrinseche di questi semiconduttori come flessibilità meccanica, versatilità nella sintesi e funzionalizzazione, bassi costi potenziali in applicazioni a larga area, nonché qualità delle immagini (per esempio in termini di contrasto, gamma di colori e tempi di

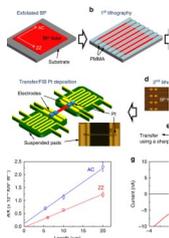
risposta) sono state fondamentali nel determinare un significativo sforzo di sviluppo dei materiali e dispositivi, volto principalmente a risolvere i problemi di stabilità e durata dei materiali stessi: da sempre il loro punto debole. Tale sforzo ha avuto un successo palese, inequivocabilmente dimostrato dalla presenza di OLEDs (*organic light-emitting diodes*) commerciali, ed ha implicitamente dimostrato il potenziale delle strategie di sviluppo dei materiali e di ingegnerizzazione dei prodotti in presenza di condizioni di mercato appropriate: una lezione preziosa per tentare di capire se altre applicazioni abbiano prospettive più o meno realistiche di commercializzazione.

Sulla base di tali successi, e vista la necessità di ricavare o recuperare energia da fonti alternative e rinnovabili rispetto a combustibili fossili e nucleari, interrogarsi circa la possibilità dell'utilizzo dei materiali

coniugati per generatori termoelettrici vien dunque spontaneo. Nell'ambito del contesto tradizionale della termoelettricità, che per ottimizzare le efficienze si è rivolta primariamente a materiali che possono sopportare temperature e gradienti termici di varie centinaia di gradi, si potrebbe tuttavia esser tentati di concludere che una tale prospettiva è essenzialmente senza speranza. Le proprietà termiche dei semiconduttori molecolari e macromolecolari ne limitano infatti l'uso a temperature inferiori ai 100 °C. Gli stessi schermi OLEDs e AMOLEDs (*Active Matrix OLEDs*) sono specificati per esempio per impieghi a temperature inferiori agli 80 °C, che di fatto è già un ottimo risultato visto che la transizione vetrosa per molti dei polimeri in questione si aggira tra i 90 e 120 °C. Ciononostante, esiste una moltitudine di processi e situazioni in cui si hanno grandi volumi di materiali (soprattutto

(Continua a pagina 4)

Bollettino dell'Associazione Italiana di Termoelettricità



Il fosforo in veste 2D

Breakthrough!

Sei gli articoli di fascia alta in questo bimestre.

Kanatzidis mette a segno un [IACS](#) su *Valence Band Modification and High Thermoelectric Performance in SnTe Heavily Alloyed with MnTe*.

Leghe half-Heusler FeNbSb fortemente drogate con Hf e ad alto ZT fruttano invece un [Nature Communications](#) (open access) ad una collaborazione cinese.

Sino-americana la collaborazione che pubblica sulla stessa rivista un articolo sulla conducibilità termica del [fosforo nero](#), un 'nuovo' arrivato nella famiglia dei sistemi 2D.

Il ruolo dell'anarmonicità sulle proprietà termoelettriche dei materiali è analizzato da [Haremans](#) e da [Delaire](#) in due articoli su *Nature Physics*.

Chiudiamo con un lavoro di taglio decisamente più teorico apparso su [Nature Nanotechnology](#) su dispositivi a tre terminali che impiegano *quantum dots* accoppiati capacitivamente.

L'anarmonicità può fare la differenza nei materiali termoelettrici

Segnalazioni dalla letteratura

Le proprietà di trasporto del sistema SrAgChF, per molti versi assimilabile ad una superreticolo massivo, sono l'oggetto di uno studio pubblicato dal [PRB](#).

Toberer propone invece su [Chem. Mater.](#) un'originale analisi computazionale delle proprietà termoelettriche di composti di formula A_1B_1 .

Per i non soci della MRS segnaliamo due interessanti rassegne apparse sull'*MRS Bulletin*. [Kanatzidis](#) ritorna sulle nanostrutture gerarchiche mentre [Chen](#) discute le virtù termoelettriche dei nanocompositi.

