

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

João Henrique Cirilo Bocchi

Otimização de micro geradores termoelétricos e a implementação de  
sistema de medidas de termoeletricidade

São Carlos  
2023



João Henrique Cirilo Bocchi

Otimização de micro geradores termoelétricos e a implementação de sistema de medidas de termoeletricidade

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Física Biomolecular.

Área de concentração: Física Biomolecular  
Orientador: Prof. Dr. Gregório Couto Faria.

Versão Corrigida  
(versão original disponível na Unidade que aloja o Programa)

São Carlos  
2023

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Bocchi, João Henrique Cirilo

Otimização de micro geradores termoelétricos e a implementação de sistema de medidas de termoeletricidade / João Henrique Cirilo Bocchi; orientador Gregório Couto Faria; co-orientador Gustavo Gonçalves Dalkiranis Pereira - São Carlos, 2023.  
72 p.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Física Biomolecular) -- Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2023.

1. Termoeletricidade. 2. Gerador termoelétrico. 3. Caracterização termoelétrica. 4. Geometria termoelétrica.. I. Faria, Gregório Couto, orient. II. Dalkiranis Pereira, Gustavo Gonçalves, co-orient. III. Título.

## **AGRADECIMENTOS**

É com grande prazer que expresso meus mais sinceros agradecimentos às pessoas que tornaram possível a realização deste trabalho.

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer ao meu orientador, Prof. Gregório Couto Faria, pela orientação, dedicação e paciência durante todo o processo de elaboração desta dissertação. Seu conhecimento, conselhos e sugestões foram fundamentais para o sucesso deste trabalho.

Também gostaria de agradecer ao Dr. Gustavo G. Dalkiranis pela orientação durante todo o projeto, todas as discussões e ensinamentos. O Dr. Gustavo foi de suma importância para o desenvolvimento do trabalho, sem ele nada disso seria possível.

Agradeço ao Prof. Osvaldo N. Oliveira Jr. Pelo apoio fornecido durante todo o projeto.

Não poderia deixar de agradecer aos técnicos de laboratório Bruno Bassi, Debora Balogh, Ademir Soares, Bertho e Níbio Mangerona que sempre deram a assistência necessária para o desenvolvimento do projeto. Gostaria de fazer um agradecimento especial ao Bruno, que além de todo suporte fornecido também alimentou diversas discussões, interpretações de resultados e gerou inúmeros ensinamentos.

Agradeço aos meus colegas de laboratório, Henrique, Rafael, Germán, Bianca, Marcos, que sempre foram muito solícitos e contribuíram na realização de experimentos e análise dos dados. Agradeço também a todos do Grupo de Polímeros Prof. Bernhard Gross que, de alguma forma, contribuíram para o desenvolvimento de tal projeto.

Aos meus amigos e familiares, principalmente meus pais e irmãos, agradeço o suporte emocional e incentivo durante toda a trajetória do mestrado. Agradeço todo o apoio em todas minhas decisões, isso me fez nunca pensar em desistir dessa trajetória. Agradeço aos meus amigos da minha cidade natal e da cidade onde fiz faculdade que sempre me apoiaram e incentivaram.

Gostaria de agradecer a todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, direta ou indiretamente.

Por fim, agradeço a CAPES, CNPq e INEO por todo apoio financeiro fornecido.



## RESUMO

BOCCHI, J. H. C. **Otimização de micro geradores termoelétricos e a implementação de sistema de medidas de termoeletricidade**. 2013. 74p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2023.

A crise energética e as mudanças climáticas globais são uma realidade que devem ser enfrentadas com urgência. A conscientização por meio de acordos internacionais é uma forma muito poderosa de educar a sociedade, mas nada mudará se novas tecnologias renováveis e eficientes surgirem para substituir o domínio dos combustíveis fósseis. Sabendo que 60% da energia produzida é perdida na forma de calor na maioria dos processos industriais/domésticos, recuperar parte desta energia perdida é uma forma adicional de ajudar a resolver este problema. Neste contexto, materiais termoelétricos, que podem converter calor em energia elétrica através do efeito Seebeck, são importantes candidatos a gerar uma energia limpa e renovável. No entanto, tais dispositivos ainda apresentam baixa eficiência de conversão, o que inviabiliza sua ampla aplicação para obtenção de energia limpa. A fim de obter dispositivos termoelétricos altamente eficientes, um estudo baseado em simulação foi realizado para otimizar a geometria de um gerador termoelétrico, em termos de sua eficiência. Aqui, duas geometrias, “preenchidas” e “vazadas”, com a mesma área de seção transversal (fator de preenchimento), foram exploradas e simuladas usando o método dos elementos finitos (FEM). As simulações revelaram um aumento na eficiência dos dispositivos com geometrias “vazadas”, quando comparadas as geometrias “preenchidas”. Tal comportamento foi observado para dispositivos termoelétricos com comprimentos menores que 0,1mm, onde a mudança na forma geométrica altera a distribuição das diferenças de temperatura ao longo do dispositivo. Além disso, para a aplicação desses materiais em geradores de energia, é importante determinar suas propriedades termoelétricas, ou seja, coeficiente Seebeck, condutividades elétrica e térmica. Portanto, um sistema de medidas para determinar o coeficiente Seebeck de filmes finos poliméricos foi totalmente desenvolvida neste trabalho. O sistema montado internamente foi validado pela medida das propriedades termoelétricas dos filmes finos PEDOT:PSS, um material bem conhecido dentro da eletrônica orgânica e geradores termoelétricos. Por fim, um primeiro dispositivo

termoelétrico híbrido foi confeccionado e caracterizado, demonstrando a viabilidade desta tecnologia.

**Palavras-Chave:** Termoeletricidade. Gerador termoelétrico. Caracterização termoelétrica. Geometria termoelétrica.



## ABSTRACT

BOCCHI, J. H. C. **Optimization of micro thermoelectric generators and the implementation of a thermoelectricity measurement system.** 2023. 74p.

Dissertation (Master in Science) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2023.

The energy crisis and global climate change are a reality that must be urgently addressed. Raising awareness through international agreements is a very powerful way of educating society, but nothing will change if new, renewable, and efficient technologies emerge to replace the dominance of fossil fuels. Knowing that 60% of the energy produced is lost in the form of heat in most of industrial/domestic process, to recover this lost energy is a way to help addressing this problem. In this context, thermoelectric materials, which can convert heat into electrical energy through the Seebeck effect, are important candidates to generate a clean and renewable energy. However, such devices still have low conversion efficiency, which prevents their wide application to obtain clean energy. In order to obtain highly efficient thermoelectric devices, a simulated-based study was conducted to optimize the thermoelectric generator geometry, in terms of its efficiency. Here, two geometries, filled and hollow, with the same cross-sectional area (fill factor), were explored and simulated using the finite element method (FEM). The simulations revealed an increase in efficiency of devices with hollow geometries, when compared to the ones with filled forms. Such behavior was observed for thermoelectric devices with lengths smaller than 0.1mm, where the change in the geometric shape alters the distribution of the temperature differences across the device. These results pave the way for new developments of highly efficient miniaturized thermoelectric generators. For the application of these materials in energy generators, it is important to determine their thermoelectric properties, that is, Seebeck coefficient, electrical and thermal conductivities. Therefore, a thorough measurement setup to determine the Seebeck coefficient of polymeric thin films was fully developed in this work. The in-house assembled system was validated by measuring the thermoelectric properties of PEDOT:PSS thin films, a well-known material within organic electronics and thermoelectric generators alike. Finally, a first hybrid thermoelectric device was made and characterized, demonstrating the feasibility of this technology.

**Keywords:** Thermoelectricity. Thermoelectric generator. Thermoelectric characterization. Thermoelectric geometry.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> -	Esquema de ligações sigma e pi entre carbonos adjacentes <sup>37</sup> .....	28
<b>Figura 2</b> -	<b>(a)</b> Estrutura molecular do PEDOT:PSS; <b>(b)</b> Estrutura molecular da Polianilina (PANI); <b>(c)</b> Estrutura molecular do Polipirrol (PPy).....	30
<b>Figura 3</b> -	Esquema de um gerador termoelétrico, o qual possui duas (ou mais) patas termoelétricas, sendo uma do tipo $p$ (representada em verde) e outra tipo $n$ (representada em amarelo), as quais são conectadas termicamente em paralelo e eletricamente em série.....	32
<b>Figura 4</b> -	<b>(a)</b> Esquema da geometria do dispositivo termoelétrico utilizado na simulação, com patas termoelétricas de $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ do tipo $p$ e $n$ , contatos elétricos de cobre e contatos térmicos de Alumina. <b>(b)</b> Dispositivo termoelétrico com patas termoelétricas “preenchidas”. <b>(c)</b> Dispositivo termoelétrico com patas termoelétricas “ocas”.....	38
<b>Figura 5</b> -	Estrutura molecular do PEDOT:PSS.....	40
<b>Figura 6</b> -	Esquema das alterações morfológicas e transporte associado de íons e buracos vistos na seção transversal do filme de PEDOT:PSS (A) e PEDOT:PSS com EG (B). A adição de EG varia o conteúdo de PEDOT (tom de azul), o tamanho/pureza das fases ricas em PEDOT:PSS e a quantidade de agregados/ cristalitos de PEDOT:PSS <sup>64</sup> .....	41
<b>Figura 7</b> -	<b>(a)</b> Esquema do sistema de medidas do coeficiente Seebeck, assim como o sistema real fabricado. * Imagem extraída e adaptada da tese de Gustavo Dalkiranis (Universitat Autònoma de Barcelona) <b>(b)</b> <i>Layout</i> do dispositivo de medidas do coeficiente Seebeck, juntamente com o dispositivo fabricado.....	42
<b>Figura 8</b> -	<b>(a)</b> Simulação do dispositivo de medidas do coeficiente Seebeck por método dos elementos finitos juntamente com as possíveis zonas de deposição da amostra. <b>(b)</b> Voltagem Seebeck simulada em função da diferença de temperatura, permitindo o cálculo do coeficiente Seebeck da amostra. <b>(c)</b> Máscara de sombra com layout para produção do dispositivo de medidas do coeficiente Seebeck.....	43
<b>Figura 9</b> -	<b>(a)</b> <i>Criostato construído para que as medidas obtidas não sofressem interferência do meio externo.</i> <b>(b)</b> <i>Bomba de vácuo.</i> <b>(c)</b> <i>Chiller FTS SYSTEMS MODEL TC-84 usado para controlar a temperatura.</i> <b>(d)</b> <i>Keithley 2636 usada para a leitura dos dados.</i> .....	45
<b>Figura 10</b> -	Esquema do processo de fabricação do dispositivo que permite obter as medidas do coeficiente Seebeck.....	46
<b>Figura 11</b> -	Eficiência dos geradores termoelétricos com patas termoelétricas “preenchidas” e “vazadas” em função do comprimento da pata termoelétrica. <b>(a)</b> Comparando a eficiência do gerador termoelétrico em função do comprimento de suas patas, para os dois casos de patas simuladas, é possível observar que a eficiência do gerador com patas termoelétricas “vazadas” se mostra superior para valores de até 0.1 mm. <b>(b)</b> Analisando a porcentagem de aumento da eficiência dos geradores termoelétricos para o caso da pata termoelétrica “vazada” em relação ao caso da pata “preenchida” é possível notar que há um aumento máximo na eficiência quando o comprimento das patas é de 500 nm.....	50

<b>Figura 12 -</b>	<b>(a)</b> Eficiência dos dispositivos termoelétricos com patas termelétricas “preenchidas” e “vazadas” em função da área da seção transversal das patas termelétricas. <b>(b)</b> Aumento da eficiência dos geradores termoelétricos com patas termelétricas “vazadas” em relação aos dispositivos com patas “preenchidas” em função da área da seção transversal das patas termelétricas.....	51
<b>Figura 13 -</b>	<b>(a)</b> Aumento percentual relativo para G, R e S em função da área da seção transversal da pata termelétrica. <b>(b)</b> Diferença de temperatura entre as patas termelétricas e a voltagem Seebeck gerada pelos dispositivos em função da área da seção transversal das geometrias “preenchida” e “vazada”. <b>(c)</b> Perfil de temperatura ao longo do TEG com geometrias de patas termelétricas “preenchidas” e “vazadas”. <b>(d)</b> Condutância térmica e diferença de temperatura aplicada às patas termelétricas em função da posição das patas termelétricas “vazadas”.....	53
<b>Figura 14 -</b>	<b>(a)</b> Condutância térmica e <b>(b)</b> diferença de temperatura aplicada às patas para TEGs com patas termelétricas “preenchidas” e “vazadas” com uma área de seção transversal de 0,0591 mm <sup>2</sup> , em função do comprimento das patas termelétricas.....	54
<b>Figura 15 -</b>	<b>(a)</b> Resistência dos contatos de ouro de um dos lados do sistema de 4 pontas (R1) em função da temperatura. <b>(b)</b> Resistência dos contatos de ouro do outro lado do sistema de 4 pontas (R2) em função da temperatura.....	56
<b>Figura 16 -</b>	Temperatura do lado quente e do lado frio em função das correntes aplicadas nas células Peltiers. Assim como a diferença de temperatura gerada por essas células a 300 K.....	56
<b>Figura 17 -</b>	Tensão Seebeck do PEDOT:PSS em função da diferença de temperatura. Através da inclinação da curva obtivemos o coeficiente Seebeck (S) da amostra.....	57
<b>Figura 18 -</b>	Layout selecionado para execução do Projeto. ....	58
<b>Figura 19 -</b>	Processo de fabricação da pata flexível tipo p.....	59
<b>Figura 20 -</b>	Fotografia da medida de resistência elétrica da pata de PEDOT:PSS.....	60
<b>Figura 21 -</b>	Curva de Corrente em função da Voltagem do filme de PEDOT:PSS depositado sob papel, a ser utilizado como pata termoelétrica tipo-p.....	61
<b>Figura 22 -</b>	Gerador termoelétrico produzido no laboratório.....	62
<b>Figura 23 -</b>	Resposta de corrente versus temperatura do gerador termoelétrico construído.....	63

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Polímeros mais comuns com seus respectivos monômeros e suas aplicações.....	24
<b>Tabela 2<sup>a</sup></b> - Classificação dos polímeros de acordo com seu método de preparação.....	26
<b>Tabela 2b</b> - Classificação dos polímeros de acordo com suas características tecnológicas.....	26
<b>Tabela 2c</b> - Classificação dos polímeros de acordo com seu comportamento mecânico.....	27
<b>Tabela 3</b> - Propriedades físicas de todos os materiais a 300K usados nas simulações do método de elementos finitos. As propriedades físicas dependentes da temperatura usadas na simulação foram retiradas do banco de dados COMSOL.....	38



## LISTA DE SIGLAS

$ZT$  -- Figura de Mérito

$S$  -- Coeficiente Seebeck

$k$  -- Condutividade térmica

$\sigma$  -- Condutividade elétrica

$T$  -- Temperatura média

$PF$  -- Fator de potência

$T_H$  -- Temperatura da extremidade quente

$T_C$  -- Temperatura da extremidade fria

$\eta_{TE}$  -- Eficiência de um gerador termoelétrico

$T_0$  -- Temperatura inicial

$R_0$  -- Resistência inicial

$\frac{dR}{dT}$  -- Dependência da resistência em função da temperatura

$L$  -- Comprimento da amostra

$R$  -- Resistência da amostra

$A$  -- Área transversal por onde o fluxo de portadores atravessa.

