

Trabalho de Conclusão de Curso

Curso de Graduação em Física

ANÁLISE DAS PROPRIEDADES TERMOELÉTRICAS DE FILMES CONTENDO  
DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE POLÍMERO CONDUTOR

Diego Basaldua Chirai

Prof. Dr. Giovani Fornereto Gozzi

Rio Claro (SP)

2025

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Instituto de Geociências e Ciências Exatas

Câmpus de Rio Claro

DIEGO BASALDUA CHIRAI

ANÁLISE DAS PROPRIEDADES TERMOELÉTRICAS DE  
FILMES CONTENDO DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE  
POLÍMERO CONDUTOR

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado  
ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas -  
Câmpus de Rio Claro, da Universidade  
Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, para  
obtenção do grau de Bacharel em Física.

Rio Claro - SP

2025

C541a	<p>Chirai, Diego Basaldua</p> <p>Análise das propriedades termoelétricas de filmes contendo diferentes concentrações de polímero condutor / Diego Basaldua Chirai. -- Rio Claro, 2025</p> <p>40 p. : il., tabs., fotos</p> <p>Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Física) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro</p> <p>Orientador: Giovani Fornereto Gozzi</p> <p>1. Termoeletricidade. 2. PEDOT:PSS. 3. transporte de cargas. 4. VRH-3D. I. Título.</p>
-------	--

Diego Basaldua Chirai

**ANÁLISE DAS PROPRIEDADES TERMOELÉTRICAS DE FILMES  
CONTENDO DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE POLÍMERO  
CONDUTOR**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, para obtenção do grau de Bacharel em Física.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Giovani Fornereto Gozzi

Prof. Dr. Adriano José Galvani Otuka

Prof. Dr. Makoto Yoshida

Aprovado em: 12 de novembro de 2025

Assinatura do discente

Assinatura do orientador

## AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), Brasil. Processo nº 2024//16442-7. As opiniões, hipóteses e conclusões ou recomendações expressas neste material são de responsabilidade do autor e não necessariamente refletem a visão da FAPESP.

Agradeço meus pais Marcelo Chirai e Karina Beatriz Basaldua Chirai, por todo apoio durante esta trajetória e durante toda a minha vida, por me incentivar a seguir meus sonhos oferecendo um porto seguro para que eu não precisasse me preocupar ou me desesperar em momento nenhum.

Agradeço o meu orientador Giovani Gozzi, pela oportunidade, ensinamentos e orientação desde os primeiros trabalhos no laboratório até este trabalho final. Também sou grato aos colegas do laboratório E-IMP: Gabriel Oliveira, Breno Marcel, Danilo dos Santos e Guilherme Kubo, pelos auxílios no ambiente de trabalho e experiências dentro e fora do laboratório, o técnico André pelos serviços e bom humor, gostaria de agradecer especialmente o companheiro Giandrê Tareskevitis por todo o acompanhamento e parceria no trabalho sobre este tema.

Sou grato a todos os companheiros e colegas que estiveram presentes durante a graduação, que me apoiaram nas mais diversas situações ao longo destes anos Duque, Mourão, Vinicius Simão, Ricardinho, Paulinho, Pedro Martins, Smag, Salandin, Pedrinho, Estevão, Vitão e André Luiz. Aos amigos da república Várzea: Curirim, Geogebra, Suquinho e principalmente Jofis, por toda ajuda nos momentos de trabalho e fora da faculdade e aos amigos de Sorocaba Sheila, Lara, Kaike, Amanda, Dai e Issamu.

Também agradeço a minha família, pelo suporte ao longo desses anos, meus irmãos Lucas e Isabelly, tia Mariana, meu primo Gabriel, “beua” Alícia, prima Sophia, “beuo” Carlos e especialmente ao meu tio Rodrigo pelo incentivo e apoio no começo dessa jornada.

Agradeço a minha namorada Gabriella Silva Asensio, por todo amor, carinho, parceria e apoio em todos os momentos, principalmente nos tempos em que precisei ficar desde manhã até tarde da noite estudando para provas, fazendo gráficos e escrevendo relatórios, por me incentivar a buscar maiores objetivos e aproveitar novas oportunidades.

## RESUMO

A crescente busca por fontes de energia renováveis tem impulsionado a pesquisa e desenvolvimento de materiais termoelétricos capazes de se aproveitar de calor residual de outras fontes, para gerar energia elétrica. A utilização de polímeros condutores é uma alternativa promissora para a fabricação destes materiais, substituindo materiais inorgânicos comumente usados, pois apresenta baixo impacto ambiental, permite a produção de dispositivos flexíveis, fácil processabilidade e baixo custo. Neste trabalho foram produzidos filmes poliméricos com concentrações de polímero condutor variando de 10% a 90% depositados por serigrafia. Foram realizadas caracterizações elétricas em temperatura ambiente, em função da temperatura na faixa de 80K a 300K, na caracterização em temperatura ambiente foi verificado que a resistência de folha do material varia de  $(111 \pm 4) \Omega/\text{Sq}$  até  $(3300 \pm 300) \Omega/\text{Sq}$ , com a caracterização em diferentes temperaturas foi observado que o material apresentou um comportamento de acordo com o modelo teórico de transporte de carga *Variable Range Hopping* tridimensional (VRH-3D). Para caracterização do coeficiente de Seebeck das amostras foi desenvolvido um aparato experimental e foram obtidos coeficientes de Seebeck entre  $26,8 \mu\text{V/K}$  e  $22,3 \mu\text{V/K}$ , além disso essa caracterização permitiu comparar os dados obtidos com o modelo de salto dos portadores de carga (VRH) e pode-se inferir que esse fenômeno tem forte influência no coeficiente de Seebeck. Com esses resultados pôde-se observar como a concentração de material condutor nos filmes influencia as propriedades termoelétricas das amostras estudadas.

**Palavras-chave:** termoeletricidade; PEDOT:PSS; transporte de cargas, VRH-3D

## ABSTRACT

The growing search for renewable energy sources has driven the research and development of thermoelectric materials capable of harnessing residual heat from other sources to generate electrical energy. The use of conductive polymers is a promising alternative for the fabrication of these materials, replacing commonly used inorganic materials, as it presents low environmental impact, allows for the production of flexible devices, easy processability, and low cost. In this work, polymeric films were produced with conductive polymer concentrations ranging from 10% to 90% deposited by screen printing. Electrical characterizations were performed at room temperature and as a function of temperature in the range of 80K to 300K. In the room temperature characterization, the sheet resistance of the material was found to vary from  $(111 \pm 4)$   $\Omega/\text{sq}$  up to  $(3300 \pm 300)$   $\Omega/\text{sq}$ . With the characterization at different temperatures, it was observed that the material exhibited a behavior in accordance with the theoretical model of three-dimensional Variable Range Hopping (VRH-3D) charge transport. To characterize the Seebeck coefficient of the samples, an experimental apparatus was developed, and Seebeck coefficients between  $26.8 \mu\text{V/K}$  and  $22.3 \mu\text{V/K}$  were obtained. Furthermore, this characterization allowed for the comparison of the obtained data with the Variable Range Hopping (VRH) model, and it can be inferred that this phenomenon has a strong influence on the Seebeck coefficient. With these results, it was possible to observe how the concentration of conductive material in the films influences the thermoelectric properties of the studied samples.

**Keywords:** thermoelectric; PEDOT:PSS; charge transport; VRH.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: (a) Esquema de funcionamento e (b) mecanismo de condução do efeito Seebeck. ....	14
Figura 2: Amostra confeccionada para medidas de condutância elétrica. ....	17
Figura 3: Amostra confeccionada para medidas da constante de Seebeck. ....	17
Figura 4: Esquema do aparato montado. 1- Placas Peltier, 2- Termopares, 3- Fios de medição, 4- Amostra a ser medida. ....	17
Figura 5: Vista superficial do aparato. ....	18
Figura 6: Vista lateral do aparato. ....	18
Figura 7: Termopares formados por materiais diferentes (A e B), e o terceiro material (C) ligado aos fios de prova do multímetro. ....	20
Figura 8: Termopares formados por materiais diferentes (A e B), sem a utilização de um terceiro material. ....	20
Figura 9: Arduino UNO utilizado para a leitura das medidas de temperatura. ....	21
Figura 10: Sensores <i>MAX6675</i> utilizados para a leitura de temperatura com termopares. ....	22
Figura 11: Gráficos obtidos através do programa em <i>Python</i> utilizando dados coletados pelo Arduíno UNO e <i>Keithley 2001</i> . ....	22
Figura 12: Gráfico de I vs. V da amostra de 50% para razões de aspecto 1 e 10. ....	25
Figura 13: Gráfico da resistência em função da Razão de Aspecto da amostra de 50%. ....	26
Figura 14: Gráfico de I vs. V de filme fino com concentração de 50% a 80K e 300K. ....	27
Figura 15: Gráfico da condutância em função da temperatura. ....	28
Figura 16: Gráfico de $\ln(G)$ vs. $T^{-1/(1+D)}$ . a) Caso 1D. b) Caso 2D. c) Caso 3D. ....	29
Figura 17: Gráficos do coeficiente Seebeck do termopar em função da diferença de temperatura, das amostras com 50% de polímero condutor. a) termopar formado com cobre. b) termopar formado com ferro. ....	30
Figura 18: Gráficos do valor médio do conjunto de amostras medidas. a) curva a partir dos termopares de PCT-Cu. b) curva a partir dos termopares PCT-Fe. ....	31
Figura 19: Gráfico da curva média entre os termopares produzidos. ....	32
Figura 20: Gráfico do coeficiente de Seebeck em função de $T_0^{1/2}$ . ....	33