Sempre sui nanocompositi un lavoro apparso recentemente su una rivista relati-

vamente nuova, [Frontiers in Chemistry](#), che discute il sistema $Yb_{0.25}Co_4Sb_{12} - (Ag_2Te)_x(Sb_2Te_3)_{1-x}$.

Nano e microcompositi Si—SiB₃ sono invece discussi nel lavoro pubblicato dal [IAP](#) da parte di una collaborazione giapponese.



Nanocompositi in primo piano

Bandi

Una interessante opportunità per i più giovani dal CNM-UAB di Barcellona che offre una [post-doctoral fellowship](#) di tre anni su *thermoelectric microdevices for energy harvesting*. La *fellowship* è supportata nell'ambi-

to del progetto P-SPHERE EU.

Informiamo inoltre che in vista della prossima uscita dei bandi H2020 su *Secure, Clean and Efficient Energy* l'APRE ha organizzato a Roma il prossimo 9 novem-

bre un [incontro](#) di presentazione dei programmi.

Anno 2, Numero 5

Done in Italy

Anche se già segnalati ai soci via mail, riprendiamo qui i lavori di scuola italiana apparsi nel bimestre.

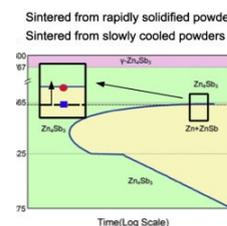
Una ampia collaborazione pubblica sul [J. Alloys Comp.](#) un lavoro a firma A. Castellero et al. dal titolo *Effect of Processing Routes on the Synthesis and Properties of Zn₄Sb₃ Thermoelectric Alloy*. Alessandro Stroppa pubbli-

ca su [RSC Advances](#) l'articolo *Organic-Inorganic Hybrid Perovskites AB₃ (A = CH₃NH₃, NH₂CHNH₂; B = Sn, Pb) as Potential Thermoelectric Materials: A Density Functional Evaluation*.

Lorenzi firma invece *Conditions for Beneficial Coupling of Thermoelectric and Photovoltaic Devices* apparso sul [J. Mater. Res.](#).

È di Carlini la prima firma dell'articolo *Synthesis, characterization and thermoelectric properties of Sm filled Fe_{4-x}Ni_xSb₁₂ skutterudites* apparso sul [J. Alloys Comp.](#).

Alinejad, Castellero e Baricco firmano infine *Full dense CoSb₃ single phase with high thermoelectric performance prepared by oscillated cooling method* appena apparso su [Scripta Materialia](#).



Impatto delle procedure preparative sulle proprietà di leghe Zn₄Sb₃

Convegni e scuole

Accesa la macchina del GiTe 2016 che si terrà a Pisa il 24 e 25 febbraio 2016. Attivo il [sito congressuale](#). Gli *abstract* vanno inviati entro il 5 dicembre. Da quest'anno tutti i partecipanti (ma non solo) sono invitati a contribuire con una memoria scritta che, a seguito di specifici accordi con l'editore, sarà pubblicata in *open access* e senza *publication fees* sulla rivista (*peer-reviewed*) [Journal](#)

[of Nanoscience and Nanotechnology](#) (IF = 1.56 per i metrici).

Buon successo della scuola-conferenza ["Tecnologia termoelettrica per il recupero del calore disperso"](#) organizzata da Alberto Castellero per la AIM. La giornata di studio, tenutasi a Milano l'8 ottobre, è stata l'occasione non solo per parlare di termoelettricità ad un pubblico di potenziali utilizzatori in-

dustriali ma anche di discutere specifiche problematiche applicative nel settore metallurgico.

Si è anche appena chiuso il convegno annuale dell'IUMRS (Jeju, S. Korea, 25--29/10) che ha ospitato un [simposio](#) su *Superconducting and thermoelectric materials* coordinato da Paolo Mele. Appuntamento possibile per il 2017 a Kyoto.