$V_S$  -- Voltagem Seebeck

$\Delta T$  -- Diferença de temperatura

$G$  -- Condutância térmica





## Sumário

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>17</b>
<b>2</b>	<b>INTRODUÇÃO TEÓRICA E FUNDAMENTAL.....</b>	<b>23</b>
2.1	Polímeros.....	23
2.1.1	Propriedades dos polímeros.....	25
2.1.2	Polímeros condutores.....	27
2.1.3	Polímeros termoelétricos.....	29
2.2	Termoeletricidade.....	31
2.2.1	Gerador termoelétrico.....	31
2.2.2	Eficiência de um gerador termoelétrico.....	32
2.2.3	Otimização de um dispositivo.....	33
2.3	COMSOL Multiphysics.....	34
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>37</b>
3.1	Desenvolvimento Teórico.....	37
3.1.1	Simulações utilizando o COMSOL.....	37
3.2	Materiais e Métodos Experimentais.....	39
3.2.1	PEDOT:PSS.....	39
3.2.2	Fabricação e Desenvolvimento de Aparato Experimental para Medidas de Sistemas Termoelétricos.....	41
3.2.2.1	Sistema de medidas.....	41
3.2.2.2	Micro-fabricação do sensor de coeficiente Seebeck.....	45
3.2.2.3	Medidas do coeficiente Seebeck.....	47
3.2.2.4	Medidas da condutividade elétrica.....	48
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>49</b>
4.1	Resultados de Modelagem COMSOL.....	49
4.2	Resultados experimentais.....	55
4.2.1	Caracterização e Calibração da Montagem Experimental.....	55
4.2.2	Fabricação e Caracterização de um gerador Termoelétrico vestível.....	58
4.2.2.1	Preparação da pata termoelétrica tipo $\rho$ .....	59
4.2.2.2	Fabricação do dispositivo termoelétrico.....	61

4.2.2.3	Medidas da resposta termoelétrica do dispositivo.....	62
4.2.3	Perspectivas Futuras.....	63
5	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>65</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>67</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O consumo atual de energia no mundo é de aproximadamente 21,371 Twh<sup>1</sup>! Ou seja, a cada hora o mundo consome aproximadamente 900 vezes a energia liberada pela bomba nuclear de Hiroshima!<sup>1-3</sup> Esse impressionante número ilustra a magnitude do problema energético que a humanidade enfrenta, e dimensiona os enormes desafios existentes para superarmos a crise energética pelo qual o mundo passa. Para se ter uma ideia, a maior parte da energia produzida no mundo origina-se de combustíveis fósseis, sendo cerca de 75% da energia produzida no globo advém da queima de petróleo, carvão e/ou gás mineral. Tais elementos são os principais emissores de gases que provocam o efeito estufa e, conseqüentemente, contribuem para o aquecimento global.<sup>1</sup> Para colocar em perspectiva só a Petrobras produz cerca de 3 milhões de barris de petróleo por dia,<sup>4</sup> cuja queima gera, estimados, mais de 50 mil toneladas de gás CO<sub>2</sub> por dia na atmosfera!<sup>5</sup>

Para amenizar a emissão dos gases do efeito estufa acordos entre nações foram estabelecidos, entre eles estão o protocolo de Kyoto<sup>6</sup> e mais recentemente o protocolo de Paris<sup>7</sup> (que surgiu com o intuito de substituir e atualizar o protocolo de Kyoto). Apesar de serem ótimas iniciativas, tais acordos são apenas parte da solução, uma vez que é previsto que a demanda de energia aumente cerca de 25% entre 2020 e 2026.<sup>7</sup> Assim sendo, um elemento chave para auxiliar na mudança desse complexo cenário global é o desenvolvimento de novas tecnologias, renováveis e eficientes, capazes de acompanhar a demanda atual e apoiar o crescimento do consumo energético de forma dinâmica e sustentável.

Felizmente, no decorrer do desenvolvimento da civilização, houve o surgimento e aprimoramento de diversas tecnologias renováveis promissoras, as quais podem contribuir e/ou já contribuem para a resolução da atual crise energética e entre elas as três principais são: energia solar, eólica e hidrelétrica.<sup>9-11</sup> Atualmente essas formas de energia “limpa” são as mais comumente aplicadas, pois já atingiram um bom nível de viabilidade, eficiência e durabilidade. Um bom exemplo de sucesso dessas fontes de energia ocorre no Brasil onde cerca de 66% da energia nacional é produzida através de suas hidroelétricas<sup>1</sup>. Outro exemplo positivo é a China, que por meio das suas usinas solares produz cerca de 40% do total da energia solar mundial.<sup>12</sup>

Apesar do sucesso dessas usinas, tais números poderiam ser ainda melhores. Por exemplo, fontes de energia renováveis ainda sofrem com a falta de

comprometimento e apoio governamental e com a descontinuidade e a instabilidade das políticas e marcos regulatórios.<sup>13</sup> Sobre outro vertical, há de se mencionar os lentos e complexos procedimentos de licenciamento e popularização de tais tecnologias. Soma-se a isso os altos subsídios para combustíveis fósseis e a ausência de incentivos financeiros e fiscais para as energias renováveis,<sup>14</sup> cria-se um ecossistema altamente desfavorável para a massificação de tais tecnologias. Além disso, por mais incrível que possa parecer, a poluição gerada pelo uso de combustíveis fósseis causa uma queda de rendimento na produção das usinas renováveis.<sup>15</sup> Um exemplo disso está nas usinas hidrelétricas, as quais tem apresentado queda de rendimento em algumas regiões, pela alteração do regime de precipitações de chuvas, (índice pluviométrico), devido ao comprovado aquecimento global que o planeta tem experimentado nas últimas décadas (e tem como origem, o excesso de poluentes, principalmente pela queima de combustíveis fósseis). Outro exemplo ocorreu na China, onde quedas de rendimento de até 25% em usinas solares foram relatadas, devido a diminuição da intensidade da luz solar incidente, devido à alta densidade de partículas de poluentes na atmosfera.<sup>15</sup> Nesse contexto, é importante que as tecnologias renováveis tendam a evoluir seus rendimentos, enquanto seus custos de implementação diminuam. Isso os tornaria cada vez mais atrativos para a indústria e para a sociedade, popularizando tais tecnologias.

Outro aspecto que tem sido pouco explorado e que pode ser um enorme aliado para a superação da atual crise energética é a (re)utilização do calor como fonte energética. Por exemplo, atualmente 60% da energia produzida no mundo é desperdiçada em forma de calor (1ª Lei da termodinâmica). Não obstante, há diversos locais no mundo com fácil acesso a camadas internas da manta terrestre, onde pode-se aproveitar o calor produzido no interior de nosso planeta. As chamadas Geotérmicas também oferecem uma fonte interessante de energia, ainda pouquíssimo explorada pela civilização humana. Logo, a elaboração de estratégias e tecnologias para recuperar e utilizar parte desses calores desperdiçados e transformá-lo em energia útil, seria um importante passo para auxiliar o aumento do rendimento de sistemas geradores e, claro, atuar na direção de solucionar a crise energética.<sup>16-18</sup> Uma alternativa, nesse sentido, é a de entender que muitos sistemas têm em comum, uma diferença de temperatura entre as partes que o compõe. Por exemplo, um painel solar tem sua face exposta ao sol (face quente) e sua face não exposta (face fria), assim como um carro tem o seu motor (face quente) e sua carroceria (face fria), etc.<sup>17</sup>

Neste contexto, um caminho interessante, e que tem sido explorado pela comunidade científica, é a de utilizar a diferença de temperatura nesses sistemas para gerar energia elétrica.

De fato, há uma tecnologia renovável que pode contribuir muito nessa situação. Tal sistema é denominado de geradores termoelétricos. Resumidamente, quando o gerador termoelétrico é exposto a um gradiente de temperatura, cria-se um fluxo de calor entre os eletrodos do dispositivo, resultando na difusão de portadores de carga da zona mais quente para zona mais fria. Esse fenômeno é conhecido como Efeito Seebeck, e foi conceituado pela primeira vez em 1821, através do estudo, da relação entre calor e magnetismo, feito pelo físico Thomas Johann Seebeck.<sup>17,19-21</sup>

A grande maioria dos materiais utilizados em geradores termoelétricos são baseados em metais e ligas metálicas, assim como semicondutores inorgânicos. Os principais materiais utilizados em termoeletricidade são: Telureto de Bismuto ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ), ligas de Silício-Germânio, Telureto de Germânio, Telureto de Estanho e Telureto de Chumbo.<sup>21-30</sup> Tais materiais são, atualmente, os melhores candidatos na construção de geradores termoelétricos, pois atingem altos valores de eficiência.<sup>21-30</sup> De fato, o principal parâmetro a se analisar em termoeletricidade é a figura de mérito do material (denominada de “ $ZT$ ”), a qual considera a relação entre coeficiente Seebeck ( $S$ ), a condutividade térmica ( $k$ ) e elétrica ( $\sigma$ ) de acordo com a seguinte equação:  $ZT = \frac{S^2 \cdot \sigma}{k} T$ . Um material termoelétrico com propriedades promissoras há de apresentar sua *figura de mérito* ( $ZT$ ) acima de 1.<sup>22-25</sup> Para isso, sua condutividade térmica deve ser baixa, e sua condutividade elétrica e/ou coeficiente Seebeck altos.<sup>22-25</sup> Porém, os metais e a maioria dos semicondutores inorgânicos tais parâmetros estão intrinsecamente relacionados pela Lei de Wiedemann–Franz<sup>26</sup> o que dificulta a manipulação individual de cada parâmetro afim de aumentar a  $ZT$ .<sup>26</sup> Já os polímeros conjugados, no entanto, são materiais que possuem uma baixa condutividade térmica e valores interessantes de condutividade elétrica, características interessantes para um bom material termoelétrico.<sup>22,26-28</sup> Além disso, são materiais que apresentam uma boa flexibilidade e facilidade de processamento.<sup>22-24</sup> Nesse caso a flexibilidade significa que o material pode ser dobrado e torcido sem, necessariamente, prejudicar a eficiência ou a operação do dispositivo. Isso é uma grande vantagem dos polímeros, já que possibilitam que os geradores termoelétricos sejam embarcados em superfícies irregulares e/ou dinâmicas, como a lataria de um veículo ou, até mesmo, em roupas

inteligentes.<sup>22-24</sup> No entanto, apesar das inúmeras vantagens, geradores termoelétricos a base de polímeros conjugados, ainda, não apresenta um bom coeficiente Seebeck. Logo, um dos grandes desafios da literatura atual é o de desenvolver novos materiais e otimizar os dispositivos termoelétricos, a fim de obter geradores orgânicos com rendimentos que se assemelhem com o atual estado da arte em geradores termoelétricos. Dentre os polímeros termoelétricos, um material que tem ganho destaque é o Poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT:PSS). Tal material, que já é um protagonista no campo da Eletrônica Orgânica, é bem caracterizado na literatura e atingiu valores interessantes de  $ZT$ , sendo assim, um dos materiais ideais para amostra padrão e de validação do sistema de medidas.

No que tange a aplicabilidade de geradores termoelétricos, há uma infinidade de aplicações específicas que promoveram a visibilidade de tais geradores. Entre elas, podemos mencionar geradores de energia para biossensores, marcapassos, relógios inteligentes e demais dispositivos do tipo “*wearable*,”<sup>28,30,34</sup> além de sistemas para aquecimento ou refrigeração.<sup>35</sup>

Em suma, o campo de geradores termoelétricos é de alto interesse científico e tecnológico, porém, ainda necessita de esforços para atingir sua maturidade comercial. Dentre os maiores desafios, conforme mencionado, há a necessidade de melhora no rendimento e eficiência de conversão dos dispositivos – seja explorando a utilização de novos materiais, seja na otimização geométrica dos geradores. Assim, está dissertação de mestrado, debruçou-se em estudar exatamente essa problemática. Logo, preocupou-se em estudar a otimização da geometria do dispositivo termoelétrico, a partir do uso de simulações computacionais. Não obstante, por se tratar de uma área de pesquisa bastante nova e inédita no Grupo de Polímeros Bernhard Gross, houve a necessidade de desenvolver todo o aparato e instrumentação experimental, além de protocolos de confecção do dispositivo.

Com isso, este trabalho foi dividido em duas etapas: na primeira foi desenvolvido o estudo computacional de otimização geométrica de geradores termoelétricos, utilizando o Software COMSOL Multiphysics. Na segunda etapa um sistema de medidas foi integralmente construído, utilizando componentes eletrônicos comerciais, além da elaboração de peças e porta amostras específicas utilizando a Oficina de Ótica e Mecânica do Instituto de Física de São Carlos (IFSC). Tal aparato foi projetado para permitir a aplicação de diferentes temperaturas e sua aferição em tempo real. Não obstante, o sistema implementado nessa dissertação permite medir

a voltagem Seebeck gerada pelo material termoelétrico simultaneamente à aplicação de temperatura, tornando possível determinar o coeficiente Seebeck da amostra. O mesmo sistema, ainda assim, permite aferirmos a condutividade elétrica do material termoelétrico, a partir de uma curva padrão corrente-voltagem ( $I \times V$ ). Por fim, tal sistema de medida foi calibrado, utilizando material padrão da área e um primeiro dispositivo termoelétrico confeccionado. Assim, conclui-se que esta dissertação é o primeiro (grande) passo para a implementação de um novo campo de pesquisa dentro do Grupo de Polímeros Bernhard Gross; a saber, o de Sistemas Termoelétricos Orgânicos.

Essa dissertação está dividida em cinco capítulos, o primeiro é a introdução, capítulo atual, o qual traz a contextualização e as motivações do trabalho.

O segundo capítulo traz uma discussão geral sobre polímeros, onde são tratados com mais detalhes os polímeros condutores termoeletricidade suas aplicações em termoeletricidade. Ainda no segundo capítulo uma visão geral da teoria da termoeletricidade é apresentada, a qual é necessária para compreensão das realizações desenvolvidas nesta dissertação.

Em seguida, o terceiro capítulo descreve os materiais e métodos, computacionais e experimentais, utilizados neste trabalho. Nesta seção também são descritos os procedimentos e técnicas utilizadas no desenvolvimento e construção do sistema de medidas.

O quarto capítulo apresenta os resultados referentes aos estudos computacionais e experimentais. Nele, discute-se os resultados, os métodos e valores de calibração do sistema construído, além da construção e caracterização do primeiro dispositivo termoelétrico construído no Instituto de Física de São Carlos.

Por fim, a conclusão da dissertação é apresentada no quinto capítulo, bem como as perspectivas futuras.