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Resultados das medidas realizadas para os termopares formados por Nicrosil, Cobre e Ferro. ....	19
Tabela 2: Medidas obtidas utilizando o segundo esquema. ....	20
Tabela 3: Valores dos coeficientes de Seebeck de cada termopar calculados a partir dos valores industriais. ....	21
Tabela 4: Resistência de folha para os diferentes filmes finos estudados. ....	26
Tabela 5: Coeficientes de determinação obtidos a partir do ajuste linear dos dados experimentais utilizando o modelo VRH em 1D, 2D e 3D. ....	29
Tabela 6: Valores da temperatura de <i>hopping</i> para os compósitos de diferentes concentrações. ....	30
Tabela 7: Coeficiente de Seebeck para as diferentes concentrações. ....	32

## SUMÁRIO

<b>1.</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>8</b>
<b>1.1</b>	<b>Divisão do trabalho.....</b>	<b>11</b>
<b>2.</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>12</b>
<b>2.1</b>	<b>Transporte de cargas em materiais desordenados .....</b>	<b>12</b>
<b>2.2</b>	<b>Efeito Seebeck .....</b>	<b>14</b>
<b>3.</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>16</b>
<b>3.1</b>	<b>Preparação das amostras .....</b>	<b>16</b>
<i>3.1.1</i>	<i>Preparação da tinta condutiva .....</i>	<i>16</i>
<i>3.1.2</i>	<i>Deposição dos filmes fino .....</i>	<i>16</i>
<b>3.2</b>	<b>Montagem de aparato experimental para caracterização termoelétrica.....</b>	<b>17</b>
<i>3.2.1</i>	<i>Validação do aparato .....</i>	<i>18</i>
<i>3.2.2</i>	<i>Sistema de coleta de medidas.....</i>	<i>21</i>
<b>3.3</b>	<b>Caracterização elétrica em temperatura ambiente .....</b>	<b>22</b>
<b>3.4</b>	<b>Caracterização elétrica em função da temperatura .....</b>	<b>23</b>
<b>3.5</b>	<b>Caracterização termoelétrica.....</b>	<b>23</b>
<b>4.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>25</b>
<b>4.1</b>	<b>Caracterização elétrica em temperatura ambiente .....</b>	<b>25</b>
<b>4.2</b>	<b>Caracterização elétrica em função da temperatura .....</b>	<b>27</b>
<b>4.3</b>	<b>Caracterização termoelétrica.....</b>	<b>30</b>
<b>5.</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>34</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>36</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a pesquisa e desenvolvimento de materiais termoelétricos (TE) têm recebido crescente atenção no meio científico e tecnológico devido a sua capacidade de converter diretamente gradientes térmicos em energia elétrica através do efeito Seebeck. Este efeito é explorado em dispositivos como termopares, sensores de temperatura baseados na diferença de potencial gerada pelo efeito Seebeck e geradores termoelétricos, que se aproveitam de calor residual de outras fontes de energia [1–4].

Com crescimento da busca por fontes de energia limpas e renováveis, os materiais TE se provam uma boa alternativa, uma vez que boa parte da energia produzida no mundo é desperdiçada em forma de calor, pois são materiais que se aproveitam deste recurso perdido. O principal tópico de pesquisa a respeito destes materiais é encontrar composições com alta eficiência termoelétrica, para medir a eficiência de um material TE é utilizado uma unidade adimensional chamada de figura de mérito ( $zT$ ) que é dada pela equação

$$zT = \frac{\sigma S^2}{\kappa} T \quad (1)$$

em que  $\sigma$  é a condutividade elétrica,  $S$  é o coeficiente de Seebeck e  $\kappa$  é a condutividade térmica. Atualmente os materiais TE com  $zT$  mais alto são compostos inorgânicos semicondutores a base de materiais como bismuto, chumbo, cobalto e telúrio, contudo estes materiais apresentam um custo elevado e grande impacto ambiental em seu processamento, além de algumas limitações mecânicas como rigidez, fragilidade e alta densidade [1,5,6].

Tendo em vista as características necessárias para caracterizar um material termoeletricamente efetivo e os contrapontos da utilização de materiais inorgânicos, polímeros condutores se provam materiais interessantes devido baixa condutividade térmica e alta condutividade elétrica, apesar do coeficiente de Seebeck relativamente baixo quando comparado a materiais inorgânicos, as vantagens de se trabalhar com polímeros condutores é a possibilidade de alterar suas propriedades físicas através de tratamentos físicos e químicos e baixo impacto ambiental na sua produção. Além disso, a possibilidade de fabricar dispositivos flexíveis e maleáveis traz novas aplicações para materiais de TE, em dispositivos médicos de monitoramento, vestíveis e portáteis [3,7,8].

Ao utilizar polímeros condutores para fabricação de materiais TE devido a sua alta estabilidade térmica, é utilizada uma nova unidade para validação da eficiência termoelétrica, chamada de fator de potência (PF) dado em  $\mu\text{W}/\text{K}^2\text{m}$  calculado como mostrado na equação a seguir:

$$PF = \sigma S^2. \quad (2)$$

Dentre os polímeros condutores, o polímero poli(3,4-etilenodioxitiofeno): poli(ácidoestirenosulfônico) (PEDOT:PSS) é amplamente utilizado e estudado na área da eletrônica orgânica e termoeletricidade, isso se deve a boa estabilidade química e térmica, processabilidade em meio aquoso, transparência óptica e alta condutividade elétrica [9–14], que pode ser manipulada para obter valores desejáveis através de processos secundários como citado anteriormente [15–19]. Entre os processos utilizados para otimização das propriedades de materiais TE a base de PEDOT:PSS podemos citar utilização de solventes, líquidos iônicos, ácidos, agentes redutores e até mesmo a produção de compósitos adicionando nanomateriais inorgânicos ou a base de carbono.

Como destacado no estudo de revisão publicado por Alam et al. (2024) [17] sobre a fabricação de materiais TE, especialmente filmes finos a base de PEDOT:PSS, através de tratamentos químicos, o coeficiente de Seebeck pode variar de 10,4  $\mu\text{V}/\text{K}$  através de pós-tratamento com ácido sulfúrico  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e depositados em substratos de vidro [20] até 142  $\mu\text{V}/\text{K}$  através de pós-tratamento com solução de DMSO-HZ (Dimetilsulfóxido com Hidrazina) também depositado em substrato de vidro [21]. Com a estratégia de nanocompósitos o coeficiente de Seebeck variou de 27  $\mu\text{V}/\text{K}$  com a adição de nanotubos de carbono [22] até 383,2  $\mu\text{V}/\text{K}$  adicionando nanofios de Telúrio [23].

Em estudos que analisam o comportamento da condutividade elétrica e do coeficiente de Seebeck simultaneamente, pode-se observar que a condutividade elétrica e o coeficiente de Seebeck são inversamente proporcionais, no estudo de Chang et al. (2009) foram produzidos filmes finos de PEDOT:PSS com diferentes concentrações de DMSO de 0% a 10%, e é observado que o coeficiente de Seebeck decresce de 888,15  $\mu\text{V}/\text{K}$  até 12,75  $\mu\text{V}/\text{K}$  enquanto a condutividade elétrica é elevada de 0,06 S/cm até 223,53 S/cm, fazendo o fator de potência decair de 4,42  $\mu\text{W}/\text{K}^2\text{m}$  para 3,63  $\mu\text{W}/\text{K}^2\text{m}$ , contudo o maior PF alcançado foi de 4,78  $\mu\text{W}/\text{K}^2\text{m}$  com concentração de 5% de DMSO [24]. Outro estudo realizado por Du et al. (2022) foi utilizado uma blenda de PEDOT:PSS com Polivinil Álcool e DMSO, em que os filmes

produzidos apresentaram uma condutividade de 96 S/cm, constante de Seebeck de  $\sim 19 \mu\text{V/K}$  e PF de  $3 \mu\text{W/K}^2\text{m}$ , no mesmo estudo, por meio de um pós-tratamento com água deionizada e DMSO, foi demonstrado que o fator de potência pode ser incrementado para  $45 \mu\text{W/K}^2\text{m}$  [25].

Em tese, o maior desafio para o aumento do PF de materiais TE, é o fato do coeficiente de Seebeck e a condutividade elétrica estarem diretamente correlacionadas, uma vez que a condutividade elétrica é diretamente proporcional a densidade dos portadores de carga, enquanto o coeficiente de Seebeck é inversamente proporcional [17,24–26]. Portanto, para o aumento da efetividade do material é necessário encontrar um ponto de equilíbrio entre valores de  $\sigma$  e  $S$ , em que o fator de potência é maximizado.

Além dos desafios da otimização das propriedades termoelétricas, existem desafios de processamento, para a produção de dispositivos TE é necessária uma deposição controlada dos materiais. Nesse sentido, a metodologia mais empregada industrialmente é a deposição serigráfica, esta técnica permite o alto controle da geometria e espessura de filmes, além da possibilidade de deposição em grandes áreas e em grande escala. Contudo, a deposição serigráfica demanda de soluções com elevada viscosidade [27]. Para isto são utilizados materiais espessantes, como derivados de celulose ou polímeros isolantes, que permitem o controle das propriedades mecânicas dos filmes finos, como flexibilidade, ductilidade e durabilidade [12,28,29].

O campo de estudo das propriedades termoelétricas a base de blendas de PEDOT:PSS com polímeros isolantes, poucos estudos foram realizados, de acordo com buscas no site Web of Science, até a presente data, há menos de 50 artigos publicados. No presente trabalho, através de filmes finos fabricados por deposição serigráfica a base da blenda de PEDOT:PSS com polímero isolante, foram exploradas as propriedades físicas, condutividade elétrica em corrente contínua e alternada e o coeficiente de Seebeck, com isso foram feitas análises de como a concentração do polímero condutor influencia nestas propriedades e assim encontrando a concentração que determina o maior fator de potência.

## **1.1 Divisão do trabalho**

No capítulo 2 será apresentada uma fundamentação teórica a respeito do efeito Seebeck e transporte de cargas em materiais desordenados.

No capítulo 3 será descrito os materiais e métodos experimentais utilizados, desde a formulação de amostras até a caracterização da condutância elétrica e do coeficiente de Seebeck.