GiTe 2016 ai blocchi di partenza: *deadline* per gli *abstract* il 5 dicembre

Industria e dintorni

[Markets & Markets](#) ha pubblicato uno studio sul mercato termoelettrico in una prospettiva quinquennale. Secondo l'[analisi](#), il mercato complessivo atteso per il 2020 sarà di 547.7 M\$. Il bacino di utilizzazione resta suddiviso per intervalli di temperatura (< 80 °C; 80—500 °C; > 500 °C) e di potenze richieste (< 10 W; 10 — 1000 W; > 1 kW). Tra gli utenti finali, il segmento automobilistico è at-

tualmente maggioritario (58,3% — 2014). A partire dal 2014 gli USA hanno acquisito la leadership del mercato (Gentherm Inc. e II-VI Incorporated), seguiti dai paesi asiatici. Il mercato asiatico è tuttavia destinato ad una forte crescita (18,3%) nel quinquennio 2015-2020 a causa dell'attesa domanda di generatori termoelettrici da parte delle case automobilistiche orientali. Komatsu, Ferro-

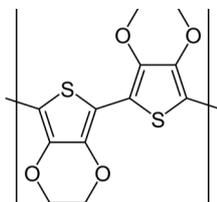
tec Corp. e Yamaha Corp. (tutte giapponesi) saranno gli operatori dominanti. Al di là del segmento automotive il mercato asiatico sarà ulteriormente stimolato dalla domanda di strumenti per il recupero del calore di scarto, per l'automazione industriale, per il monitoraggio e per l'assistenza sanitaria.

Unico attore europeo segnalato dallo studio la Laird Plc. (UK).



Il logo del GiTe 2016

Bollettino dell'Associazione Italiana di Termoelettricità



Il PEDOT è tra i migliori polimeri termoelettrici

Promesse e problematiche dei termoelettrici organici



Franco Cacialli insegna allo University College.

L'Editoriale

(Continua da pagina 1)

acque reflue di lavorazioni industriali) a temperature compatibili con la stabilità dei semiconduttori organici.⁶ Dovendosi trattare in questi casi grandi quantità e volumi di fluidi va da sé che servono grandi aree e volumi dei materiali attivi, e quindi che i bassi costi di produzione dei semiconduttori organici li rendono particolarmente promettenti. Al di là degli impieghi in generazione di potenze significative c'è poi la possibilità di utilizzo di microgeneratori flessibili e non tossici in dispositivi medico-diagnostici (o di altro genere) richiedenti potenze esigue, per le quali il gradiente termico del corpo umano rispetto all'ambiente circostante potrebbe essere già sufficiente.

Ha dunque un senso spingersi oltre nell'esplorazione del potenziale di polimeri coniugati in campo termoelettrico e difatti si è registrato negli ultimi 10 anni un progressivo aumento di interesse e di pubblicazioni relative. Sebbene si possa dire che il campo è ancora nella sua "infanzia" una ricerca sul *Web of Science* con le parole chiave *organic thermoelectrics* a novembre 2015 trova 16 lavori, e ca 500 citazioni, rispetto ad appena 1 lavoro e <10 citazioni nel 2009.

Come noto le proprietà ter-

moelettriche dei materiali possono essere caratterizzate dalla cosiddetta figura di merito ZT , in cui T è la temperatura assoluta e $Z = S^2\sigma/k$, con S il coefficiente di Seebeck, σ la conducibilità elettrica e k la conducibilità termica. Il numeratore di Z è il cosiddetto fattore di potenza ($FdP = S^2\sigma$), al quale si ricorre anche in casi in cui i valori di k non siano noti e che è importante massimizzare comunque, per garantire l'erogazione di potenze adeguate dal generatore. All'ordine zero, e con un approccio relativamente semplicistico, per massimizzare ZT si può quindi tentare di massimizzare S e σ e minimizzare la conducibilità termica k . In pratica la situazione è più complicata, date le possibili interdipendenze di tali parametri, similmente al caso dei materiali inorganici, ma con alcune differenze.