## 2 Introdução Teórica e Fundamental

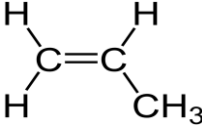
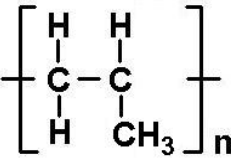

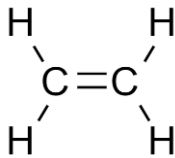
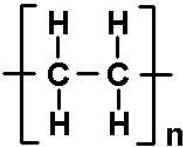

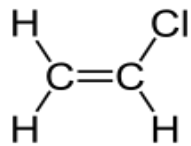
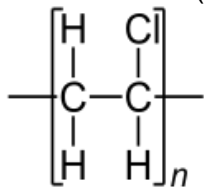

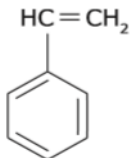
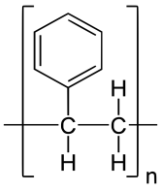

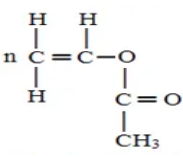
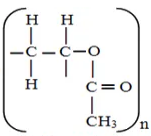

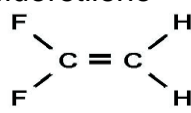
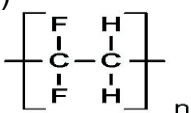

Este capítulo traz uma análise histórico-científica sobre polímeros, discutindo, cronologicamente, os principais desenvolvimentos alcançados na área. Além disso, se propõe a evidenciar as principais propriedades dos polímeros e suas vantagens em aplicação em Eletrônica Orgânica e dispositivos de interesse. Em seguida uma introdução teórica sobre termoeletricidade é realizada, discutindo o surgimento desta área de pesquisa, além de detalhes sobre o funcionamento de um gerador termoelétrico. Versa-se também sobre fundamentos envolvendo a eficiência de conversão dos dispositivos, bem como a possibilidade de otimização dos mesmos.

### 2.1 Polímeros

O termo polímero foi primeiramente cunhado em 1832 pelo químico alemão Jacob Berzelius ao representar moléculas de buteno como sendo constituídas de muitas (poli) unidades (meros) de etileno.<sup>36</sup> Porém ainda não se conhecia o conceito de macromoléculas na época, o qual foi estabelecido somente no século XX por Hermann Staudinger.<sup>36</sup> Em 1866, Marcellin Berthelot, passou a utilizar o termo polímero para a transformação do acetileno quando aquecido, o qual se converte em benzeno e estireno.<sup>36</sup> Entretanto, o termo só passou a ser utilizado tal como é conhecido atualmente em meados de 1922, quando Hermann Staudinger inicia o projeto que mostrará ao mundo que os polímeros são compostos cujas macromoléculas se originam das ligações de várias unidades de moléculas iguais, as quais são chamadas de monômeros.<sup>36-37</sup> Além disso, em 1926 Kurt Meyer e Herman Mark através de raios X examinam a estrutura da celulose, um polímero natural, evidenciando que algumas moléculas possuíam estruturas multiunitárias.<sup>36-37</sup>

A tabela 1 apresenta diversos materiais poliméricos, juntamente com o seu respectivo monômero, muitos deles bastante comuns e nossos dia a dia. Aqui o subíndice “n” nas estruturas poliméricas representa o número de vezes que tal monômero é repetido.

Tabela 1 - Polímeros mais comuns com seus respectivos monômeros e suas aplicações<sup>37</sup>

Monômero	Polímero	Aplicação
Propileno 	Polipropileno 	Carpete, cordas, para-choques automotivos, entre outras. 
Etileno 	Polietileno 	Recipientes plásticos, sacolas, brinquedos, garrafas, entre outras. 
Cloreto de vinila 	Policloreto de vinila (PVC) 	Mangueiras, disco de vinil, capas de chuva, entre outras. 
Estireno 	Poliestireno 	Material de laboratório, isopor, pratos, entre outros. 
Acetato de vinila 	Poliacetato de vinila (PVA) 	Chiclete, tinta, adesivos, entre outros. 
Tetrafluoretileno 	Politetrafluoretileno (Teflon) 	Engrenagens, material utilizado para revestir panelas. 

Fonte: Elaborada pelo autor

As cadeias poliméricas podem ser caracterizadas pelo seu peso molecular (na ordem de  $10^4$  a  $10^6$ ) e pelo número de repetições da própria cadeia polimérica, a qual determina o grau de polimerização do material.<sup>37</sup> Assim sendo, se a estrutura do material é constituída por dois ou mais polímeros este é chamado de copolímero. Já o caso do material cuja estrutura é constituída por apenas um polímero, este é chamado de homopolímero.

### 2.1.1 Propriedades dos polímeros

Os primeiros estudos realizados sobre polímeros naturais se iniciaram no século XX muito por conta do advento da borracha natural, a qual aguçou a curiosidade dos cientistas devido a sua elasticidade.<sup>36</sup> Tal propriedade foi disruptiva para época, uma vez que a maioria dos sólidos então conhecidos, não apresentavam elasticidade alguma. Isso estimulou a curiosidade sobre tal material, aumentando bastante pesquisas que envolvesse a compreensão das propriedades da borracha natural.<sup>35</sup> Pouco após esse período inicial, Charles Goodyear desenvolveu o processo de vulcanização da borracha natural, fazendo com que o material ganhasse uma maior resistência e durabilidade, além de permitir alterar propriedades mecânicas, dependendo da aplicação solicitada.<sup>36</sup>

Em 1844, C. Goodyear patenteou o processo de vulcanização da borracha natural e deu início a indústria de polímeros. Com o aumento do interesse tecnológico no material, novos polímeros com propriedades interessantes (dureza, isolamento térmico, isolamento elétrico, entre outras) foram descobertos e sintetizados. Como se não bastasse, a humanidade passou a dominar os fundamentos químicos e físicos que permitiam modificar tais propriedades, de acordo com a finalidade desejada para o material. Assim sendo, a indústria polimérica passou a se especializar em modificar polímeros naturais, além de produzir novas moléculas sintéticas. Em 1907 Lord Baekeland conseguiu sintetizar uma resina polimérica, denominada de baquelite, material esse que abriu as portas para o surgimento dos polímeros sintéticos.<sup>36-37</sup> Mesmo com a industrialização dos polímeros avançando, não havia, ainda, uma ideia clara sobre a estrutura macromolecular dos polímeros. Isso começou a mudar em 1917, quando o cientista alemão Hermann Staudinger mencionou, pela primeira vez em sua tese, que os compostos baseados em borracha natural e celulose possuíam cadeias constituídas de uma repetição de uma mesma estrutura (monômero).<sup>35</sup> Além

disso, em 1922, Staudinger utilizou polímeros sintéticos para simular o comportamento das moléculas de amido e previu que as cadeias poliméricas, mesmo possuindo altos pesos moleculares, poderiam se cristalizar. Os trabalhos realizados por Staudinger foram muito criticados por cientistas da época e sua importância só foi reconhecida em 1953, quando o próprio recebeu o prêmio Nobel de Química.<sup>36</sup>

Os polímeros podem ser classificados de acordo com seu método de preparação, suas características tecnológicas ou seu comportamento mecânico. As tabelas 2a, 3b, 4c apresentam com detalhes a classificação dos polímeros:

Tabela 2<sup>a</sup> - Classificação dos polímeros de acordo com seu método de preparação<sup>37</sup>

<b>Método de preparação</b>	<b>Conceito</b>
Polímero de adição	Quando ocorre uma reação de adição sem o surgimento de subprodutos.
Polímero de condensação	Quando ocorre uma reação de condensação gera pequenas moléculas como subprodutos.
Polímero de rearranjo	Quando ocorre uma reação de rearranjo, os monômeros que estão interagindo sofrem um rearranjo molecular.

Fonte: Elaborada pelo autor

Tabela 2b - Classificação dos polímeros de acordo com suas características tecnológicas<sup>37</sup>

<b>Características tecnológicas</b>	<b>Conceito</b>
Polímeros Termorrígidos	Quando o polímero permite fusão por aquecimento ou solidificação por resfriamento, ou seja, seu formato é modificado.
Polímeros Termoplásticos	Quando o polímero apresenta ligações cruzadas tornando-os assim infusíveis, ou seja, seu formato não pode ser modificado.

Fonte: Elaborada pelo autor

Tabela 2c - Classificação dos polímeros de acordo com seu comportamento mecânico<sup>37</sup>

<b>Comportamento mecânico dos polímeros</b>	<b>Conceito</b>
Borrachas	Polímeros com grande elasticidade.
Plásticos	Polímeros que podem ser moldados através do calor e pressão.
Fibras	Polímeros que possuem uma pequena faixa de extensibilidade, além disso, a maioria das suas macromoléculas são formadas por cadeias poliméricas lineares.

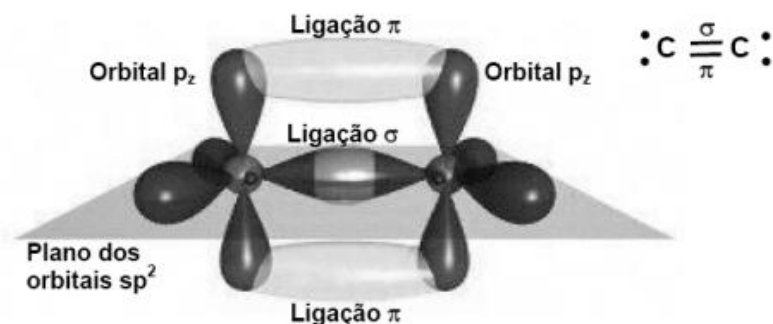
Fonte: Elaborada pelo autor

Até poucas décadas atrás, os polímeros eram, em geral, quimicamente inertes, mecanicamente resistentes e elásticos, bons isolantes térmicos e elétricos. No entanto, na década de 70, uma grande revolução científica mudou a nossa relação com materiais polímeros. Os pesquisadores Hideki Shirakawa, Alan MacDiarmid e Alan Heeger sintetizaram o primeiro polímero que apresentou condutividades elétricas próximas às dos metais. O trio de cientistas observaram que ao expor o polímero Poliacetileno à átomos de iodo, o material sofria um aumento significativo na sua condutividade.<sup>38</sup> Este processo, similar a um fenômeno de dopagem, inaugurou um estimulante campo de pesquisa em polímeros, área que hoje é conhecida como Eletrônica Orgânica.

### 2.1.2 Polímeros condutores

Os polímeros com propriedades condutoras diferentemente dos polímeros tradicionais possuem, em sua estrutura, uma alternância entre ligações simples e duplas entre os carbonos da cadeia principal.<sup>39-44</sup> Cada ligação dupla apresenta uma ligação sigma ( $\sigma$ ), a qual constitui uma ligação forte e a densidade eletrônica se concentra sobre o eixo da ligação; e uma ligação pi ( $\pi$ ), a qual constitui uma ligação fraca e a densidade eletrônica se concentra sobre o plano dos dois átomos que constituem a ligação.<sup>41-44</sup>

Entretanto carbonos de sistemas conjugados se encontram no estado de hibridização  $sp^2$  e isso gera a formação de três orbitais moleculares  $sp^2$  e um orbital  $p_z$ .<sup>40,42</sup> Tal orbital é perpendicular os orbitais  $sp^2$ , assim sendo, o orbital  $p_z$  gera as ligações  $\pi$ , as quais constituem um orbital completamente vazio, antiligante ( $\pi^*$ ) e um completamente preenchido, ligante  $\pi$  como podemos observar na Figura 1.<sup>41,43</sup>



**Figura 1** - Esquema de ligações sigma e pi entre carbonos adjacentes.<sup>37</sup>

Fonte: MANO.<sup>37</sup>

Hoje sabemos que dois elétrons não podem conter os mesmos números quânticos, de acordo com o princípio de exclusão de Pauli. Assim sendo, conforme a cadeia polimérica apresenta novas ligações, surge também um novo estado com valor energético discreto, porém muito próximo dos outros valores de energia já existentes, o que constitui um intervalo praticamente contínuo de energia chamado de banda de energia.<sup>41-42</sup> Tais bandas se classificam em duas vertentes, a Banda de Condução formada pelos orbitais antiligantes e a Banda de Valência formada pelos orbitais ligantes.<sup>41-42</sup> O primeiro nível de energia da Banda de Condução é chamado de Orbital Molecular não Ocupado de mais Baixa Energia (LUMO – do inglês, *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). Já o último nível de energia da Banda de Valência é denominado de Orbital Molecular Ocupado de mais alta energia (HOMO – do inglês, *Highest Occupied Molecular Orbital*).<sup>41-43</sup> Contudo, entre os orbitais LUMO e HOMO existe uma região proibida de energia denominada de banda proibida (ou, popularmente, *gap* de energia). A característica energética desta banda, em geral, dita as propriedades optoeletrônicas dos polímeros conjugados.<sup>41-43</sup>

Apesar das características conjugadas permitirem o surgimento de bandas energéticas favoráveis à condução eletrônica, polímeros não dopados apresentam uma baixa condutividade elétrica. Com isso, é indispensável a realização de processos de dopagem para aumentar a condutividade elétrica do material.<sup>44-45</sup> O processo de dopagem consiste na introdução de um elétron na banda de condução

(dopagem tipo n) ou na retirada de um elétron da banda de valência (dopagem tipo p).<sup>41-42,45</sup> Além disso, os polímeros conjugados podem ter seu *gap* alterado por meio do comprimento da conjugação do polímero, sendo que quanto menor o comprimento de conjugação maior será a energia do *gap*, alterando assim as características eletrônicas do material.<sup>44-46</sup>

### 2.1.3 Polímeros termoelétricos

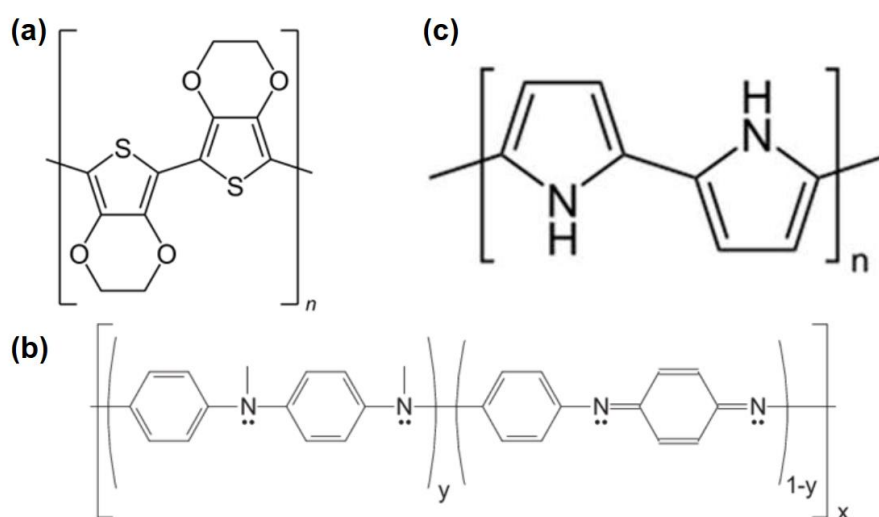
Como brevemente discutido na introdução, os polímeros condutores são candidatos interessantes para aplicações em microgeradores termoelétricos, já que permitem sua aplicação em eletrônica flexível e apresentam condutividade térmica e elétrica interessantes para este tipo de aplicação. Isso permite que eles sejam aplicados em dispositivos que estejam em contato direto com o corpo humano ou outro tipo de superfície irregular ou dinâmica.<sup>28-29</sup>