No capítulo 4 serão apresentados e discutidos os resultados obtidos para caracterização elétrica em temperatura ambiente, condutância elétrica em função da temperatura, coeficiente de Seebeck em função da temperatura.

Finalmente no capítulo 5, estão apresentadas as conclusões obtidas neste trabalho.

## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 Transporte de cargas em materiais desordenados

O transporte de cargas em materiais desordenados, como os materiais poliméricos é descrito pelo modelo de Salto de Alcance Variável (VRH), descrito pelo físico inglês Nevill Mott [30]. De acordo com este modelo, a condutividade elétrica provém do salto dos portadores de carga entre sítios vizinhos, a probabilidade destes saltos ocorrerem, de um sítio  $i$  para um sítio  $j$ , depende da probabilidade de ativação térmica e da probabilidade de tunelamento, como é descrito pela equação de Miller-Abraham na equação 2.

$$P_{ij} \propto \exp\left(-\frac{2L_{ij}}{\phi} - \frac{\Delta E_{ij}}{k_B T}\right) \quad (3)$$

onde  $L_{ij}$  é a distância,  $\phi$  é o comprimento de localização de uma função de onda do portador de carga e  $\Delta E_{ij}$  é a diferença de energia entre os sítios. Contudo, a distância e a diferença de energia variam em diferentes regiões do material, portanto, saltos para sítios mais distantes podem ocorrer a depender da diferença de energia entre os sítios, assim, a condutividade elétrica do material é descrita da seguinte maneira:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{2L_{ij}}{\phi} - \frac{\Delta E_{ij}}{k_B T}\right). \quad (4)$$

A fim de garantir que o salto ocorra para o sítio mais provável e não simplesmente para o sítio mais próximo é considerada uma densidade de estados  $\eta(E)$  em termos de energia e espaço, então o número de sítios disponíveis em um dado intervalo de energia e volume é representado por

$$N = \eta(E)\Delta E\gamma L^D \quad (5)$$

em que  $\gamma$  e  $D$  são termos relacionados a geometria e a dimensionalidade do material, para casos 3D os valores de  $\gamma$  e  $D$  são  $\frac{4}{3}\pi$  e 3 respectivamente, para 2D são  $\pi$  e 2 e para o caso 1D os valores são 2 e 1. Considerando um único estado disponível para salto, é possível relacionar  $\Delta E_{ij}$  com  $L_{ij}$  como mostra a equação 5

$$N = 1 = \eta(E)\Delta E_{ij}\gamma L_{ij}^D \rightarrow \Delta E_{ij} = (\eta(E)\gamma L_{ij}^D)^{-1}. \quad (6)$$

Substituindo na equação (3) ficamos com

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{2L_{ij}}{\phi} - \frac{1}{\eta(E)\gamma L_{ij}^D k_B T}\right). \quad (7)$$

A partir desta expressão é possível calcular qual a distância de salto maximiza a condutividade elétrica derivando a equação da condutividade e igualando a zero,

$$\frac{d\sigma}{dL_{ij}} = \sigma_0 \exp\left(-\frac{2L_{ij}}{\phi} - \frac{1}{\eta(E)\gamma L_{ij}^D k_B T}\right) \left(-\frac{2}{\phi} - \frac{D}{\eta(E)\gamma L_{ij}^{D+1} k_B T}\right) = 0. \quad (8)$$

Como  $\sigma_0$  por definição é não nulo, a solução é obtida por:

$$\left(-\frac{2}{\phi} - \frac{1}{\eta(E)\gamma L_{ij}^{D+1} k_B T}\right) = 0 \rightarrow L_{ij} = \left(\frac{\phi D}{2\eta(E)\gamma k_B T}\right)^{\frac{1}{D+1}}. \quad (9)$$

Para simplificar as contas será utilizado  $\Omega = \eta(E)\gamma k_b T$ , substituindo na equação da condutividade e da distância que maximiza a condutividade, ficamos com:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{2L_{ij}}{\phi} - \frac{1}{\Omega} L_{ij}^{-D}\right) = \sigma_0 \exp\left[-L_{ij} \left(\frac{2}{\phi} + \frac{L_{ij}^{-(D+1)}}{\Omega}\right)\right] \quad (10)$$

onde

$$L_{ij} = \left(\frac{\phi D}{2\Omega}\right)^{\frac{1}{D+1}}. \quad (11)$$

Substituindo a expressão obtida para  $L_{ij}$  na equação 9:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left[-\left(\frac{\phi D}{2\Omega}\right)^{\frac{1}{D+1}} \left(\frac{2}{\phi} + \frac{2}{\phi D}\right)\right]. \quad (12)$$

Fazendo algumas manipulações algébricas no expoente como se segue

$$-\left(\frac{\phi D}{2\Omega}\right)^{\frac{1}{D+1}} \left(\frac{2}{\phi} + \frac{2}{\phi D}\right) = -\left(\frac{\phi D}{2\Omega}\right)^{\frac{1}{D+1}} \frac{2}{\phi} \left(\frac{D+1}{D}\right) = -\left(\frac{2^D (D+1)^{D+1}}{\phi^D \Omega D^D}\right)^{\frac{1}{D+1}} \quad (13)$$

e reescrevendo a equação da condutividade novamente desfazendo a substituição da equação 9 tem-se que

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{2^D (D+1)^{D+1}}{\phi^D D^D \eta(E) \gamma k_B T}\right)^{\frac{1}{D+1}}. \quad (14)$$

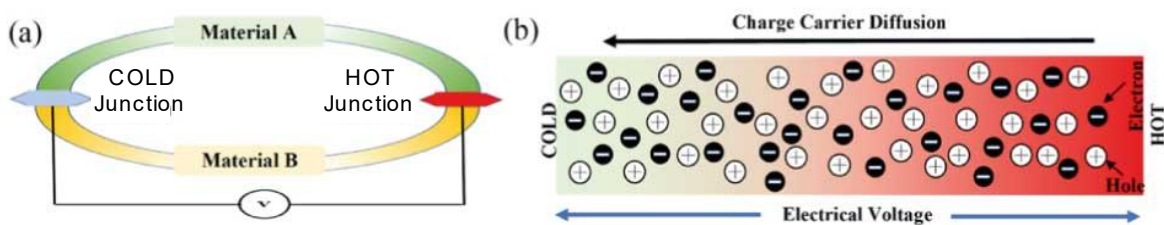
Definindo a expressão  $\left(\frac{2^D (D+1)^{D+1}}{\phi^D D^D \eta(E) \gamma k_B}\right) = T_0$ , sendo  $T_0$  a temperatura de *hopping*, que está relacionada com a probabilidade de salto, chegamos ao modelo de VRH para a condutividade elétrica do material.

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{D+1}}\right]. \quad (15)$$

## 2.2 Efeito Seebeck

O efeito Seebeck é o fenômeno responsável por gerar força eletromotriz (f.e.m.) a partir de um gradiente de temperatura, esta f.e.m. também chamada de f.e.m. térmica, para ocorrência do efeito Seebeck é necessário que dois materiais diferentes estejam conectados, de maneira que as junções estejam em temperaturas diferentes como exemplificado na Figura 1.

Figura 1: (a) Esquema de funcionamento e (b) mecanismo de condução do efeito Seebeck.



Fonte: Retirado de [17]

De maneira genérica a força eletromotriz térmica, gerada pelo efeito Seebeck é calculada a partir do produto de uma constante física, chamada de coeficiente de Seebeck, com a diferença de temperatura como mostra a equação

$$\Delta V = S \times \Delta T. \quad (16)$$

Para se obter o coeficiente de Seebeck de um material em laboratório, um termopar formado com o material desejado e um material de referência deve ser submetida a uma diferença de temperatura entre suas extremidades. Realizando as medidas de temperatura e diferença de potencial o Coeficiente de Seebeck pode ser calculado através da equação.

$$S = \frac{V}{T_Q - T_F} \quad (17)$$

onde  $S$  é o coeficiente de Seebeck,  $V$  é a diferença de potencial causada pela f.e.m. térmica,  $T_Q$  é a temperatura quente e  $T_F$  é a temperatura fria. Para materiais não cristalinos o coeficiente de Seebeck é modelado pelo Salto de Alcance Variável, assim como a condutividade elétrica, então o coeficiente de Seebeck é descrito pela equação [30,31]

$$S = \frac{k_B^2 (T_0 T)^{1/2}}{2e} \left. \frac{\partial \ln N(E)}{\partial E} \right|_{E=E_F}. \quad (18)$$

Portanto, para filmes a base de polímeros condutores espera-se um comportamento em que  $S \propto T_0^{1/2}$ , em que  $T_0$  é a temperatura de *hopping* que aparece na expressão da condutividade na equação (15).

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Preparação das amostras

As amostras utilizadas neste trabalho foram preparadas utilizando tinta condutiva à base de solução de polímero condutor PEDOT:PSS e um polímero isolante, foi empregada a técnica de serigrafia (*screen-printing*) para depositar os filmes em substratos de vidro, com a mesma técnica de deposição foram impressos eletrodos de tinta condutiva de prata.

##### 3.1.1 Preparação da tinta condutiva

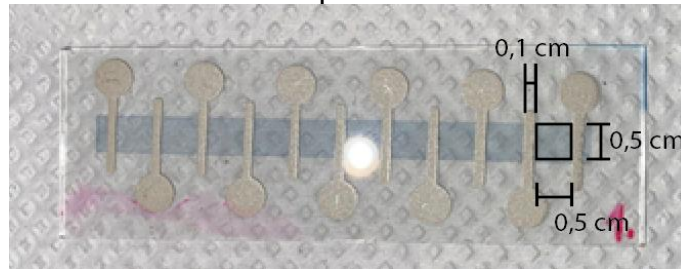
As tintas condutivas a base de PEDOT:PSS seguem a formulação de Pasta Condutora Transparente (PCT) (patente BR 1020190263504) [32], com 9 concentrações diferentes de fase condutora, e com isso, foram obtidas tintas com concentrações de 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80% e 90% de PEDOT:PSS em relação a massa total da tinta.