Modulando il drogaggio (ossidativo e non sostituzionale) la conducibilità elettrica può essere variata di ben 11 ordini di grandezza nel caso del poliacetilene (PA), con valori massimi fino a 40000 S cm^{-1} , anche se va detto subito che l'instabilità del PA ne preclude in pratica ogni applicazione. Valori più tipici di σ vanno dalle poche decine fino a diverse centinaia di S cm^{-1} come nel caso del cosiddetto poly(3,4-

etilene diossitiofene) (PEDOT) drogato con "tosilati" ovvero con acido polistirensolfonico (PSS) o altre molecole, che hanno dato ad oggi i risultati migliori in letteratura: $ZT = 0.427$ (a 297 K) nel caso del PEDOT:PSS e $ZT = 1.02$ nel caso del PEDOT-Tosilato⁸ (stimato con k non misurata contestualmente ma presa dalla letteratura⁹) grazie anche ad un rispettabilissimo coefficiente Seebeck di 72 e $120 \mu\text{V K}^{-1}$, e ad una conducibilità termica di 0.42 e $0.37 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ nei due casi di $ZT = 0.42$ e $ZT = 1.02$ rispettivamente. I risultati per materiali di tipo n sono un po' inferiori con valori massimi di $ZT \sim 0.2$ a $T = 440 \text{ K}$,¹⁰ ma accompagnati dalla dimostrazione di un microgeneratore comprendente 35 coppie p-n, e una potenza utile di $750 \mu\text{W}$ su di un carico di 33 ohm.

Questi valori, che rappresentano lo stato dell'arte per la termoelettricità organica, sono comparabili con quelli di un gran numero di materiali inorganici, sebbene inferiori ai migliori risultati (es. $ZT = 2.2$ nel lavoro di Kanatzidis e collaboratori¹¹ ma a 915 K). Essi dimostrano tuttavia che con una modulazione accorta del drogaggio, e quindi della conducibilità, si possono ottenere risultati apprezzabili anche

(Continua a pagina 5)

Anno 2, Numero 5

L'Editoriale

(Continua da pagina 4)

con un investimento minimo di ricerca, come dimostrato dal tempo relativamente breve in cui sono stati sviluppati.

Nonostante lo studio dei materiali termoelettrici organici possa contare su pochissimi anni di sviluppo ci sono già diversi casi notevoli di semiconduttori e compositi (per esempio con nanotubi, nanografeni, etc.) che sono stati analizzati, e che sono riportati con maggiori dettagli nell'eccellente *review* di Bilotti e collaboratori,¹² alla quale il lettore interessato potrà rivolgersi per ulteriori dettagli e chiarimenti.

In prospettiva, l'ulteriore domanda più ovvia è forse quella riguardante il potenziale residuo di miglioramento. Il fatto che ci sia ancora un gran numero di materiali e combinazioni degli stessi da testare introduce un fattore di ottimismo, ovviamente, sebbene ci lasci anche con una sfida ragguardevole: ovvero quella di individuare dei criteri guida nella progettazione dei materiali e dei compositi che ci consentano di percorrere solo delle traiettorie ottimali (delle scorciatoie) in questo spazio delle configurazioni, senza doverlo mappare tutto accuratamente.

Molti dei risultati recenti derivano dall'affinamento del controllo e della modulazione dell'ossidazione e quindi del drogaggio⁸, e sicuramente queste tecniche si possono affinare ulteriormente e altri droganti si possono utilizzare, ma vi sono anche altre linee guida da seguire, sempre tenendo presente la necessità di massimizzare S , σ e k^{-1} , e, dove possibile, sfruttando le peculiarità dei materiali

coniugati. I semiconduttori organici sono materiali *virtualmente* unidimensionali in quanto *fili molecolari*, e quindi possono in linea di principio godere di proprietà di trasporto (elettrico e di calore) che per altri materiali possono essere solo raggiunte mediante opportuna (e più o meno costosa) *nanostrutturazione*. In pratica però i polimeri coniugati tendono ad aggregarsi e a formare delle strutture disordinate, perdendo quindi quelle caratteristiche di *unidimensionalità* e di direzionalità che si potrebbero altrimenti immaginare o auspicare. Strategie di controllo dello stato di aggregazione o più in generale delle cosiddette interazioni secondarie (o supramolecolari) esistono, e sono state messe in atto per esempio nel caso di materiali luminescenti per salvaguardarne l'efficienza di emissione¹³ ma non è chiaro al momento in quale forma sia meglio implementarle per salvaguardare un'alta conducibilità elettrica e al tempo stesso ottenere una bassa conducibilità termica.