Para a construção de um gerador termoelétrico eficiente é necessário o uso de materiais do tipo *p* e *n* com valores altos de *ZT*. Sabemos que *ZT* é um parâmetro dependente da temperatura. Assim, os materiais termoelétricos devem ser caracterizados em função da temperatura, para o completo estudo em compreensão de seus parâmetros termoelétricos. Os dispositivos termoelétricos convencionais mais comuns são baseados em materiais inorgânicos como PbTe, Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, SiGe e *Skutterudites*. Tais materiais tornaram-se populares dentre os aplicáveis em termoeletricidade, já que seu *ZT* pode alcançar valores de até 2.6. No entanto, tais semicondutores também apresentam algumas desvantagens. Alguns deles são elementos relativamente raros e sua popularização em uso como elemento ativo em dispositivos termoelétricos pode aumentar muito o custo de produção. Além disso, a extração, produção e purificação de tais elementos envolvem processos bastante complexos; isso sem contar a toxicidade (principalmente do chumbo). Não obstante, tais materiais possuem uma alta temperatura de operação, normalmente acima de 200 °C, inviabilizando muitas aplicações rotineiras, como microgeradores para dispositivos médicos e utilizáveis (do inglês, *weareables*).<sup>52</sup>

Os polímeros orgânicos semicondutores, por outro lado, apresentam baixo custo de produção, fácil processamento além de apresentarem, normalmente, baixa toxicidade.<sup>29</sup> Entretanto, tais compósitos possuem, ainda, um baixo valor de *ZT* à temperatura ambiente, comparados aos materiais inorgânicos, o que impede a sua

ampla popularização em TEGs.<sup>29</sup> Devido a isso, alguns métodos vêm sendo adotados para melhorar o desempenho dos polímeros orgânicos aplicados em geradores termoelétricos, como por exemplo, a modificação da estrutura molecular dos polímeros; a fabricação de nano compósitos que consistem na mistura de materiais orgânicos e inorgânicos; a dopagem dos polímeros e a mistura de dois ou mais polímeros distintos, entre outros.<sup>23-24,27,30,41</sup> Assim sendo, a previsão é que em alguns anos os polímeros termoelétricos atinjam valores interessantes de ZT, próximos ou superiores a 1 em temperatura ambiente, permitindo assim sua ampla aplicação comercial.<sup>30,52</sup>

Os principais polímeros estudados em geradores termoelétricos são o PEDOT (poli (3,4-etilenodioxitiofeno)) Figura 2a, Polianilina (PANI) Figura 2b e Polipirrol (PPy) Figura 2c. Isso porque esses polímeros possuem uma alta estabilidade térmica, alta condutividade elétrica e são facilmente processados em solução se comparados a outros compostos poliméricos.<sup>49</sup> O polipirrol, a polianilina e o PEDOT são amplamente utilizados em biossensores, dispositivos fotoeletroquímicos, em células solares, capacitores eletrolíticos, entre outros.<sup>49-51,64</sup>



**Figura 2 - (a)** Estrutura molecular do PEDOT:PSS; **(b)** Estrutura molecular da Polianilina (PANI); **(c)** Estrutura molecular do Polipirrol (PPy)

Fonte: Adaptada de MEDEIROS<sup>49</sup>; YUE<sup>67</sup>



## 2.2 Termoeletricidade

O efeito termoelétrico (TE) foi notado no decorrer de experimentos realizados através da geração de pequenas tensões entre dois metais diferentes em meados do século XIX.<sup>30</sup> Um dispositivo termoelétrico é capaz de converter calor em eletricidade por meio do efeito Seebeck, o qual foi observado no início deste mesmo século pelo pesquisador Thomas Johann Seebeck.<sup>30-32</sup> Esse efeito gerado pelos termopares acontece devido às propriedades físicas dos materiais condutores quando expostos a uma diferença de temperatura nas suas extremidades. Nesse caso, a extremidade mais quente do material faz com que a energia dos elétrons dessa região seja mais alta, causando um deslocamento dos elétrons da extremidade quente para a fria. O acúmulo de portadores do lado mais frio do condutor, gera uma diferença de potencial elétrico entre as extremidades do material. Após 13 anos da descoberta do efeito Seebeck, separadamente, em 1834 o efeito Peltier foi observado por Jean Charles Athanase Peltier.<sup>30,33</sup> Este efeito que permite a conversão de energia elétrica, em energia térmica, ou seja, processo inverso do efeito Seebeck. Jean Peltier notou que aplicando pequenas correntes elétricas em uma junção metálica formada por dois materiais distintos a junção metálica aquecia ou esfriava, dependendo da polarização da corrente elétrica aplicada.<sup>30,33</sup>

### 2.2.1 Gerador termoelétrico

Um gerador termoelétrico é um dispositivo que possui duas (ou mais) patas termelétricas, um tipo  $p$  e outra tipo  $n$ , conectadas termicamente em paralelo e eletricamente em série. Assim, quando uma diferença de temperatura é aplicada às extremidades do gerador termoelétrico uma diferença de potencial é gerada de acordo com o efeito Seebeck.<sup>22,30,53-56</sup> A Figura 3 apresenta em esquema de um gerador termoelétrico:



**Figura 3** - Esquema de um gerador termoelétrico, o qual possui duas (ou mais) patas termoelétricas, sendo uma do tipo  $p$  (representada em verde) e outra tipo  $n$  (representada em amarelo), as quais são conectadas termicamente em paralelo e eletricamente em série.

Fonte: Elaborada pelo autor

### 2.2.2 Eficiência de um gerador termoelétrico

A eficiência de um material termoelétrico é calculada através de um parâmetro chamado Figura de Mérito ( $ZT$ ), o qual relaciona as propriedades termoelétricas do material, coeficiente Seebeck ( $S$ ), condutividade térmica ( $k$ ) e elétrica ( $\sigma$ ), de acordo com a seguinte equação (2)<sup>22-24,28</sup>:

$$ZT = \frac{S^2 \cdot \sigma}{k} \cdot T \quad (1)$$

onde  $T$  é a temperatura média entre as extremidades do material.

Com isso, o grande desafio em termoeletricidade é diminuir a condutividade térmica do material, enquanto, simultaneamente, aumenta seu fator de potência (do inglês *Power Factor*),<sup>22-23,47</sup> o qual é dado pela seguinte equação (1):

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

onde  $S$  é o coeficiente de Seebeck e  $\sigma$  é a condutividade elétrica do material. Observando a equação 2 é possível notar que o aumento do fator potência de um material pode ser obtido aumentando sua condutividade elétrica bem como seu coeficiente Seebeck.

No geral, dispositivos termoelétricos apresentam grandes vantagens como escalabilidade, funcionamento silencioso, ausência de partes móveis, o que gera uma alta confiabilidade, além de não gerar subprodutos que agridem o meio ambiente.<sup>26</sup> Entretanto, uma das desvantagens dos dispositivos termoelétricos é que estes possuem uma baixa eficiência de conversão, o que afeta a ampla aplicação como geradores termoelétricos.<sup>27</sup> Sabemos que um gerador termoelétrico é uma máquina térmica, deste modo, sua eficiência é limitada pelo ciclo de Carnot e pode ser calculada pela equação abaixo.<sup>22,26,55-57</sup>

$$\eta_{TE} = \frac{T_H - T_C}{T_H} \frac{\sqrt{1 + ZT_M} - 1}{\sqrt{1 + ZT_M} + \frac{T_C}{T_H}} \quad (3)$$

onde  $ZT_M$  é a média da Figura de Mérito dos materiais que compõem o TEG a temperatura média,  $T_H$  e  $T_C$  são a temperatura da extremidade quente e fria, respectivamente. Com isso, para  $T_H$  e  $T_C$  fixos, quanto maior o ZT, maior será a eficiência do dispositivo.

### 2.2.3 Otimização de um dispositivo

Uma forma de obter geradores termoelétricos mais eficientes é otimizando a estrutura do dispositivo. Nesse sentido, um fator significativo e que muito influencia as características térmicas e elétricas é a geometria das patas termoelétricas. Min *et al.* percebeu que ao diminuir o comprimento da pata termoelétrica cerca de 55% do seu tamanho original houve uma diminuição de 10% na eficiência de conversão e um aumento de 48% na saída de energia.<sup>58</sup> Já Kumar *et al.* buscou otimizar um dispositivo termoelétrico para a recuperação de calor residual e observou que a eficiência do dispositivo dependia do comprimento da pata e que a otimização do comprimento e da fração de preenchimento poderia causar uma potência de saída máxima, mesmo reduzindo a quantidade de material utilizado.<sup>59</sup> Não obstante, Lavric e colaboradores observaram que patas termoelétricas com maior área de secção transversal possuem uma maior potência de saída.<sup>60</sup> Além disso, Glatz *et al.* mostrou que a diminuição da resistência de contato, elétrica e térmica, gera um aumento significativo no desempenho do gerador termoelétrico.<sup>61</sup> Assim, para o caso de TEGs, a melhor estratégia deve ser a diminuição da resistência térmica dos contatos térmicos e

elétricos, aumentando conseqüentemente a diferença de temperatura aplicada às patas termelétricas do dispositivo.<sup>57</sup> Trabalhos recentes têm investigado diferentes geometrias de patas termelétricas e como elas afetam a eficiência dos TEGs.<sup>62</sup> O Grupo do Professor LeBlanc da Universidade de George Washington,<sup>62</sup> por exemplo, investigou várias formas de patas termelétricas e sua influência na geração de energia de TEGs. Embora algumas das formas sejam inviáveis de se produzir em laboratório, seu trabalho demonstrou a importância da geometria da pata termelétrica em TEGs otimizados.<sup>62-67</sup>

## 2.3 COMSOL Multiphysics

O software COMSOL Multiphysics<sup>68</sup> é utilizado mundialmente como uma ferramenta voltada a simulações computacionais, assim como para aprendizado de fenômenos naturais. Tal programa é composto por módulos que permitem simulação para projetos de modelagem, dispositivos e processos em diversos campos da pesquisa científica, como química, física, engenharia e manufatura.<sup>68</sup> O software em questão permite simular diferentes sistemas físicos levando em conta todas as propriedades dos materiais envolvidas no estudo.<sup>68</sup>

O COMSOL Multiphysics<sup>68</sup> é um software computacional baseado no Método dos Elementos Finitos (MEF).<sup>68</sup> O MEF é um método numérico que procura soluções utilizando as Equações Diferenciais Parciais (EDP), subdividindo assim um problema em diversas partes, as quais são chamadas de elementos finitos. No COMSOL os elementos finitos são desenvolvidos gerando uma “malha,” ou seja, todo o sistema simulado pelo software será subdividido em pequenas partes através de formas geométricas, como triângulos em 2D ou tetraédricos em 3D,<sup>70</sup> assim o software resolve a física envolvida no sistema para cada elemento geométrico criado. Quanto maior o número de elementos dessa malha mais exatos são os resultados, entretanto isso também aumenta o custo computacional, com isso, um balanço entre o custo computacional e a exatidão dos resultados precisa ser realizado para que a simulação esteja otimizada. O COMSOL Multiphysics<sup>68</sup> permite que a dimensão da malha seja minuciosamente controlada em qualquer ponto ou limite dentro de um modelo, assim a malha deve ser compatível com todas as características geométricas do sistema como faces, arestas etc.<sup>70</sup>

A simulação computacional se torna indispensável para otimizar processos e dispositivos de maneira mais rápida e eficiente, deixando assim o trabalho experimental com uma taxa de erro menor. O caminho inverso também pode ser muito bem aproveitado, assim ao desenvolver modelos experimentais validados, é possível obter uma compreensão mais detalhada do fenômeno estudado simulando tal experimento e controlando minuciosamente cada parâmetro. No estudo de dispositivos termoelétricos, usando o módulo termoelétrico, o programa tem grande importância podendo ser utilizado para verificar valores de voltagem Seebeck gerada por um dispositivo, gradiente de temperatura estabelecido em um dado material, assim como otimizar a geometria de um dispositivo para obter uma maior eficiência.



## 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritos os materiais utilizados nesta dissertação, bem como as técnicas e métodos teóricos e experimentais empregados. O capítulo será dividido em duas partes: descrição teórica e experimental. Iniciaremos o capítulo discutindo os métodos e detalhes do desenvolvimento teórico para, então, descrever os passos experimentais.

### 3.1 Desenvolvimento Teórico

#### 3.1.1 Simulações utilizando o COMSOL

Neste subcapítulo, será discutido os detalhes dos cálculos e desenvolvimento teórico das simulações via COMSOL, com o intuito de otimizar a geometria dos dispositivos termoelétricos, em termos de sua eficiência de conversão térmica-elétrica. Conforme já mencionado, um dispositivo termoelétrico é composto por duas (ou mais) patas termelétricas, sendo uma tipo  $p$  e outra tipo  $n$ . Em tal área a nomenclatura “patas termelétricas” é amplamente utilizada para referir-se aos eletrodos do dispositivo. Quando o gerador é exposto a uma diferença de temperatura entre suas extremidades uma diferença de potencial é gerada de acordo com o efeito Seebeck.<sup>22,30,53-56</sup>

A fim de otimizar a geometria das patas termelétricas, simulações foram realizadas utilizando o módulo termoelétrico do software COMSOL.<sup>68</sup> O dispositivo idealizado para a análise teórica foi constituído por duas patas termelétricas de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , uma do tipo  $p$  e outra tipo  $n$ , com contatos térmicos de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e contatos elétricos de cobre (Cu). Os parâmetros físicos dependentes da temperatura foram utilizados considerando o banco de dados do COMSOL e a Tabela 5 mostra as propriedades físicas de todos os materiais a 300K usados nas simulações. A Figura 4 apresenta um esquema da geometria dos microgeradores termoelétricos simulados. Além disso, a fim de observar a influência da forma da pata termoelétrica na eficiência dos dispositivos termoelétricos, e estudar a influência da geometria da pata na performance dos dispositivos, foram consideradas duas geometrias de patas termelétricas: “preenchidas” (Figura 4 b) e “ocas” (Figura 4 c). Tais geometrias, apesar de distintas, possuem a mesma área de seção transversal (fator de preenchimento) e

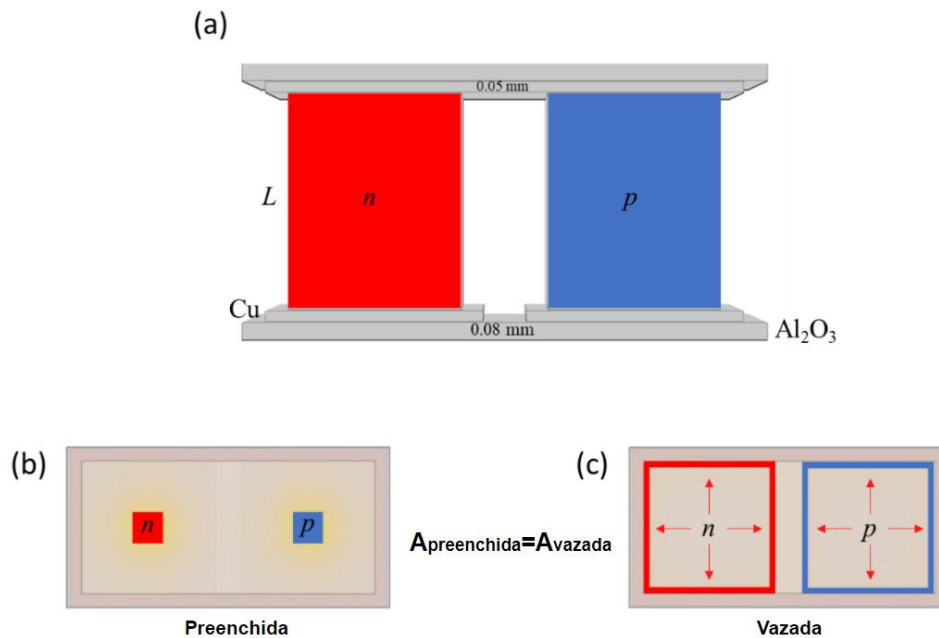
mesmo comprimento, porém distribuídas diferentemente ao longo do contato de cobre.