##### 3.1.2 Deposição dos filmes fino

Como citado anteriormente, foi utilizada a técnica de serigrafia para a deposição dos filmes finos, que consiste na utilização de uma tela de malha de 120 fios/cm<sup>2</sup> que permite a impressão do padrão desejado. Foram impressos filmes para cada tinta fabricada em substratos de vidro e em temperatura ambiente. Logo após a deposição a amostra foi levada para uma estufa a 120°C por 30 minutos para evaporação de solventes. Com as amostras já secas, empregando novamente a serigrafia, foram impressos eletrodos utilizando tinta condutiva de prata, novamente as amostras foram levadas a estufa para secagem dos eletrodos.

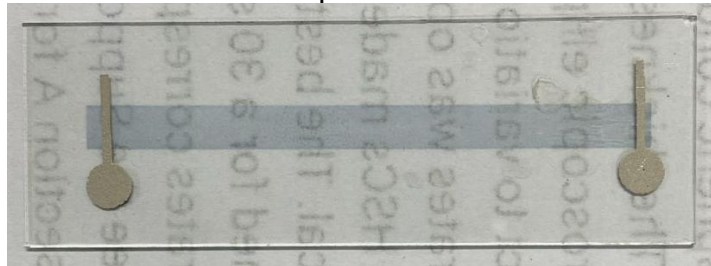
A Figura 2 apresenta a amostra utilizada para as caracterizações elétricas, a distância entre os eletrodos e a largura do filme formam um quadrado, que tem a razão de aspecto igual a 1. Portanto o padrão utilizado permitiu a produção de amostras com um total de 10 razões de aspecto. A Figura 3 apresenta a amostra utilizada para caracterização termoeletrica e tem dimensões aproximadas de 0,5 cm de largura e 6 cm de comprimento.

Figura 2: Amostra confeccionada para medidas de condutância elétrica.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 3: Amostra confeccionada para medidas da constante de Seebeck.

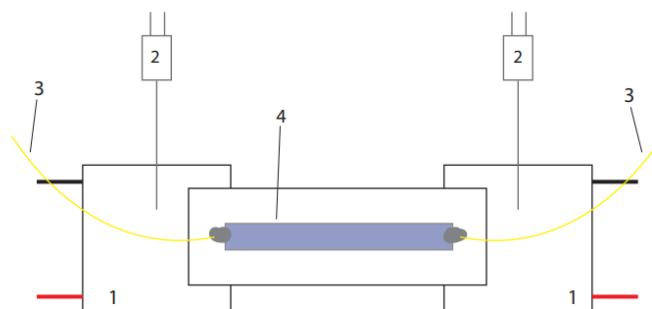


Fonte: Elaborado pelo autor.

### 3.2 Montagem de aparato experimental para caracterização termoelétrica

O aparato experimental foi montado seguindo o esquema apresentado na Figura 4, placas Peltier modelo Electrolux Pel-1x mod. TEC1-12706, foram utilizados para gerar a diferença de temperatura necessária para que ocorra o efeito Seebeck. Neste trabalho foi utilizado apenas uma Peltier, de maneira que uma extremidade oposta da amostra permaneceu em temperatura ambiente e a outra extremidade, cuja Peltier foi acionada, foi aquecida. Para medir as temperaturas de cada extremidade foram utilizados termopares tipo K e para medir a força eletromotriz (f.e.m.) térmica foram utilizados fios de Cobre ou Ferro conectados a um eletrômetro Keithley 2001.

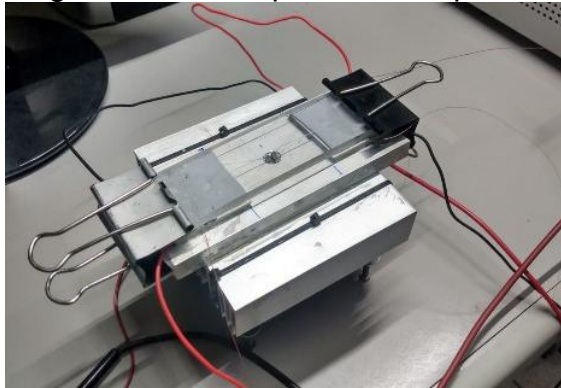
Figura 4: Esquema do aparato montado. 1- Placas Peltier, 2- Termopares, 3- Fios de medição, 4- Amostra a ser medida.



Fonte: Elaborado pelo autor.

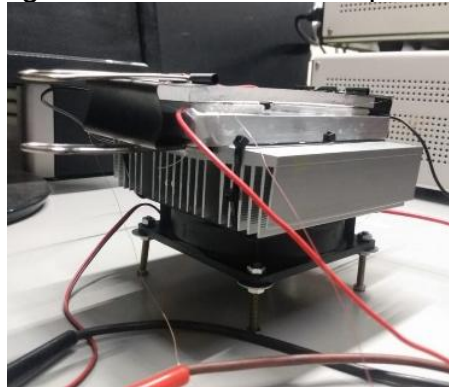
As placas Peltier foram anexadas a um bloco maciço de alumínio com a intenção de dissipar o calor produzido pelas placas e evitar interferências térmicas. Além disso com a mesma intenção, foi acoplado um dissipador de calor com aletas de alumínio e um ventilador do tipo cooler. A montagem do aparato esta apresentada na Figura 5 e na Figura 6. Além disso, para garantir a uniformidade térmica foram utilizadas pastilhas de Thermal Pad entre a Peltier e a amostra e para fixar o termopar.

Figura 5: Vista superficial do aparato.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 6: Vista lateral do aparato.



Fonte: Elaborado pelo autor.

### 3.2.1 Validação do aparato

Para verificar a confiabilidade do aparato foram montados termopares utilizando os materiais Ferro, Cobre e Nicrosil com as seguintes configurações: Ferro-Nicrosil, Nicrosil-Cobre e Ferro-Cobre, pois o coeficiente Seebeck destes materiais já são conhecidos [33], sendo para o Ferro:  $19 \mu V/K$ , Cobre:  $6,5 \mu V/K$  e Nicrosil:  $27 \mu V/K$ .

A temperatura em cada extremidade da amostra foi aferida utilizando uma *LakeShore 331 Temperature Controller* conectada aos termopares, enquanto as

medidas da f.e.m. térmica foram realizadas utilizando uma *Keithley 2001 Multimeter*, a partir destas medidas o coeficiente de Seebeck foi calculado utilizando a equação (17).

Foram realizadas três medidas para cada termopar, os resultados obtidos se encontram na tabela a seguir:

Tabela 1: Resultados das medidas realizadas para os termopares formados por Nicrosil, Cobre e Ferro.

Termopar	f.e.m. térmica (mV)	T <sub>Q</sub> (K)	T <sub>F</sub> (K)	ΔT	Coeficiente de Seebeck (μV/K)
Ferro - Nicrosil	-0,5	328,5	274,7	53,8	-9,3±0,1
Ferro-Nicrosil	-0,5	329,3	274,8	54,5	-9,2±0,1
Ferro-Nicrosil	-0,51	329,3	275	54,3	-9,4±0,1
Média	-0,50333333	329,0333	274,8333	54,2	-9,3±0,1
Ferro-Cobre	0,61	329,4	275	54,4	11,2±0,1
Ferro-Cobre	0,6	329,2	274,8	54,4	11,0±0,1
Ferro-Cobre	0,62	329,8	275,1	54,7	11,3±0,1
Média	0,61	329,4667	274,9667	54,5	11,2±0,1
Nicrosil-Cobre	1,15	330	275	55	20,9±0,1
Nicrosil-Cobre	1,15	330,1	274,9	55,2	20,8±0,1
Nicrosil-Cobre	1,14	330,1	274,8	55,3	20,6±0,1
Média	1,14666667	330,0667	274,9	55,16667	20,8±0,1

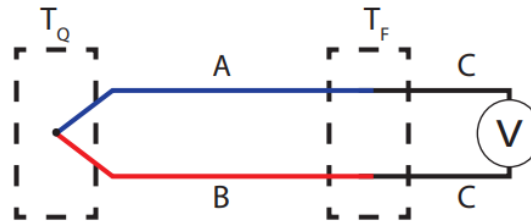
Fonte: Dados coletados.

Utilizando os valores médios do coeficiente de Seebeck dos termopares de Ferro-Cobre e Nicrosil-Cobre, a Lei dos Metais Intermediários, dada pela equação 19, é obtido um coeficiente de  $-9,6 \pm 0,1 \mu V/K$ , apresentando uma discrepância de 3,1% com o valor medido.

$$S_{Ferro-Nicrosil} = S_{Ferro-Cobre} - S_{Nicrosil-Cobre} \quad (19)$$

Os termopares estavam dispostos no aparato de acordo com o esquema apresentado na Figura 7:

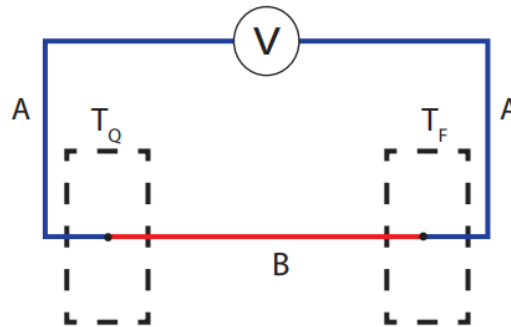
Figura 7: Termopares formados por materiais diferentes (A e B), e o terceiro material (C) ligado aos fios de prova do multímetro.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Também foi testado um segundo esquema (Figura 8) de disposição dos termopares.

Figura 8: Termopares formados por materiais diferentes (A e B), sem a utilização de um terceiro material.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O processo de medida foi análogo ao esquema anterior, os resultados estão dispostos na Tabela 2.