È utile anche ricordare che, in generale, i semiconduttori coniugati hanno struttura e proprietà elettroniche che sono strettamente legate alla loro geometria e conformazione, e quindi che il controllo di queste ultime, così come della cristallinità e orientazione, nonché del disordine elettronico e strutturale sono cruciali per impartire ai materiali le proprietà desiderate.

Infine, mi sento di concludere questo breve scritto con una nota di ottimismo, legata al fatto che lo sviluppo di applicazioni correnti (LEDs, FETs e celle fotovoltaiche), ha permesso l'accumularsi di un bagaglio di conoscenze sull'impatto e sulle tecniche di controllo dei parametri di cui sopra,

a cui si può facilmente accedere per accelerare lo sviluppo di questi materiali per applicazioni termoelettriche. Come già negli ultimi 40 anni, uno sforzo sinergico e multidisciplinare di chimici, fisici, scienziati dei materiali e ingegneri sarà cruciale per lo sfruttamento efficace di tali conoscenze e anche per l'ottimizzazione delle risorse disponibili sia a livello di ricerca accademica, che industriale.

* Dept. of Physics and Astronomy, and London Centre for Nanotechnology, University College London, United Kingdom

¹ Cacialli, F. *Phil. Trans. R. Soc. London Ser. A - Math. Phys. Eng. Sci.* 358, 173–192 (2000).

² Siringhaus, H. *Adv. Mater.* 26, 1319–1335 (2014).

³ Li, G., Zhu, R. & Yang, Y. *Nat. Photonics* 6, 153–161 (2012).

⁴ Friend, R. H. et al. *Nature* 397, 121–128 (1999).

⁵ Kuik, M. et al. *Adv. Mater.* 26, 512–531 (2014).

⁶ Li, P. & Liu, J. *Appl. Phys. Lett.* 99, 94106 (2011).

⁷ Kim, G. H., Shao, L., Zhang, K. & Pipe, K. P. *Nat. Mater.* 12, 719–723 (2013).

⁸ Park, T., Park, C., Kim, B., Shin, H. & Kim, E. *Energy Environ. Sci.* 6, 788–792 (2013).

⁹ Aich, R. B., Blouin, N., Bouchard, A. & Leclerc, M. *Chem. Mater.* 21, 751–757 (2009).

¹⁰ Sun, Y. M. et al. *Adv. Mater.* 24, 932 (2012).

¹¹ Biswas, K. et al. *Nature* 489, 414–418 (2012).

¹² Taroni, P. J., Hoces, I., Stingelin, N., Heeney, M. & Bilotti, E. *Israel J. Chem.*, 54, 534–552 (2014)

¹³ Cacialli, F. et al. *Nat. Mater.* 1, 160–164 (2002).

Associazione Italiana di Termoelettricità

Presidente: Dario Narducci
Segretario Generale: Monica Fabrizio
Comitato Esecutivo: Stefano Boldrini, Carlo Fanciulli, Giovanni Pennelli
Consiglio Direttivo: Umberto Anselmi-Tamburini, Simone Battiston, Alberto Castelleri, Bruno Lorenzi, Antonella Rizzo

Posta elettronica:
associtalte@gmail.com
Twitter: @AIT_ItTS
Sito web: ait.ieni.cnr.it
AIT è anche su [Facebook](#) e su [LinkedIn](#)


Organizzazione

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.ieni.cnr.it

Come iscriversi all'AIT

Il modulo di iscrizione è [scaricabile](#) dalla rete.

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

50 €;

- socio sostenitore, con una quota di iscrizione di 100 € — una forma associativa pensata per chi volesse (e potesse) sostenere con uno sforzo speciale la crescita dell'AIT.

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.