Tabela 3 - Propriedades físicas de todos os materiais a 300K usados nas simulações do método de elementos finitos. As propriedades físicas dependentes da temperatura usadas na simulação foram retiradas do banco de dados COMSOL.

	<b>Bi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub></b>		<b>Cu</b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>
	<b>Tipo-<i>p</i></b>	<b>Tipo-<i>n</i></b>		
$S(\mu/V)$	210	-210	6.5	0
$\sigma(S/m)$	$\sim 8.69 \times 10^4$	$\sim 8.69 \times 10^4$	$\sim 6 \times 10^7$	0
$k(W/mK)$	1.6	1.6	400	27

As resistências de contorno elétrica e térmica foram consideradas com valores de  $3.7 \times 10^{-6} \Omega m^2$  e  $2.65 \times 10^{-8} m^2 K/W$ , respectivamente.<sup>12,72</sup>

Fonte: Elaborada pelo autor



**Figura 4** - (a) Esquema da geometria do dispositivo termoelétrico utilizado na simulação, com patas termoelétricas de Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> do tipo *p* e *n*, com contatos térmicos de alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e contatos elétricos de cobre (Cu). (b) Dispositivo termoelétrico com patas termoelétricas “preenchidas”. (c) Dispositivo termoelétrico com patas termoelétricas “vazadas”.

Fonte: Elaborada pelo autor

Para avaliar a geometria que produz a melhor eficiência de conversão térmica-elétrica, é necessário calcular a Figura de Mérito ( $ZT$ ) dos dispositivos, tornando-se indispensável o cálculo do coeficiente Seebeck, da resistência elétrica e da



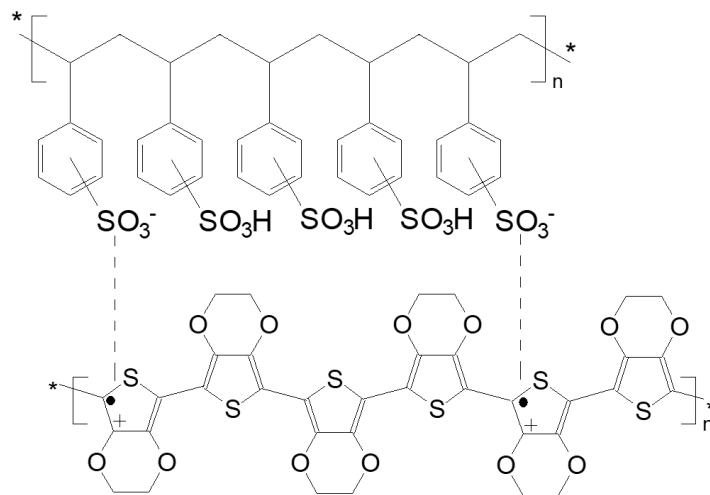
condutância térmica do sistema. Com uma diferença de temperatura de 4 K ( $\Delta T = 302 - 298$ ) aplicada nas extremidades do dispositivo, o valor da voltagem Seebeck gerada pelo dispositivo foi obtida, permitindo assim calcular o coeficiente Seebeck por meio da equação  $S = \frac{V_S}{\Delta T}$ . Obtendo o fluxo de calor ( $W/m^2$ ) que atravessa o contato de cobre que une as patas termoelétricas ( $p$  e  $n$ ) e considerando a área conhecida e a diferença de temperatura aplicada, foi possível obter a condutância térmica do dispositivo ( $G = \frac{\phi_q A}{\Delta T}$ ). É importante dizer que o sistema foi simulado considerando que há transferência de calor somente através dos contatos térmicos, ou seja, o dispositivo foi isolado termicamente.

Para obter a resistência elétrica interna do dispositivo, uma corrente elétrica de 10  $\mu A$  foi aplicada aos contatos elétricos e o potencial elétrico foi medido em cada contato elétrico ( $R = \frac{V_1 - V_2}{i}$ ). A resistência elétrica foi calculada a uma temperatura fixa de 300 K, considerando que a temperatura ao longo das patas termoelétricas é constante. Assim, eficiência do dispositivo foi calculada variando a área da seção transversal das patas bem como seu comprimento podendo assim analisar a influência da forma da pata termoelétrica no rendimento de microgeradores termoelétricos

## 3.2 Materiais e Métodos Experimentais

### 3.2.1 PEDOT:PSS

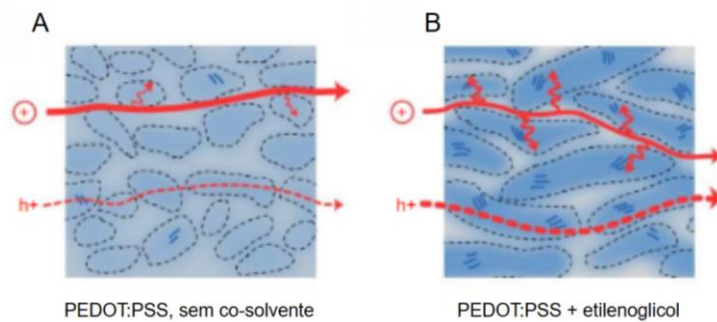
Neste trabalho o polímero termoelétrico PEDOT:PSS, disponível comercialmente sob o nome de PEDOT:PSS Heraeus P1000, serviu como referência para testarmos o funcionamento do sistema de medidas do coeficiente Seebeck, implementado nessa dissertação. O poli(3,4-etilenodioxitiofeno) - poli (estireno sulfonado) (PEDOT:PSS) é formado pela mistura dois polímeros. O primeiro, o poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT), o qual é um polímero condutor do tipo  $p$ , e o segundo o contra-íon poli(estireno sulfonado) (PSS), um polímero isolante. O PEDOT não é solúvel em solventes polares, desse modo, adiciona-se o PSS ao PEDOT, formando o PEDOT:PSS que é solúvel em solventes polares.<sup>64-67</sup> A Figura 5 apresenta a estrutura molecular do PEDOT:PSS.



**Figura 5** - Estrutura molecular do PEDOT:PSS.

Fonte: Adaptada de YUE.<sup>67</sup>

É importante dizer que, normalmente, há um excesso de PSS na dispersão de PEDOT:PSS. De fato, as rotas sintéticas convencionais utilizam razões de massa entre PSS e PEDOT (ou, seu monômero, EDOT), da ordem de 2,5.<sup>71</sup> Sendo o PSS um polímero alifático e, portanto, isolante elétrico, utiliza-se assim, a adição de co-solventes orgânicos, como DMSO (Sulfóxido de Dimetilo) e EG (Etilenoglicol), que são utilizados para promover a separação de fase entre o PEDOT e o PSS. Isso cria regiões ricas em PEDOT, alterando a morfologia do filme da blenda polimérica.<sup>66</sup> Em poucas palavras o uso de co-solventes cria domínios ricos em PEDOT, aumentando a percolação eletrônica e, portanto, a condutividade elétrica da blenda. Essa alteração é ilustrada na Figura 6 (retirada e modificada do manuscrito publicado pelo grupo do Prof. George G. Malliaras).<sup>72-74</sup> O crescimento do tamanho dos domínios com maior conteúdo de EG é acompanhado por uma diminuição dos núcleos ricos em PEDOT:PSS e da matriz PSS.<sup>72-74</sup> Essa alteração promove os valores de ZT de sistemas termoelétricos à base de PEDOT:PSS para valores próximos a 0.5 (temperatura ambiente).<sup>23,69</sup> Além disso, para melhorar a condutividade elétrica do PEDOT:PSS em aplicações específicas, rotas com banho de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> são empregadas para eliminar o PSS do filme.<sup>23</sup>



**Figura 6** - Esquema das alterações morfológicas e transporte associado de íons e buracos vistos na seção transversal do filme de PEDOT:PSS (A) e PEDOT:PSS com EG (B). A adição de EG varia o conteúdo de PEDOT (tom de azul), o tamanho/pureza das fases ricas em PEDOT:PSS e a quantidade de agregados/cristalitos de PEDOT:PSS<sup>72</sup>.

Fonte: Adaptada de MALLIARAS.<sup>72</sup>

### 3.2.2 Fabricação e Desenvolvimento de Aparato Experimental para Medidas de Sistemas Termoelétricos.

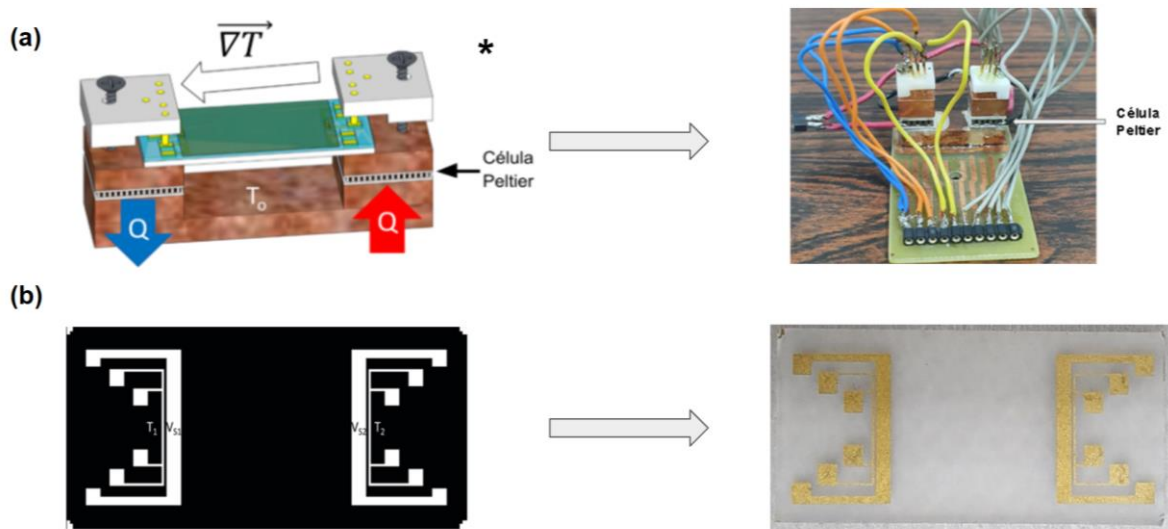
Como já citado anteriormente, a condutividade elétrica e o coeficiente Seebeck são parâmetros essenciais para caracterizar termoeletricamente um determinado material. Para isso, foi necessário projetar e fabricar um sistema de medidas juntamente com o dispositivo termoelétrico, a fim de obter a condutividades e o coeficiente Seebeck de filmes finos. Esta seção versará sobre a elaboração e detalhes experimentais do sistema de medidas bem, como o dispositivo termoelétrico.

#### 3.2.2.1 Sistema de medidas

O coeficiente Seebeck é um parâmetro relacionado à voltagem gerada por um material quando mesmo é exposto a um gradiente de temperatura entre suas extremidades. O primeiro passo para a construção de um sistema de medidas para determinar o coeficiente Seebeck foi desenhar e micro-fabricar um dispositivo que nos permitiria determinar a diferença de temperatura aplicada às extremidades de um material depositado e simultaneamente medir a voltagem gerada por ele. Assim, a estrutura usada para realizar as medidas do coeficiente Seebeck é baseada em duas células Peltier<sup>80</sup> que são empregadas para gerar uma diferença de temperatura através da amostra. As células Peltier são montadas em um bloco de cobre, conforme mostrado na Figura 7a. Elas são conectadas em série com a polaridade invertida, de

modo que enquanto um lado aquece o outro esfria. Além disso, as células Peltier são alimentadas por um equipamento Keithley 2400, a qual nos permite controlar a corrente elétrica que alimenta as células Peltier, controlando assim a diferença de temperatura aplicada à amostra.

Para determinar os valores do coeficiente Seebeck dos filmes poliméricos, a amostra é depositada pelo procedimento de *spin-coating* em um dispositivo de medida, o qual contém dois eletrodos de ouro que permitem medir a voltagem Seebeck gerada (Figura 7b). A diferença de temperatura é medida através de duas trilhas de ouro com configuração de 4 pontas, as quais são utilizadas como termômetros. Para conectar eletricamente os termômetros e as pontas de prova de voltagem foram utilizados pinos *pogo*<sup>1</sup> que estão dispostos em uma placa de plástico impressa em 3D, fazendo com que os contatos elétricos sejam realizados por pressão. A relação entre a voltagem Seebeck e a diferença de temperatura fornece o coeficiente Seebeck do material. A Figura 7a mostra o esquema da estrutura usada para medir o coeficiente de Seebeck bem como uma fotografia da mesma. Ainda o padrão do dispositivo (*layout*), juntamente com o dispositivo fabricado são apresentados na Figura 7b.

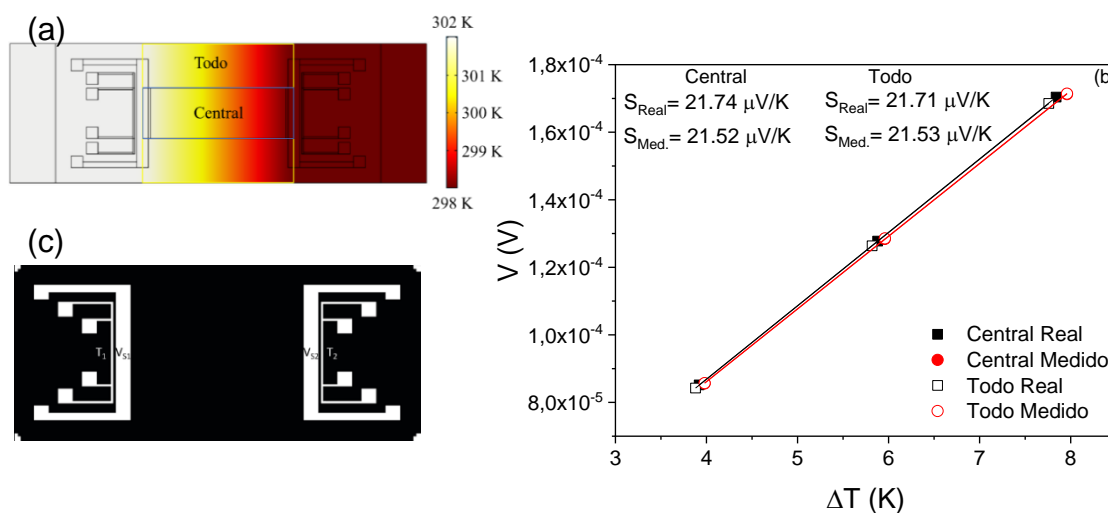


**Figura 7 - (a)** Esquema do sistema de medidas do coeficiente Seebeck, assim como o sistema real fabricado. \* Imagem extraída e adaptada da tese de Gustavo Dalkiranis (Universitat Autònoma de Barcelona) **(b)** *Layout* do dispositivo de medidas do coeficiente Seebeck, juntamente com o dispositivo fabricado.

Fonte: Adaptada de DALKIRANIS.<sup>53</sup>

<sup>1</sup> Pinos *pogo* possuem uma mola interna que permite conexão por pressão sem necessidade de solda.