Tabela 2: Medidas obtidas utilizando o segundo esquema.

Termopar	f.e.m. térmica (mV)	$T_Q$ (K)	$T_F$ (K)	$\Delta T$	Coefficiente de Seebeck ( $\mu V/K$ )
Ferro-Nicrosil	-0,51	328,4	274,8	53,6	-9,5 $\pm$ 0,1
Ferro-Nicrosil	-0,5	328,2	274,4	53,8	-9,3 $\pm$ 0,1
Ferro-Nicrosil	-0,52	329,6	274,9	54,7	-9,5 $\pm$ 0,1
Média	-0,51	328,7333	274,7	54,03333	-9,4 $\pm$ 0,1
Ferro-Cobre	0,61	330,4	274,9	55,5	11,0 $\pm$ 0,1
Ferro-Cobre	0,6	329,5	274,8	54,7	11,0 $\pm$ 0,1
Ferro-Cobre	0,62	329,7	274,9	54,8	11,3 $\pm$ 0,1
Média	0,61	329,8667	274,8667	55	11,1 $\pm$ 0,1
Nicrosil-Cobre	1,14	331	275	56	20,4 $\pm$ 0,1
Nicrosil-Cobre	1,16	330,1	274,8	55,3	20,9 $\pm$ 0,1
Nicrosil-Cobre	1,15	330,2	274,8	55,4	20,8 $\pm$ 0,1
Média	1,15	330,4333	274,8667	55,56667	20,7 $\pm$ 0,1

Fonte: Dados coletados.

Utilizando novamente a equação 3 com os valores médios das medidas realizadas, o valor calculado para a constante de Seebeck do termopar Ferro-Nicrosil foi obtido como  $-9,6 \pm 0,1 \mu V/K$ , apresentando uma discrepância de 2,1% em relação ao valor medido.

Também foi comparado o valor medido do coeficiente de Seebeck para cada termopar com o valor calculado a partir da equação (20)

$$S_{A-B} = S_A - S_B \quad (20)$$

utilizando valores de referência para cada material, obtendo valores dispostos na tabela 3.

Tabela 3: Valores dos coeficientes de Seebeck de cada termopar calculados a partir dos valores industriais.

Termopar	Valor calculado ( $\mu V/K$ )	Valor medido – Esquema 1	Valor medido – Esquema 2
Ferro-Nicrosil	-8	-9,3	-9,4
Ferro-Cobre	12,5	11,2	11,1
Nicrosil-Cobre	20,5	20,8	20,7

Fonte: Dados calculados.

### 3.2.2 Sistema de coleta de medidas

Para realizar as medidas do comportamento da constante de Seebeck das amostras, foi utilizado um Arduino UNO (Figura 9) com componentes *MAX6675* que permitem a leitura dos termopares, para a medida das temperaturas e a *Keithley 2001* para medida da f.e.m. térmica, junto a um programa feito em linguagem *Python* que permitiu a coleta simultânea de dados e cálculo do coeficiente de Seebeck.

Figura 9: Arduino UNO utilizado para a leitura das medidas de temperatura.



Fonte: Elaborado pelo autor.

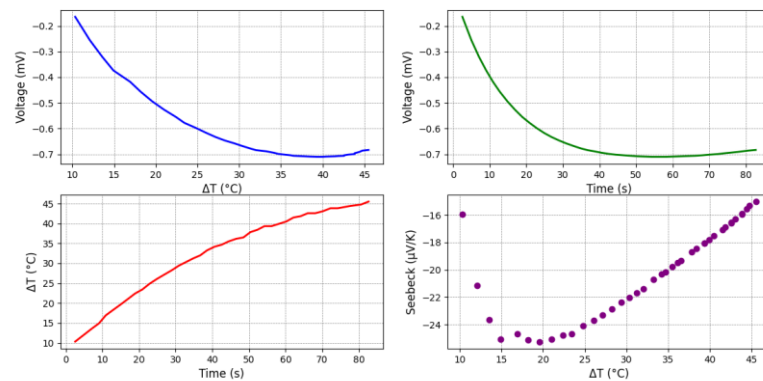
Figura 10: Sensores MAX6675 utilizados para a leitura de temperatura com termopares.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Durante a execução do experimento também foram apresentados gráficos de tensão em função da diferença de temperatura ( $V \times \Delta T$ ), tensão ao longo do tempo ( $V \times t$ ), diferença de temperatura em função do tempo ( $\Delta T \times t$ ) e coeficiente Seebeck em função da diferença de temperatura ( $S \times \Delta T$ ) para observar o comportamento da medida realizada como mostra a Figura 11.

Figura 11: Gráficos obtidos através do programa em *Python* utilizando dados coletados pelo Arduíno UNO e *Keithley 2001*.



Fonte: Elaborado pelo autor.

### 3.3 Caracterização elétrica em temperatura ambiente

A caracterização elétrica em temperatura ambiente foi realizada utilizando uma fonte de corrente e tensão *Keithley 2410*, a coleta de dados foi feita automaticamente com auxílio do computador. Foram realizadas medidas para todas as diferentes concentrações estudadas, as amostras foram submetidas de tensões de excitação de  $-5V$  até  $5V$ , com passo de  $0,2V$ , e foi medida a corrente que circulou pelas amostras. Este procedimento foi realizado variando de 1 até 10 razões de aspecto (R.A.).

Os dados obtidos durante este procedimento forneceram gráficos de corrente elétrica vs. Tensão ( $I$  vs.  $V$ ), a partir da Lei de Ohm, equação (21), pode-se observar que o coeficiente angular do gráfico obtido representa o inverso da resistência elétrica.

$$I = \frac{1}{R}V \quad (21)$$

Em que  $I$  é a corrente elétrica,  $R$  a resistência elétrica e  $V$  é a tensão. O inverso da resistência também é chamado de condutância elétrica e sua unidade de medida é o Siemens ( $S$ ). A condutância elétrica é a propriedade física que mede a “facilidade” da amostra em conduzir corrente elétrica de acordo com a geometria do objeto, sendo proporcional à condutividade elétrica do material.

### 3.4 Caracterização elétrica em função da temperatura

Para a caracterização elétrica em função da temperatura as amostras foram colocadas no interior de um criostato Janis. Para o controle de temperatura foi utilizado o controlador de temperatura *LakeShore 325* e as medidas elétricas foram coletadas utilizando uma fonte de corrente e tensão *Keithley 2410* integrado a um computador. As amostras foram submetidas a um intervalo de tensão  $-5V$  até  $5V$  e foi realizada a leitura da corrente elétrica. A temperatura do sistema foi variada de  $80K$  até  $300K$ , com incremento de  $20K$ . A cada incremento de temperatura houve um intervalo de 10 minutos para estabilização térmica. Neste procedimento foi utilizado apenas razão de aspecto igual a 2.

Com os gráficos  $I$  vs.  $V$  para diferentes temperaturas foi possível construir um gráfico da condutância em função da temperatura para cada concentração analisada neste estudo.

### 3.5 Caracterização termoelétrica

Para a caracterização termoelétrica as amostras foram colocadas no aparato descrito na subseção 3.2, de acordo com o esquema apresentado na Figura 4. Neste processo uma das placas Peltier foi ligada a uma fonte de tensão de corrente contínua, com uma aplicação de  $9V$  durante 4 minutos, aquecendo uma das Peltier neste intervalo de tempo, enquanto a outra placa permaneceu desligada deixando a outra extremidade da amostra em temperatura ambiente. A leitura da temperatura e da

f.e.m. térmica foi realizada com os equipamentos citados na subseção que descreveu a montagem do aparato.

Com os dados coletados e calculados foram obtidos gráficos do coeficiente Seebeck dos termopares (Amostra-Cobre e Amostra-Ferro) em função da diferença de temperatura, para todas as amostras de diferentes concentrações, possibilitando encontrar o coeficiente Seebeck das amostras estudadas.

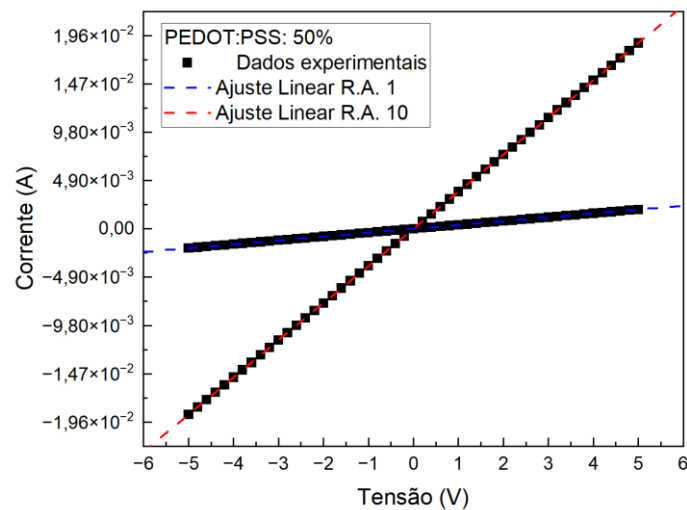
## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Caracterização elétrica em temperatura ambiente

A caracterização elétrica foi feita com todas as amostras de diferentes concentrações que foram produzidas, contudo será apresentado apenas os resultados obtidos a partir das amostras com concentração de 50% pois as demais concentrações apresentam comportamentos semelhantes e processos de análise iguais entre si.

Com as curvas  $I$  vs.  $V$  de cada razão de aspecto (R.A.), foi observado que a amostra apresenta caráter ôhmico ao longo de todo o seu comprimento como mostra a Figura 12, além de se obter a condutância e resistência, para todas as concentrações.