A Figura 8 apresenta o dispositivo de medidas simulado (Figura 8.a) juntamente com os valores de voltagem Seebeck em função da diferença de temperatura entre as extremidades da amostra (Figura 8.b). Além disso, a Figura 8.c apresenta a máscara de sombra com o layout final para produção dos dispositivos. Para verificar a influência da zona de deposição da amostra nos resultados, foram simulados dois tipos de deposição, definindo que a amostra estaria depositada na zona central (azul) e em todo o dispositivo (amarelo) (Figura 8.a). Foram também calculados os valores do coeficiente Seebeck, considerando o local exato onde deveriam ser realizadas as medidas de diferença de temperatura e a voltagem (real), bem como os valores obtidos considerando a localização das trilhas de ouro e dos contatos de voltagem (medido). Estes últimos serão usados para determinar o coeficiente Seebeck das amostras.



**Figura 8 - (a)** Simulação do dispositivo de medidas do coeficiente Seebeck por método dos elementos finitos juntamente com as possíveis zonas de deposição da amostra. **(b)** Voltagem Seebeck simulada em função da diferença de temperatura, permitindo o cálculo do coeficiente Seebeck da amostra. **(c)** Máscara de sombra com layout para produção do dispositivo de medidas do coeficiente Seebeck.

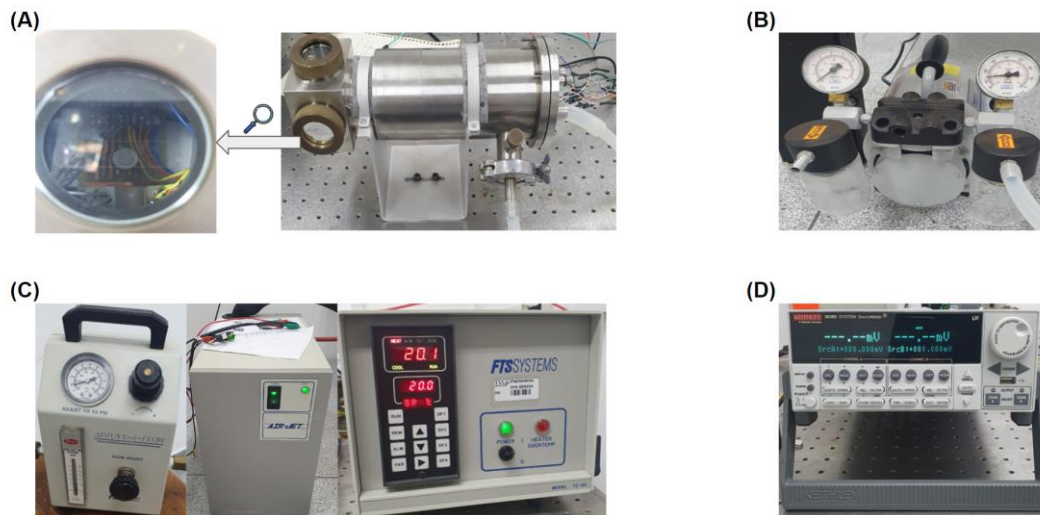
Fonte: Elaborada pelo autor

Da Figura 8.b observa-se que independentemente do local de medida considerado, os valores de coeficiente Seebeck calculados não diferem de maneira significativa. Também não há grande diferença entre os valores do coeficiente Seebeck obtidos com a amostra depositada apenas na zona central e em todo o dispositivo. Baseados nos resultados obtidos foram produzidas máscara de sombra para produção dos dispositivos de medida do coeficiente Seebeck (Figura 8.c).

Os dispositivos de medidas foram confeccionados sobre substratos de vidro B270, e o padrão dos eletrodos obtidos por meio da técnica de fotolitografia por máscara de sombra. A Figura 7b e 8c apresenta o *layout* das máscaras de sombra utilizadas para fabricar os dispositivos de medidas.

Observando a Figura 7b e 8c é possível notar duas trilhas ( $T_1$  e  $T_2$ ) com um sistema de medidas 4 pontas, as quais permitem medir a diferença de temperatura aplicada ao material através da mudança de suas resistências elétricas. Além disso, são observados dois contatos metálicos ( $V_{S1}$  e  $V_{S2}$ ) que são utilizados para obter a voltagem Seebeck gerada pela amostra.

Sabendo que o coeficiente Seebeck é um parâmetro dependente da temperatura, as medidas do sistema termoelétrico foram realizadas dentro de um criostato fechado (Figura 9a) conectado a uma bomba de vácuo (Figura 9b) e a um *Chiller* comercial, modelo FTS SYSTEMS TC-84 (Figura 9c). Tal sistema permite estabelecer e controlar a temperatura base ( $T_0$ , Figura 8a) do sistema de medida, que é monitorada através de uma resistência PT100. Para a leitura dos dados foram utilizadas duas Keithley 2636 (Figura 9d), uma para realizar as medidas referentes a diferença de temperatura e outra para obter a voltagem Seebeck gerada pela amostra. Vale ressaltar que toda esta montagem experimental foi realizada pelo aluno João Bocchi, supervisionada pelo Dr. Gustavo Dalkiranis e consiste no primeiro grande objetivo deste projeto de mestrado.



**Figura 9 - (a)** Criostato construído para que as medidas obtidas não sofressem interferência do meio externo, **(b)** bomba de vácuo, **(c)** Chiller FTS SYSTEMS MODEL TC-84 usados para controlar a temperatura e **(d)** Keithley 2636 usada para a leitura dos dados.

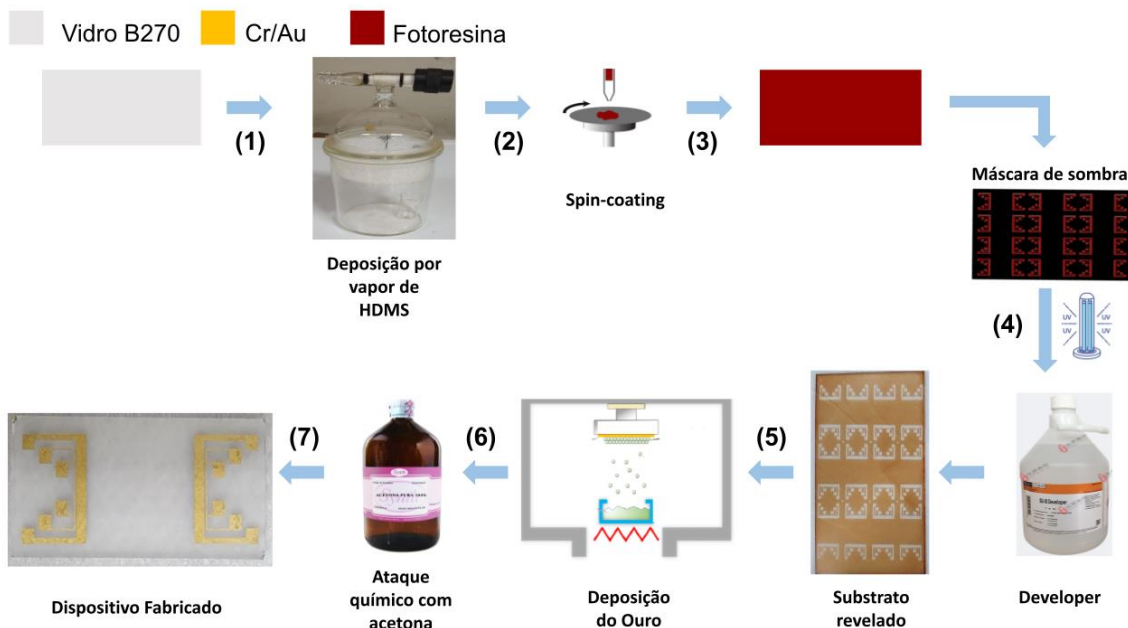
Fonte: Elaborada pelo autor

### 3.2.2.2 Micro-fabricação do sensor de coeficiente Seebeck

Conforme dito anteriormente para tais medidas as amostras foram depositadas em um dispositivo que permite medir a voltagem Seebeck gerada e a diferença de temperatura. Este dispositivo foi fabricado usando placas de vidro B270. O procedimento de micro-fabricação do dispositivo é descrito abaixo. A Figura 10 apresenta um esquema com as etapas de micro-fabricação do dispositivo, e cada item descrito no texto abaixo está ilustrado na Figura.

- 1) O processo começa com um substrato de vidro B270. Para que a superfície se tornasse mais porosa e aumentasse a adesão do cromo/ouro no vidro, o substrato passou por uma lapidação com abrasivo alumina 15 micro.
  - I) O substrato foi limpo através do ultrassom de banho com Extran 90 por 20 minutos.
  - II) Deixando o ultrassom, o substrato passou por um banho de álcool, um banho de acetona e um banho de água.
  - III) O substrato foi seco em uma placa aquecedora durante 10 min a 100 -105 °C;

- 2) Para uma melhor adesão da fotoresina AZ 1512 (do inglês, *photoresist*), no substrato, uma camada de Hexametildisilazano (HDMS) foi depositado por vapor sob o substrato.
- 3) Um filme de fotoresina AZ 1512 foi depositado utilizando o processo de *spin-coating* com uma rotação de 2000 rpm durante 20 s
  - I) Após a deposição, o filme de fotoresina AZ 1512 foi seco por 10 min a 100-105 °C em uma placa aquecedora;
  - II) A máscara de sombra foi alinhada sobre o filme, e o mesmo foi exposto à luz UV durante 13 s.
- 4) O padrão é definido mergulhando o filme no revelador AZ 300 MIF por 5 min.
- 5) Os contatos elétricos de ouro de 120nm de espessura foram crescidos por deposição térmica, utilizando uma evaporadora Edwards FL 400 Modelo AUTO 306. Para melhorar a adesão do filme de ouro 20nm de Cr foi depositado previamente no substrato.
- 6) Os contatos elétricos foram definidos retirando o restante da fotoresina utilizando acetona.
- I) O filme de Cr/Au foi mergulhado na acetona e colocado em ultrassom de banho.
- 7) Os dispositivos de 20,8 mm x 8,8 mm foram cortados individualmente.



**Figura 10** - Esquema do processo de fabricação do dispositivo que permite obter as medidas do coeficiente Seebeck.

Fonte: Elaborada pelo autor



### 3.2.2.3 Medidas do coeficiente Seebeck

Para se obter medidas mais confiáveis da diferença de temperatura aplicada na amostra, se torna indispensável a calibração das trilhas de ouro, as quais funcionarão como termômetros. Para isso, uma relação entre a variação da temperatura e da resistência dos termômetros é realizada. Considerando que em um pequeno intervalo de temperatura a resistência de um metal varia em relação a temperatura obedecendo a seguinte equação (4)<sup>22-24</sup>:

$$R(T) = R_0 + \frac{dR}{dT}(T - T_0) \quad (4)$$

onde  $T_0$  é a temperatura inicial,  $R_0$  é a resistência inicial,  $\frac{dR}{dT}$  é a dependência da resistência em função da temperatura e  $T$  é a temperatura final. Medindo a resistência do termômetro em diferentes temperaturas é possível determinar  $\frac{dR}{dT}$  por meio da tangente da curva  $R_0 \times T$ . Através de uma fonte programável Keithley 2636 foi possível realizar as medidas das resistências dos termômetros. É de suma importância considerar que efeito Joule na resistência elétrica pode gerar um valor incorreto de  $R_0$ . Este fenômeno, já reportado na literatura, acontece devido as colisões que ocorrem entre os átomos e elétrons que compõem a estrutura do material, fazendo com que a temperatura do corpo aumente, com isso, parte da energia elétrica contida nos portadores de carga se transforme em calor.<sup>81</sup> Assim, o valor de  $R_0$  foi obtido extrapolando os dados da curva  $I \times V$ .

Com a temperatura caracterizada, as medidas dos parâmetros termoelétricos foram realizadas. Inicialmente, com a Keithley 2636 foi obtida a voltagem Seebeck da amostra ( $V_S$ ) e, sabendo a diferença de temperatura gerada ( $\Delta T$ ) através dos termômetros, pode se obter o coeficiente Seebeck do material por meio da tangente da curva  $V_S \times \Delta T$ . Para aplicar diferentes valores de  $\Delta T$  a amostra, as células Peltier são alimentadas com diferentes Voltagens. A partir disso, a cada Voltagem aplicada nas Peltiers, tanto a diferença de temperatura aplicada a amostra, quanto as voltagens Seebeck geradas pela amostra são medidas, permitindo assim determinar o coeficiente Seebeck. É importante ressaltar que o coeficiente Seebeck é obtido através da inclinação da curva  $V_S \times \Delta T$ . Assim, as conexões elétricas que estão

expostas a diferentes temperaturas ao longo do sistema podem influenciar negativamente na medida do coeficiente Seebeck. No entanto, tal medida é feita considerando diversos pontos, o que aumenta sua precisão e elimina a contribuição no coeficiente Seebeck dos valores de *offsets* referentes as conexões elétricas do sistema.

#### 3.2.2.4 Medidas da condutividade elétrica

Com o mesmo sistema de medidas, sem a aplicar uma diferença de temperatura, foi possível obter as resistências das amostras através de medidas de *IxV*. Considerando as dimensões das amostras e com os valores de resistência medidos, é possível determinar a condutividade elétrica do material estudado através da seguinte equação (5)<sup>22-24</sup>:

$$\sigma = \frac{L}{RA} \quad (5)$$

onde *L* é o comprimento da amostra, *R* é a resistência da amostra e *A* é a área transversal por onde o fluxo de portadores atravessa.

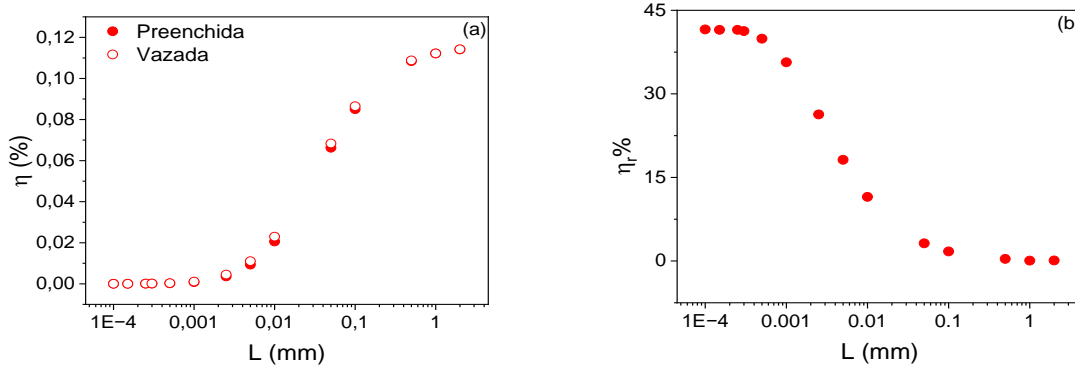
Novamente para eliminar a influência do efeito Joule nos valores de resistência, os valores foram determinados extrapolando as curvas de *IxV* para o valor onde a corrente elétrica é nula.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Conforme dito, esta dissertação é dividida em duas partes: 1) modelagem computacional de sistemas termoelétricos e 2) montagem do setup experimental, produção de dispositivos e medidas termoelétricas. Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos nestas duas etapas, iniciando com a sessão de modelamento computacionais, cujos resultados foram publicados recentemente na revista ACS Omega.<sup>83</sup>

### 4.1 Resultados de Modelagem COMSOL

Na sessão 3.1.1, discorreu-se sobre o método de modelamento via o software COMSOL e as geometrias das patas escolhidas. Considerando tais geometrias (“preenchidas” e “vazadas”), fixando a área das patas termelétricas em 0.19 mm<sup>2</sup> e variando seu comprimento (definido como  $L$  na Figura 4a), simulações foram realizadas a fim de se obter a eficiência dos dispositivos em função do comprimento das patas termelétricas. Vale ressaltar que o modelamento utilizado levou em consideração a eventual influência da resistência de contato.<sup>83,84</sup> A Figura 11a apresenta a eficiência dos dispositivos para o caso da pata “preenchida” e “vazada” em função do comprimento das patas. Além disso, foram calculadas as porcentagens de aumento da eficiência do dispositivo para o caso da pata “vazada” em relação a pata “preenchida”, utilizando a seguinte equação  $\eta = 100 \times \frac{\eta_{open} - \eta_{close}}{\eta_{close}}$ , esse resultado é apresentado na Figura 11b.