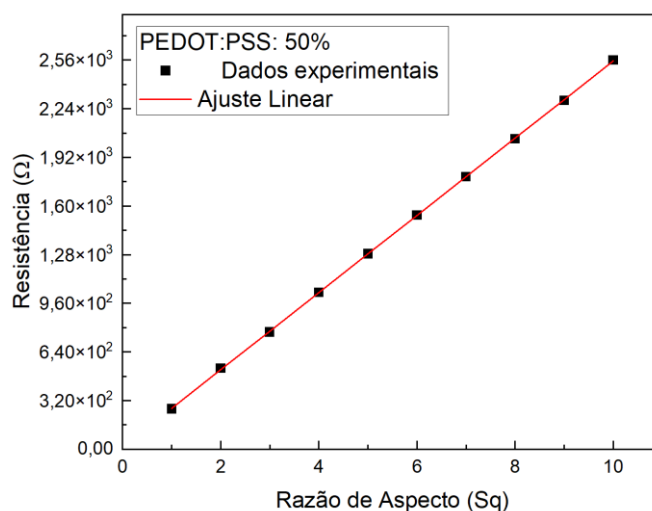
Figura 12: Gráfico de  $I$  vs.  $V$  da amostra de 50% para razões de aspecto 1 e 10.



Fonte: Dados coletados.

Com os dados de resistência para cada razão de aspecto, foi plotado um gráfico da resistência em função da razão de aspecto, Figura 13, e ao realizar o ajuste linear foi obtido a resistência de folha (R.F.) dos filmes produzidos a partir do coeficiente angular, bem como a resistência de contato (R.C.) a partir do coeficiente linear.

Figura 13: Gráfico da resistência em função da Razão de Aspecto da amostra de 50%.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os dados de resistência de folha das amostras de diferentes concentrações de polímero condutor estão dispostos na Tabela 4.

Tabela 4: Resistência de folha para os diferentes filmes finos estudados.

Concentração de polímero condutor (%)	Resistência de folha (Ω/sq)
10	(3300 ± 300)
20	(590 ± 20)
30	(260 ± 20)
40	(400 ± 30)
50	(270 ± 30)
60	(130 ± 9)
70	(111 ± 4)
80	(190 ± 20)
90	(113 ± 3)

Fonte: Dados coletados.

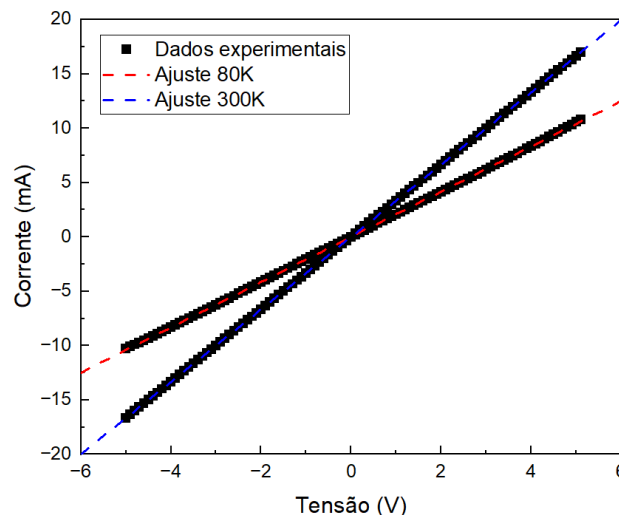
Conforme esperado quanto maior a concentração de polímero condutor menor foi a resistência de folha dos filmes finos, porém pode-se observar que os filmes com concentração de 80% e 90% apresentam resistência de folha ligeiramente maior do que os filmes de 70%. Esse resultado provavelmente está associado com o fato de que soluções obtidas com maior concentração de material condutor apresentam menor viscosidade e resultam na formação de filmes mais finos.

## 4.2 Caracterização elétrica em função da temperatura

A caracterização elétrica foi feita com todas as amostras de diferentes concentrações que foram produzidas, contudo será apresentado apenas os resultados obtidos a partir das amostras com concentração de 50% pois as demais concentrações apresentam comportamentos semelhantes e processos de análise iguais entre si.

A partir das curvas obtidas de  $I$  vs.  $V$  observa-se que as amostras se comportam como um dispositivo ôhmico em todas as temperaturas que foram analisadas como mostra a Figura 14.

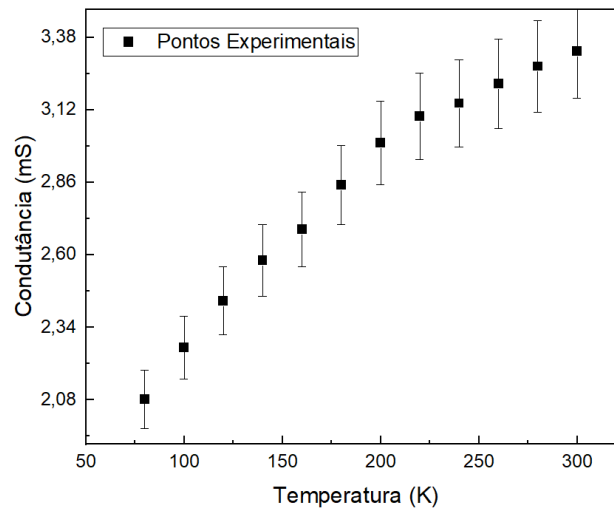
Figura 14: Gráfico de  $I$  vs.  $V$  de filme fino com concentração de 50% a 80K e 300K.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir do coeficiente angular dos gráficos de  $I$  vs.  $V$  para cada temperatura, foi possível calcular a condutância da amostra caracterizada e construir um gráfico da condutância em função da temperatura como o da Figura 15. O gráfico mostra que a condutância da amostra aumenta conforme a temperatura também aumenta, que é o comportamento esperado de um material desordenado, como polímero condutor.

Figura 15: Gráfico da condutância em função da temperatura

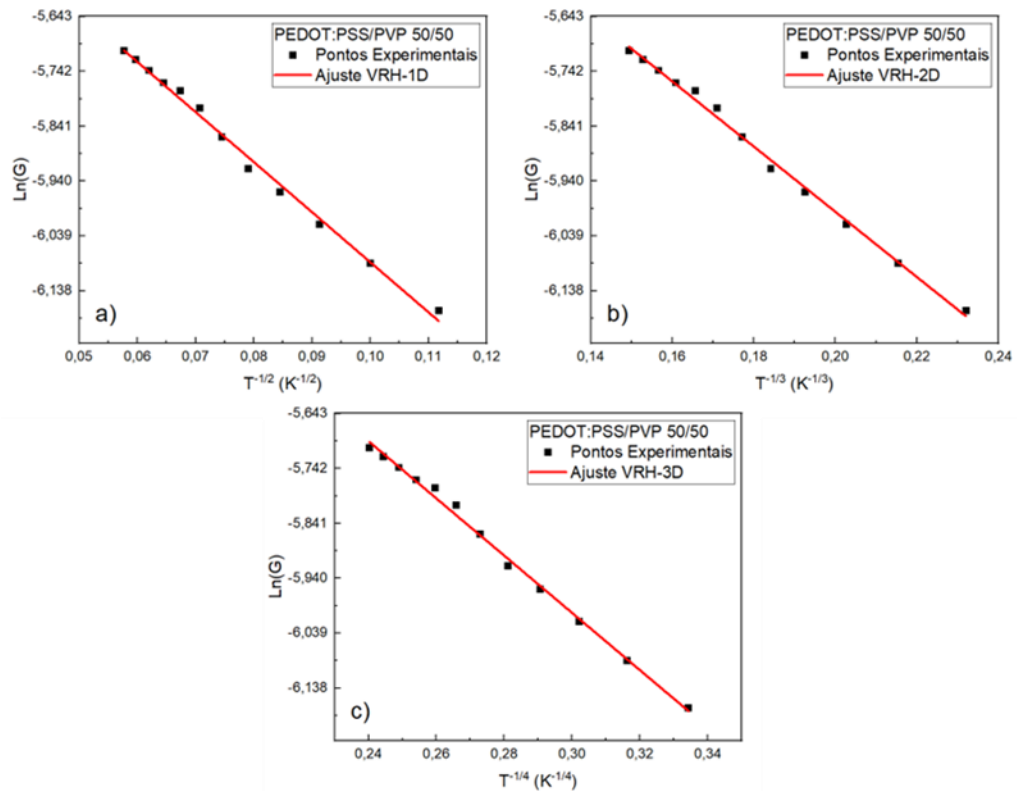


Fonte: Elaborado pelo autor

O transporte de cargas nas amostras foi analisado segundo o modelo teórico de Salto de Alcance Variável com o objetivo de determinar a temperatura de *hopping* dos materiais produzidos. Este parâmetro foi obtido a partir do coeficiente angular da equação (15) linearizada, como a condutividade ( $\sigma$ ) se relaciona com a condutância ( $G$ ) a partir do fator geométrico da amostra de maneira que  $\sigma \propto G$ , matematicamente o coeficiente angular da curva permanece inalterado, de forma que a temperatura de *hopping* pode ser obtida a partir de gráficos do tipo  $\ln(G)$  vs.  $T^{-1/(1+D)}$ .

De acordo com o modelo VRH, o transporte de carga pode ocorrer de maneira unidimensional ( $D=1$ ), bidimensional ( $D=2$ ) ou tridimensional ( $D=3$ ), para avaliar a dimensionalidade do transporte de carga nos materiais produzidos foram feitos gráficos para cada caso, como mostrado na Figura 16.

Figura 16: Gráfico de  $\ln(G)$  vs.  $T^{-1/(1+D)}$ . a) Caso 1D. b) Caso 2D. c) Caso 3D.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir dos gráficos para cada concentração, foi feita a comparação dos coeficientes de determinação ( $R^2$ ) para cada caso, como mostrado na Tabela 5.

Tabela 5: Coeficientes de determinação obtidos a partir do ajuste linear dos dados experimentais utilizando o modelo VRH em 1D, 2D e 3D.

Concentração de polímero condutor (%)	Coeficiente de Determinação		
	1D	2D	3D
10	0,9902	0,9952	0,9970
20	0,9900	0,9948	0,9965
30	0,9829	0,9856	0,9864
40	0,9850	0,9912	0,9936
50	0,9943	0,9960	0,9961
60	0,9953	0,9982	0,9990
70	0,9948	0,9928	0,9910
80	0,9918	0,9883	0,9858
90	0,9904	0,9878	0,9857
Média	0,9905	0,9922	0,9923

Fonte: Dados coletados.

A partir da média dos coeficientes de correlação para cada dimensionalidade, foi observado que o modelo 3D é o que melhor descreve o transporte de carga das

amostras estudadas, desse modo, a temperatura de *hopping* do material foi obtida a partir dos gráficos construídos considerando o caso tridimensional. As temperaturas de *hopping* ( $T_0$ ) obtidas para cada concentração de polímero condutor estão dispostas na Tabela 6.

Tabela 6: Valores da temperatura de *hopping* para os compósitos de diferentes concentrações.

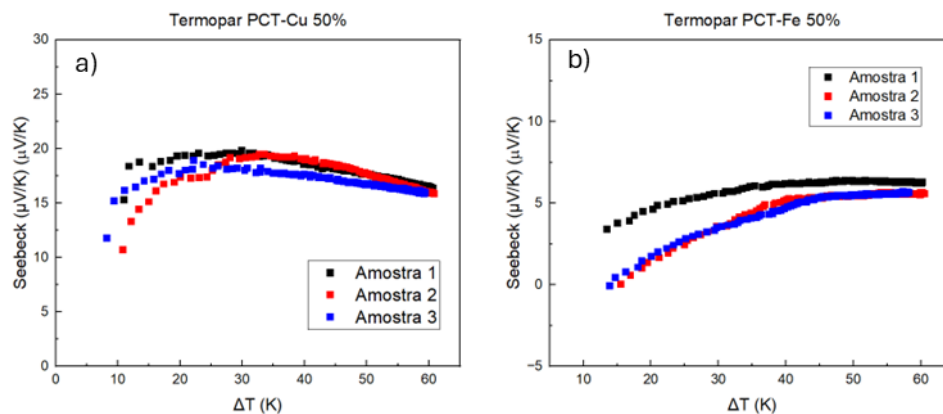
Concentração de polímero condutor (%)	$T_0$ (K)
10	$(3,3 \pm 0,2) \times 10^4$
20	$(3,5 \pm 0,3) \times 10^3$
30	$(3,0 \pm 0,5) \times 10^3$
40	$(7,8 \pm 0,8) \times 10^2$
50	$(7,1 \pm 0,6) \times 10^2$
60	$(1,26 \pm 0,05) \times 10^3$
70	$(4,1 \pm 0,5) \times 10^2$
80	$(9 \pm 1) \times 10$
90	$(2,5 \pm 0,4) \times 10^2$

Fonte: Dados coletados.

### 4.3 Caracterização termoelétrica

A caracterização termoelétrica foi feita para todas as composições produzidas neste trabalho. Para isso, foram obtidos gráficos do coeficiente de Seebeck em função da diferença de temperatura como mostrados na Figura 17.

Figura 17: Gráficos do coeficiente Seebeck do termopar em função da diferença de temperatura, das amostras com 50% de polímero condutor. a) termopar formado com cobre. b) termopar formado com ferro.



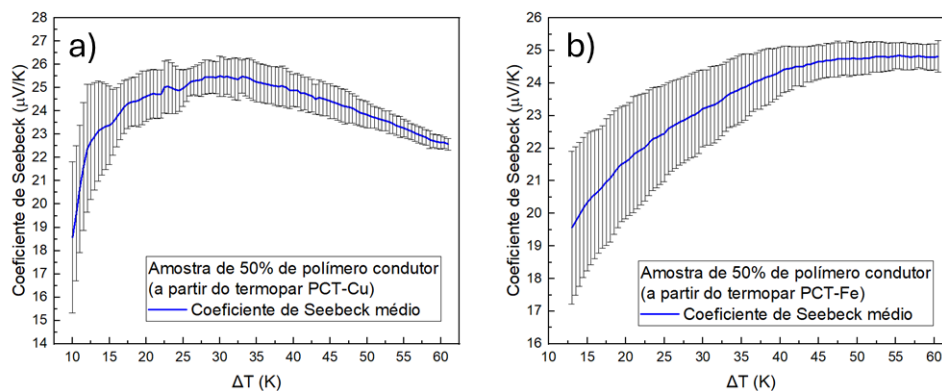
Fonte: Dados coletados.

Para obter o coeficiente Seebeck das amostras foram considerados os valores máximos e mínimos das curvas obtidas para os termopares Amostra-Cobre e Amostra-Ferro para as diferentes concentrações analisadas. Primeiramente foi obtido o coeficiente de Seebeck dos materiais estudados com uso da equação (22).

$$S_{Amostra} = S_{Termopar} + S_{Metal} \quad (22)$$

Com essa abordagem foram obtidas as curvas do coeficiente Seebeck para cada par conforme apresentado na a Figura 18. Embora a Figura 18 apresente apenas as curvas para amostra contendo 50% de material condutor, este procedimento foi realizado para todas as amostras.

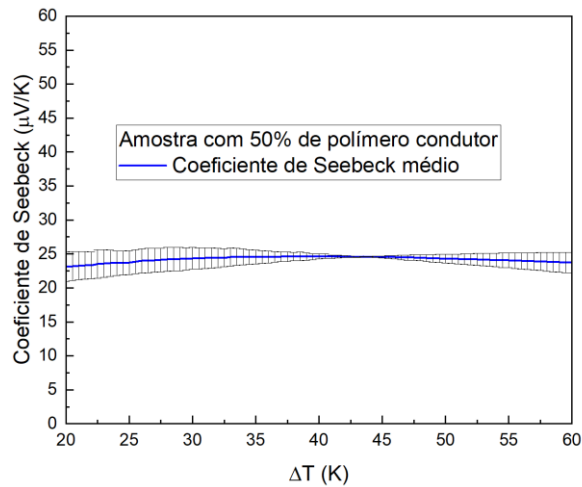
Figura 18: Gráficos do valor médio do conjunto de amostras medidas. a) curva a partir dos termopares de PCT-Cu. b) curva a partir dos termopares PCT-Fe.



Fonte: Dados coletados.

Com as curvas de valor obtidos para os dois termopares estudados, foi calculada média entre as duas curvas e, com o novo gráfico, foi verificada uma maior estabilidade a partir de  $\Delta T \approx 20\text{K}$ , portanto para a análise final consideramos a faixa de 20K até 60K, como mostrado na Figura 19.

Figura 19: Gráfico da curva média entre os termopares produzidos.



Fonte: Dados coletados.

Ao calcular a média global desta nova curva se obtém finalmente o coeficiente Seebeck das amostras de filme fino a base de polímero condutor. O coeficiente Seebeck para cada concentração está disposto na Tabela 7.

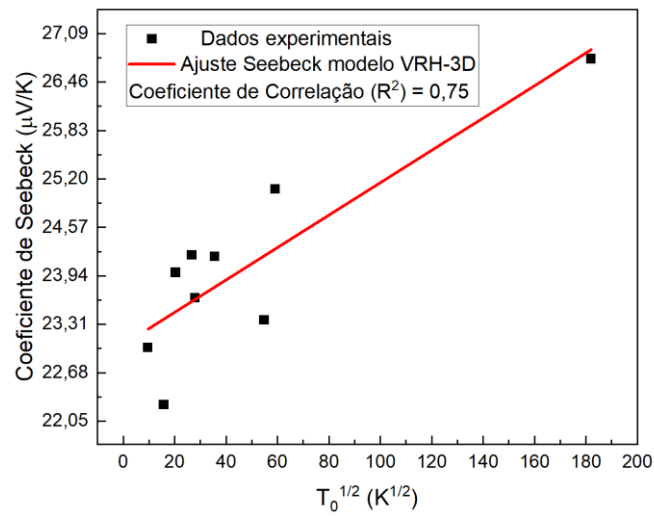
Tabela 7: Coeficiente Seebeck para as diferentes concentrações.

Concentração (%)	Coef. Seebeck ( $\mu\text{V}/\text{K}$ )	Desvio Padrão
10	26,76	0,44211
20	25,07	0,45223
30	23,37	0,36726
40	23,65	0,50317
50	24,21	0,39687
60	24,19	0,42291
70	23,98	0,38278
80	23,01	0,28291
90	22,26	0,29604

Fonte: Dados coletados.

Com os coeficientes de Seebeck para cada concentração foi possível analisar se as medidas obtidas experimentalmente são coerentes com o modelo teórico, para isto foi plotado um gráfico de  $S$  vs.  $T_0^{1/2}$  como mostra a Figura 20.

Figura 20: Gráfico do coeficiente de Seebeck em função de  $T_0^{1/2}$ .



Fonte: Dados coletados.

Por meio do gráfico, se observa uma grande dispersão, porém com tendência em conformidade com o modelo teórico de VRH. Entretanto, os resultados obtidos permitem um aprofundamento da análise considerando as relações do coeficiente Seebeck dos materiais produzidos com contribuições metálicas, eletrônicas ou por fônons [31].

## 5. CONCLUSÃO

Neste trabalho foram produzidos filmes finos de material a base do polímero condutor PEDOT:PSS, com diferentes concentrações de fase condutora, os filmes foram depositados pela técnica de impressão serigráfica. Foram feitas caracterizações para verificar como a concentração de massa do polímero condutor influencia as propriedades elétricas e termoelétricas dos filmes produzidos.

A caracterização elétrica DC para temperatura ambiente e em função da temperatura mostraram que as amostras produzidas apresentam um comportamento ôhmico para faixas de -5V a 5V e de 80K até 300K, em todas as formulações estudadas. A análise feita em temperatura ambiente deixa claro como a concentração de polímero condutor interfere diretamente na resistência de folha das amostras produzidas, indicando crescimento da condutividade elétrica com o aumento da concentração da fase condutora.