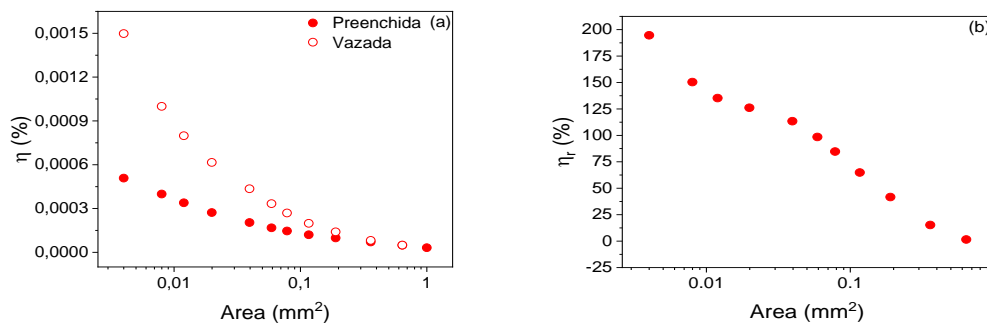


**Figura 11 - (a)** Eficiência dos geradores termoelétricos com patas termoelétricas “preenchidas” e “vazadas” em função do comprimento da pata termoelétrica. **(b)** Porcentagem de aumento da eficiência dos geradores termoelétricos para o caso da pata termoelétrica “vazada” em relação ao caso da pata “preenchida”.

Fonte: Elaborada pelo autor

A Figura 11a possibilita notar que para valores menores que 500nm de comprimento das patas termelétricas, os dispositivos com patas termelétricas “vazadas” apresentam uma melhor eficiência se comparados aos dispositivos com patas termelétricas “preenchidas”. Assim a Figura 10a resume os resultados, onde os dispositivos “vazados” tendem a ter maior eficiência de saída. Através da Figura 11b é possível observar que a eficiência dos dispositivos com patas termelétricas “vazadas” em relação aos dispositivos com patas termelétricas “preenchidas” apresenta um ganho relativo máximo de 40%, quando o comprimento das patas termelétricas é de aproximadamente 300nm. Isso se deve, claramente, a diferença do layout das patas termelétricas. A relação da eficiência do dispositivo com o comprimento das patas termoelétricas é um fenômeno já observado na literatura por Kumar *et al.*,<sup>59</sup> o que torna a otimização do comprimento da pata termoelétrica um fator de grande relevância para melhorar o rendimento de um dispositivo termoelétrico. Segundo Kumar e colaboradores,<sup>59</sup> esse ganho pode estar associado as condições locais de transferência de calor dentro do dispositivo, assim como a quantidade de material utilizado para preencher todo o volume da pata.

Fixando o comprimento das patas termelétricas em 300nm, um estudo da eficiência dos dispositivos em função da área da seção transversal das patas termoelétricas foi feito. A Figura 12 apresenta as curvas de eficiência dos dispositivos termoelétricos para os dois casos de patas termelétricas “preenchidas” e “vazadas” em função da área da seção transversal das patas.



**Figura 12 -** (a) Eficiência dos dispositivos termoeétricos com patas termelétricas “preenchidas” e “vazadas” em função da área da seção transversal das patas termelétricas. (b) Aumento da eficiência dos geradores termoeétricos com patas termelétricas “vazadas” em relação aos dispositivos com patas “preenchidas” em função da área da seção transversal das patas termelétricas.

Fonte: Elaborada pelo autor

Observando a Figura 12a fica evidente que a diminuição da área da seção transversal das patas termelétricas gera um aumento significativo na eficiência do dispositivo, concordando assim com resultados já descritos na literatura por Lavric.<sup>60</sup> Uma vez que diminuir a área da seção transversal gera um aumento da resistência térmica, aumentando, assim, a diferença de temperatura aplicada às patas termelétricas e, conseqüentemente, aumentando a eficiência do dispositivo (quanto maior a resistência térmica da pata, mais difícil dela atingir o equilíbrio térmico - algo desejado em geradores termoeétricos).

Sabendo que para todas as áreas simuladas a eficiência do dispositivo com patas termelétricas “vazadas” é maior do que o dispositivo com patas termelétricas “preenchidas”, uma análise da porcentagem de aumento do rendimento se torna necessária. Assim sendo, a Figura 12b compara o aumento do rendimento do gerador com patas termelétricas “vazadas”, com o gerador com patas termelétricas “preenchidas” em função da área da seção transversal. As porcentagens de aumento dos parâmetros termoeétricos do dispositivo foram calculadas de acordo com a equação  $\eta = 100 \times \frac{\eta_{open} - \eta_{close}}{\eta_{close}}$ .

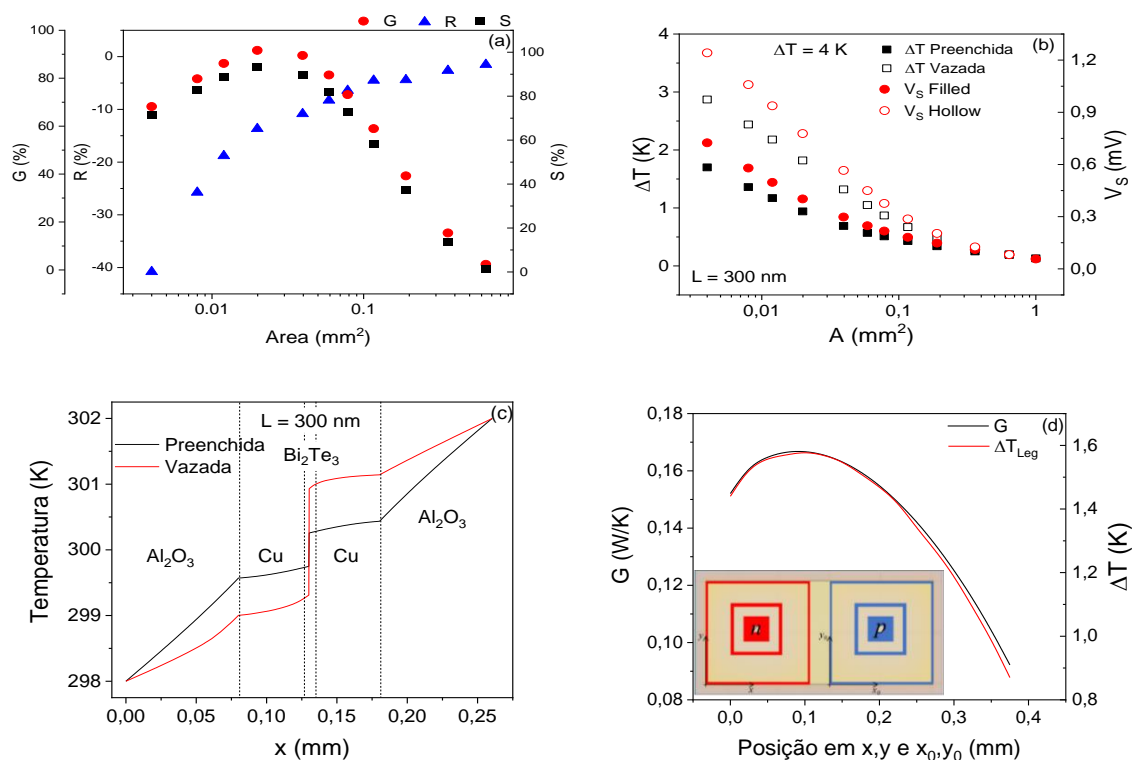
A Figura 12b comprova que o rendimento da geometria “vazada” é maior que o rendimento da geometria “preenchida” para todos os valores de área simulado. O aumento de desempenho dos geradores termoeétricos com a pata termoeétrica “vazada” na Figura 12b mostra um ganho de mais de 98%, para áreas menores que 0,0591 mm<sup>2</sup>.

O aumento na eficiência fica ainda mais evidente na geometria “vazada” em áreas de seção transversal menores que  $0,1 \text{ mm}^2$ . Tal resultado é melhor visualizado na Figura 13a, a qual ilustra a porcentagem relativa entre as geometrias para todos os parâmetros termoelétricos, ou seja,  $p = 100 \times \frac{p_{hollow} - p_{filled}}{p_{hollow}}$  onde  $p$  representa condutância térmica,  $G$ ; a resistência interna é  $R$ ; e o coeficiente Seebeck é  $S$ . O coeficiente Seebeck ( $S$ ) aumenta em até 90% para dispositivos com área de patas termoelétricas entre  $0,01 \text{ mm}^2$  e  $0,04 \text{ mm}^2$ , contribuindo para o aumento da eficiência com a geometria “vazada”. Além disso, a resistência interna diminui para as patas “vazadas,” redução de aproximadamente 20% para áreas de seção transversal menores que  $0,012 \text{ mm}^2$ . Em contrapartida, a condutância térmica tem um aumento máximo de  $\sim 90\%$  para geometrias “vazadas”, para áreas entre  $0,01 \text{ mm}^2$  e  $0,04 \text{ mm}^2$ , o que prejudica a melhora na eficiência do dispositivo.

Estudar os efeitos dos três parâmetros ( $G$ ,  $R$  e  $S$ ) na eficiência do dispositivo termoelétrico é importante, mas não nos permite entender em detalhes a origem das diferenças causadas pela geometria. Assim, como o coeficiente Seebeck depende da voltagem Seebeck ( $S = \frac{V_S}{\Delta T}$ ), uma análise da diferença de temperatura entre as patas termoelétricas, em função da área da seção transversal, foi realizada. Nesta simulação, manteve-se o comprimento em  $300 \text{ nm}$  (espessura ótima). A Figura 13b mostra que as diferenças de temperatura ( $\Delta T_{\text{Pata}}$ ) nos dispositivos “vazados” são maiores do que aqueles com geometria “preenchida”, e o mesmo se aplica à voltagem Seebeck ( $V_S$ ). Neste ponto, observa-se uma aparente contradição: como a diferença de temperatura entre as patas termoelétricas é maior para a geometria “vazada”, se sua condutância térmica também é maior? Deve-se esperar que uma condutância térmica mais alta facilite o equilíbrio térmico e gere diferenças de temperatura menores.

Tal aparente contradição é resolvida investigando o perfil de temperatura ao longo do dispositivo. A Figura 13c, que apresenta o perfil de temperatura de ambas as patas, para uma geometria otimizada de  $L = 300 \text{ nm}$  e  $A = 0,0591 \text{ mm}^2$ , mostra que, para uma diferença de temperatura fixa de  $4 \text{ K}$ , as diferenças geométricas entre as patas “preenchidas” e “vazadas” produzem uma distribuição de temperatura distinta ao longo do dispositivo. Isto aumenta o gradiente de temperatura aplicado às patas termoelétricas, já que na geometria “vazada”, a seção transversal gera maiores diferenças de temperatura entre os contatos térmicos ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e elétricos ( $\text{Cu}$ ),

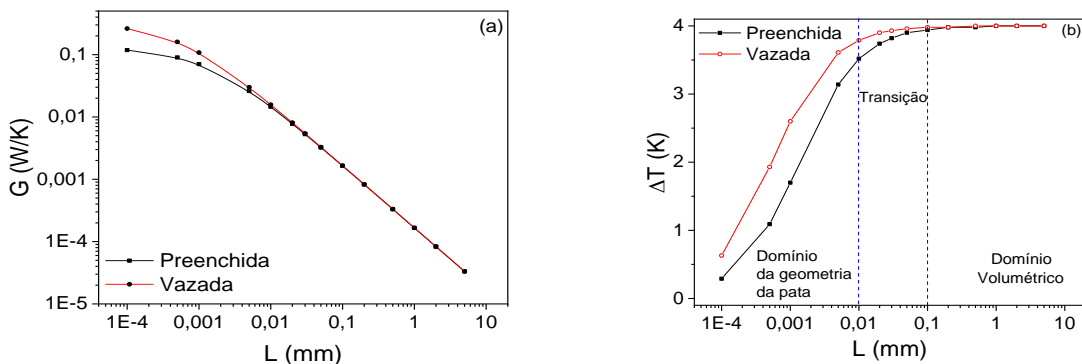
permitindo que haja uma maior diferença de temperatura entre o material termoelétrico, no caso, o Bismuto Telúrio ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ). Para explorar mais a aparente contradição entre condutância térmica e a diferença de temperatura, tais parâmetros foram simulados para TEGs com patas termelétricas “vazadas” com  $L = 300\text{nm}$  e  $A = 0,0591\text{mm}^2$ , variando a posição das patas (da sua periferia ao centro do contato elétrico). Isso também mudou o perímetro da pata termoelétrica “vazada”. A Figura 13d indica que a posição e o perímetro das patas termelétricas “vazadas” afetam a condutância térmica e a diferença de temperatura aplicada às patas termoelétricas. Ambos os parâmetros atingem um máximo quando a pata termoelétrica é posicionada a cerca de 0,1 mm do canto do contato elétrico. Além disso, quando as patas termelétricas “vazadas” se tornam semelhantes às patas termelétricas “preenchidas” (posição  $x, y$  em 0,375 mm), a condutância térmica é a mesma para as duas geometrias (patas “preenchidas” e “vazadas”).



**Figura 13 -** (a) Aumento percentual relativo para  $G$ ,  $R$  e  $S$  em função da área da seção transversal da pata termelétrica. (b) Diferença de temperatura entre as patas termelétricas e a voltagem Seebeck gerada pelos dispositivos em função da área da seção transversal das geometrias “preenchida” e “vazada”. (c) Perfil de temperatura ao longo do TEG com geometrias de patas termelétricas “preenchidas” e “vazadas”. (d) Condutância térmica e diferença de temperatura aplicada às patas termelétricas em função da posição das patas termelétricas “vazadas”.