Os resultados da caracterização elétrica em função da temperatura também foram interpretados pelo modelo de Salto de Alcance Variável tridimensional (VRH-3D) e foi verificado que como esperado, os filmes a base de polímero condutor apresentam uma excelente correlação com o modelo de condutividade para materiais não-cristalinos proposto por Mott, apresentando temperaturas de *hopping* entre  $10^2$  e  $10^4$  K.

Para caracterização do coeficiente de Seebeck das amostras, foi desenvolvido um aparato experimental que permitiu o monitoramento simultâneo da diferença de potencial térmico  $\Delta V$ , causada pelo efeito Seebeck, e a diferença de temperatura  $\Delta T$  entre as extremidades da amostra, permitindo o cálculo do coeficiente Seebeck a partir da razão  $S = \Delta V / \Delta T$ . Foram feitos testes para verificar a confiabilidade do aparato utilizando materiais com coeficiente Seebeck conhecidos e foi verificado que o aparato permite medições confiáveis do coeficiente Seebeck. Além disso, os dados coletados mostraram que o coeficiente Seebeck das amostras variou entre  $(26,8 \pm 0,4) \mu\text{V/K}$  para a amostra com 10% de polímero condutor até  $(22,3 \pm 0,3) \mu\text{V/K}$  para 90% de polímero condutor. Finalmente, verificou-se que o coeficiente Seebeck dos materiais produzidos pode ser bem representado pelo modelo de salto dos portadores de carga (VRH).

Pode-se concluir com este estudo que a concentração de polímero condutor nos filmes produzidos influencia de uma maneira considerável a resistência de folha

e temperatura de *hopping* das amostras, já o coeficiente de Seebeck também apresentou variação de acordo com a concentração, mas a diferença entre o valor máximo e mínimo obtido foi relativamente baixa. Além disso, de forma qualitativa pode-se observar que a condutividade do material tende a aumentar conforme a concentração de polímero condutor aumenta, por outro lado é observado que a tendência do coeficiente de Seebeck é reduzir com esse aumento.

## REFERÊNCIAS

- [1] L. Yang, Z. Chen, M. S. Dargusch, and J. Zou, High Performance Thermoelectric Materials: Progress and Their Applications, *Advanced Energy Materials* **8**, 1701797 (2018).
- [2] X.-L. Shi, J. Zou, and Z.-G. Chen, Advanced Thermoelectric Design: From Materials and Structures to Devices, *Chem. Rev.* **120**, 7399 (2020).
- [3] Y. Wang, L. Yang, X. Shi, X. Shi, L. Chen, M. S. Dargusch, J. Zou, and Z. Chen, Flexible Thermoelectric Materials and Generators: Challenges and Innovations, *Advanced Materials* **31**, 1807916 (2019).
- [4] J.-H. Bahk, H. Fang, K. Yazawa, and A. Shakouri, Flexible thermoelectric materials and device optimization for wearable energy harvesting, *J. Mater. Chem. C* **3**, 10362 (2015).
- [5] S. Irfan, Z. Yan, and S. B. Khan, Advancements in thermoelectric materials: A comprehensive review, *Materials Science for Energy Technologies* **7**, 349 (2024).
- [6] P. Ren, Y. Liu, J. He, T. Lv, J. Gao, and G. Xu, Recent advances in inorganic material thermoelectrics, *Inorg. Chem. Front.* **5**, 2380 (2018).
- [7] M. Bharti, A. Singh, S. Samanta, and D. K. Aswal, Conductive polymers for thermoelectric power generation, *Progress in Materials Science* **93**, 270 (2018).
- [8] E. Song, P. Liu, Y. Lv, E. Wang, and C.-Y. Guo, Conductive Polymer-Based Thermoelectric Composites: Preparation, Properties, and Applications, *J. Compos. Sci.* **8**, 308 (2024).
- [9] Y. Wang et al., A highly stretchable, transparent, and conductive polymer, *Sci. Adv.* **3**, e1602076 (2017).
- [10] R. Colucci, G. C. Faria, L. F. Santos, and G. Gozzi, On the charge transport mechanism of cross-linked PEDOT:PSS films, *J Mater Sci: Mater Electron* **30**, 16864 (2019).
- [11] S. Kirchmeyer and K. Reuter, Scientific importance, properties and growing applications of poly(3,4-ethylenedioxythiophene), *J. Mater. Chem.* **15**, 2077 (2005).
- [12] L. V. Kayser and D. J. Lipomi, Stretchable Conductive Polymers and Composites Based on PEDOT and PEDOT:PSS, *Advanced Materials* **31**, 1806133 (2019).
- [13] H. Andersson, P. Šuly, G. Thungström, M. Engholm, R. Zhang, J. Mašlík, and H. Olin, PEDOT: PSS Thermoelectric Generators Printed on Paper Substrates, *JLPEA* **9**, 14 (2019).
- [14] Q. Wei, M. Mukaida, K. Kirihara, Y. Naitoh, and T. Ishida, Polymer thermoelectric modules screen-printed on paper, *RSC Adv.* **4**, 28802 (2014).
- [15] H. Shi, C. Liu, Q. Jiang, and J. Xu, Effective Approaches to Improve the Electrical Conductivity of PEDOT:PSS: A Review, *Adv Elect Materials* **1**, 1500017 (2015).
- [16] E. Yang, J. Kim, B. J. Jung, and J. Kwak, Enhanced thermoelectric properties of sorbitol-mixed PEDOT:PSS thin films by chemical reduction, *J Mater Sci: Mater Electron* **26**, 2838 (2015).
- [17] J. Alam, X. Xu, P. C. O. Adu, Q. Meng, K. Zuber, S. Afshar, H.-C. Kuan, and J. Ma, Enhancing thermoelectric performance of PEDOT: PSS: A review of treatment and nanocomposite strategies, *Advanced Nanocomposites* **1**, 16 (2024).
- [18] A. F. Al Naim and A. G. El-Shamy, Review on recent development on thermoelectric functions of PEDOT:PSS based systems, *Materials Science in Semiconductor Processing* **152**, 107041 (2022).

- [19] H. Song, C. Liu, J. Xu, Q. Jiang, and H. Shi, Fabrication of a layered nanostructure PEDOT:PSS/SWCNTs composite and its thermoelectric performance, *RSC Adv.* **3**, 22065 (2013).
- [20] E. Jin Bae, Y. Hun Kang, K.-S. Jang, and S. Yun Cho, Enhancement of Thermoelectric Properties of PEDOT:PSS and Tellurium-PEDOT:PSS Hybrid Composites by Simple Chemical Treatment, *Sci Rep* **6**, 18805 (2016).
- [21] H. Park, S. H. Lee, F. S. Kim, H. H. Choi, I. W. Cheong, and J. H. Kim, Enhanced thermoelectric properties of PEDOT:PSS nanofilms by a chemical dedoping process, *J. Mater. Chem. A* **2**, 6532 (2014).
- [22] K. Choi, D. Kim, Y. Kim, J. C. Grunlan, and C. Yu, *Tailoring Thermoelectric Properties of Segregated-Network Polymer Nanocomposites for Thermoelectric Energy Conversion*, in *Volume 1: Heat Transfer in Energy Systems; Thermophysical Properties; Heat Transfer Equipment; Heat Transfer in Electronic Equipment* (ASMEDC, San Francisco, California, USA, 2009), pp. 165–167.
- [23] G. Karalis, L. Tzounis, C. K. Mytafides, K. Tsirka, P. Formanek, M. Stylianakis, E. Kymakis, and A. S. Paipetis, A high performance flexible and robust printed thermoelectric generator based on hybridized Te nanowires with PEDOT:PSS, *Applied Energy* **294**, 117004 (2021).
- [24] K.-C. Chang, M.-S. Jeng, C.-C. Yang, Y.-W. Chou, S.-K. Wu, M. A. Thomas, and Y.-C. Peng, The Thermoelectric Performance of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/Poly(4-styrenesulfonate) Thin Films, *Journal of Elec Materi* **38**, 1182 (2009).
- [25] Y. Du, J. Chen, J. Qin, Q. Meng, and S. Z. Shen, Flexible PVA/PEDOT:PSS thermoelectric nanocomposite films prepared via an additive manufacturing process, *Composites Communications* **35**, 101312 (2022).
- [26] H. Song, Y. Qiu, Y. Wang, K. Cai, D. Li, Y. Deng, and J. He, Polymer/carbon nanotube composite materials for flexible thermoelectric power generator, *Composites Science and Technology* **153**, 71 (2017).
- [27] F. C. Krebs, Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **93**, 394 (2009).
- [28] C. Chen, A. Torrents, L. Kulinsky, R. D. Nelson, M. J. Madou, L. Valdevit, and J. C. LaRue, Mechanical characterizations of cast Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(styrenesulfonate)/Polyvinyl Alcohol thin films, *Synthetic Metals* **161**, 2259 (2011).
- [29] H. He and J. Ouyang, Enhancements in the Mechanical Stretchability and Thermoelectric Properties of PEDOT:PSS for Flexible Electronics Applications, *Acc. Mater. Res.* **1**, 146 (2020).
- [30] N. F. Mott and E. A. Davis, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, 2nd ed (Clarendon Press, Oxford, 2012).
- [31] O. Bubnova and X. Crispin, Towards polymer-based organic thermoelectric generators, *Energy Environ. Sci.* **5**, 9345 (2012).
- [32] R. Colucci, M. H. Quadros, F. H. Feres, F. B. Maia, F. S. De Vicente, G. C. Faria, L. F. Santos, and G. Gozzi, Cross-linked PEDOT: PSS as an alternative for low-cost solution-processed electronic devices, *Synthetic Metals* **241**, 47 (2018).
- [33] H. Y. Hasırcı, I. Celik, I. Atik, N. Aksoy, and O. F. Farsakoğlu, The Effects of Thermoelectric Modules in Electricity Generation and Thermoelectric Cooling, (2017).