Fonte: Elaborada pelo autor

O aumento na eficiência ocorre quando os comprimentos das patas termelétricas são menores que 0,1 mm, conforme indicado na Figura 11a. Assim, um estudo da condutância térmica ( $G$ ) e da diferença de temperatura ( $\Delta T$ ) aplicada às patas termoelétricas, foi realizado em função do comprimento das patas termoelétricas com área de  $0,0396\text{mm}^2$ . A dependência da condutância térmica com o comprimento da pata, ilustrado na Figura 14a, sugere que para comprimentos de até 0,1 mm, a  $G$  dos dispositivos com patas “vazadas” é maior que dos dispositivos com patas “preenchidas”, bem como os valores de diferença de temperatura aplicada às patas termoelétricas (Figura 13b). Acima de 0.1 mm, os valores para ambas as geometrias se tornam semelhantes. Assim, espera-se também que a diferença de temperatura aplicada à pata termoelétrica e a condutância térmica do dispositivo sejam as mesmas para ambas as patas termoelétricas com mais de 0,1 mm, uma vez que a condutância térmica domina e a influência da geometria da perna torna-se insignificante. Com isso, a Figura 14b foi dividida em 3 regiões distintas, até 0,01 mm de comprimento de pata termoelétrica é possível observar uma grande influência da geometria da pata termoelétrica na diferença de temperatura aplicada as patas (Domínio da geometria da pata termoelétrica). A partir de 0,01mm até 0,1mm é possível notar uma zona de transição, onde a geometria vai perdendo influência e o volume da pata começa a interferir na diferença de temperatura aplicada as patas termoelétricas. Acima de 0,1mm fica claro o domínio volumétrico tornando assim insignificante a influência da geometria.



**Figura 14 - (a)** Condutância térmica e **(b)** diferença de temperatura aplicada às patas termoelétricas para TEGs com geometrias “preenchidas” e “vazadas” com uma área de seção transversal de  $0,0591\text{ mm}^2$  em função do comprimento das patas termelétricas.

Fonte: Elaborada pelo autor



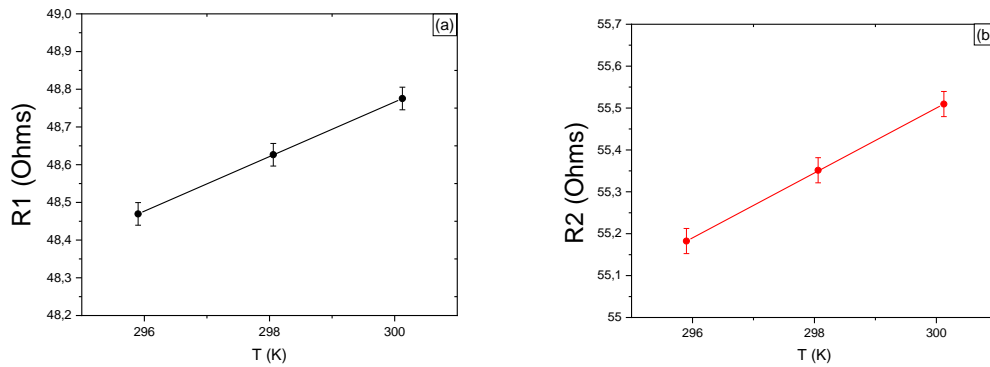
Vale ressaltar que o módulo termoelétrico do COMSOL considera os parâmetros do material dependentes da temperatura, bem como o Efeito Thomson.<sup>82</sup> Portanto, o parâmetro de fluxo de calor calculado em nosso protocolo de modelagem considera o Efeito Thomson,<sup>82</sup> validando o uso da Eq.3 para calcular a eficiência geral do dispositivo.

Os efeitos de geometria e interface são importantíssimos na performance de TGEs, especialmente para dispositivos miniaturizados. Como discutido, a geometria dita, no regime de patas com comprimentos abaixo de 0.1mm, a distribuição de temperatura entre as camadas do dispositivo, privilegiando uma maior diferença de temperatura na camada do material termoelétrico e, portanto, um efeito Seebeck otimizado. Como conclusão desta etapa, aprende-se que a influência da distribuição de temperatura ao longo dos TEGs causada pela geometria da pata termoelétrica ocorre quando a influência do comprimento da pata termoelétrica na resistência térmica não é mais máxima.

## 4.2 Resultados experimentais

### 4.2.1 Caracterização e Calibração da Montagem Experimental

A fim de caracterizar o sistema de medidas (seção 3.2.2.1), optou-se por iniciar com a calibração do sistema de quatro pontas de ouro descrito na Figura 7b. Mantendo a células Peltier desligadas, tal processo se baseia em medir as resistências elétricas do sistema de quatro pontas de ouro (vide Figura 7b) em três temperaturas diferentes ( $T_0 = 295.9; 298.06; 300.12$ ), temperaturas essas que são definidas pelo *Chiller*. Assim, através da Keithley 2636 foi possível medir as resistências elétricas para as duas extremidades do sistema de quatro pontas (R1 e R2). Associando as resistências elétricas nos três pontos medidos com as temperaturas estabelecidas foi possível obter o coeficiente de temperatura de resistência através da inclinação da curva. A Figura 15 mostra os dados obtidos para tais medidas evidenciando a relação linear entre a resistência elétrica e a temperatura base ( $T_0$ ).

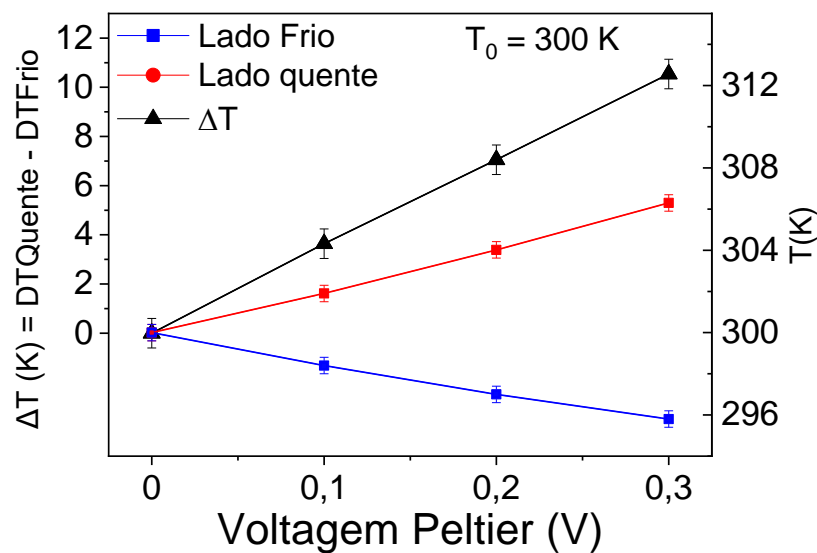


**Figura 15** - Resistência dos contatos de ouro do sistema de 4 pontas R1(a) e R2 (b) em função da temperatura.

Fonte: Elaborada pelo autor

Através do coeficiente de temperatura de resistência foi possível caracterizar o termômetro de ouro definindo a temperatura exata de cada extremidade do sistema alimentada pelas células Peltier. Assim por meio da resistência elétrica medida pela Keithley 2636 foi possível determinar a temperatura estabelecida pelas células Peltier, assim como o  $\Delta T$  gerado por elas.

A Figura 16 apresenta os dados de calibração dos termômetros cada extremidade do dispositivo, com os valores de temperatura medidos juntamente com a diferença de temperatura em função da voltagem aplicada para alimentar as Peltier. As medidas foram realizadas com uma temperatura base de 300 K.

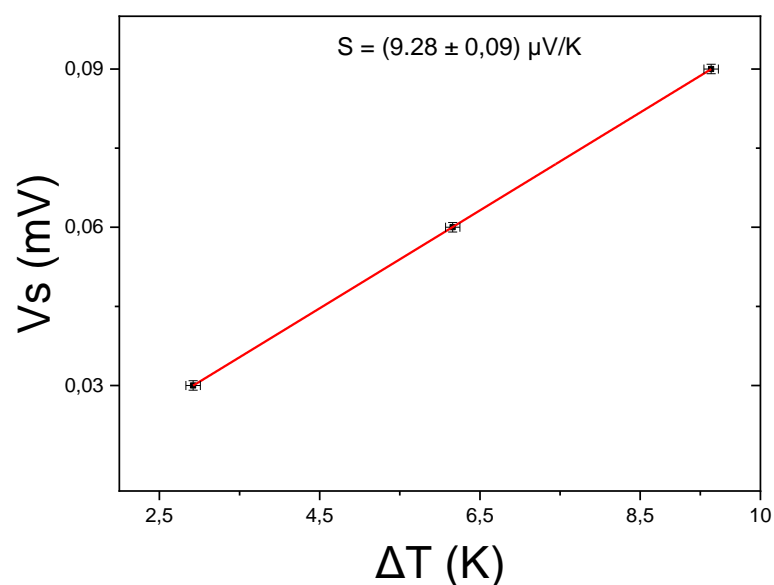


**Figura 16** - Temperatura do lado quente e do lado frio em função das voltagens aplicadas nas células Peltiers. Temperatura base a 300 K.

Fonte: Elaborada pelo autor

Mediante aplicação de tensão nos terminais das Peltiers, observa-se que a temperatura do lado frio decai, chegando a 295.8K, para voltagens de 0.3V, enquanto o lado quente atinge temperaturas de 306.3K, na mesma voltagem. Assim, uma diferença de temperatura da ordem de 10.5K. Nota-se, também, que a diferença de temperatura segue um padrão linear em função da voltagem, facilitando a associação da intensidade da voltagem aplicadas nas Peltiers, com a diferença de temperatura obtida no sistema.

Com os termômetros calibrados e foi possível validar o sistema de medidas através de um filme fino de PEDOT:PSS comercial (Baytron P1000, fornecido pela Heraeus), o qual foi depositado no dispositivo de forma com que ficasse em contato com as trilhas de ouro  $V_{S1}$  e  $V_{S2}$  (Figura 7b). Assim, a voltagem Seebeck gerada, quando o gradiente de temperatura é aplicado no dispositivo, é medida com uma Keithley 614 (eletrômetro). Desse modo, a medida é realizada para três diferenças de temperatura, as quais são obtidas através do método citado nos três primeiros parágrafos desta sessão, e a inclinação da curva é utilizada para determinar o valor do coeficiente Seebeck da amostra ( $S$ ). A Figura 17 apresenta os valores de voltagem Seebeck em um circuito aberto do PEDOT:PSS em função da diferença de temperatura.



**Figura 17** - Voltagem Seebeck do PEDOT:PSS em função da diferença de temperatura.

Fonte: Elaborada pelo autor

Através da tangente da Figura 17 podemos obter que o coeficiente Seebeck do filme de PEDOT:PSS é  $(9.28 \pm 0,09) \mu\text{V/K}$ . A medida possui uma limitação devido a utilização de um eletrômetro Keithley 614. Futuramente um amplificador de sinal será utilizado juntamente com um filtro de ruído para obtermos medidas mais precisas. Apesar disso, os valores obtidos neste trabalho estão em concordância com trabalhos anteriores, onde valores de coeficiente Seebeck do PEDOT:PSS entre  $10 \mu\text{V/K}$  e  $27 \mu\text{V/K}$  são obtidos.<sup>23,91-95</sup> Com isso, a USP se torna capaz de explorar essa linha de pesquisa, caracterizando termoeletricamente novos materiais, pode meio de medidas do coeficiente Seebeck.

#### 4.2.2 Fabricação e Caracterização de um gerador Termoelétrico vestível.

Com o intuito de finalizar o projeto de mestrado fabricando e caracterizando um dispositivo termoelétrico, um layout de gerador termoelétrico foi selecionado, baseado no trabalho de L. Huang e colaboradores.<sup>85</sup> A Figura 18 apresenta o modelo do novo gerador termoelétrico estudado.



**Figura 18** - Layout selecionado para execução do Projeto.

Fonte: HUANG *et al.*<sup>85</sup>

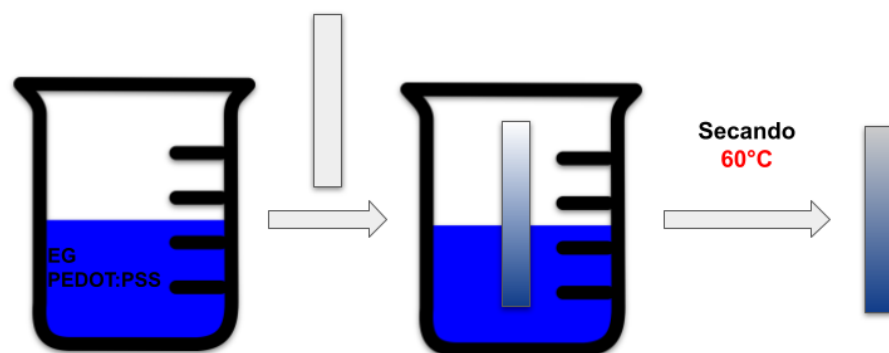
Elaborado por pesquisadores da Universidade de Fuzhou, o gerador termoelétrico acima foi combinado com o efeito fototérmico para atuação como biossensor. Neste gerador, as patas termoelétricas foram fabricadas em substratos de papel (flexíveis). Assim, a pata tipo  $p$  foi preparada mergulhando uma tira de papel de escritório em solução aquosa de o poli(3,4-etilenedioxitiofeno) - poli(estireno sulfonado) (PEDOT:PSS). Já a pata tipo  $n$  foi fabricada utilizando um filme condutor de óxido de índio estanho (ITO) sobre substrato de PET. Os autores reportaram

voltagens Seebeck da ordem de  $10^{-3}V$ , quando diferenças de temperatura de  $50\text{ }^{\circ}C$  foram aplicadas entre as extremidades do dispositivo.<sup>85</sup>

#### 4.2.2.1 Preparação da pata termoelétrica tipo *p*

Para que o dispositivo final possuísse um bom rendimento, um tratamento prévio da solução aquosa de PEDOT:PSS foi realizado a fim de otimizar as propriedades elétricas. Assim, 5% do solvente Etileno Glicol (EG) foi adicionado à solução de PEDOT:PSS (Baytron P1000, fornecido pela Heareus). A adição de EG causa uma mudança conformacional das cadeias, levando assim a uma melhora significativa no transporte eletrônico.<sup>23</sup> Foi também adicionado 0,1% do surfactante DBSA (ácido dodecilbenzeno sulfônico) que auxilia na formação do filme polimérico de PEDOT:PSS. Tanto o EG como o DBSA foram obtidos comercialmente da Empresa Sigma-Aldrich.

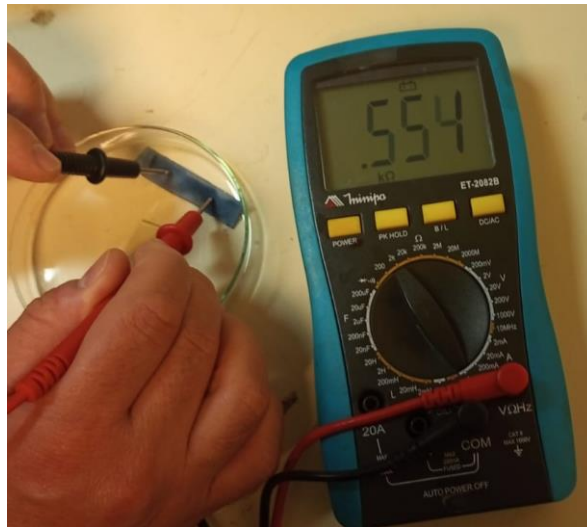
Após o preparo da solução polimérica, o substrato de papel com dimensões de  $4,0\text{ cm} \times 0,5\text{ cm}$  foi submerso uma única vez, por 2 minutos, em um frasco contendo a solução de PEDOT:PSS preparada (Figura 19). O preparo da pata tipo *p* foi finalizado após a realização de um processo de secagem por 2 horas à  $60^{\circ}C$ . A Figura 19 apresenta um esquema dos processos de fabricação da pata termoelétrica de PEDOT:PSS



**Figura 19** - Processo de fabricação da pata flexível tipo *p*.

Fonte: Elaborada pelo autor

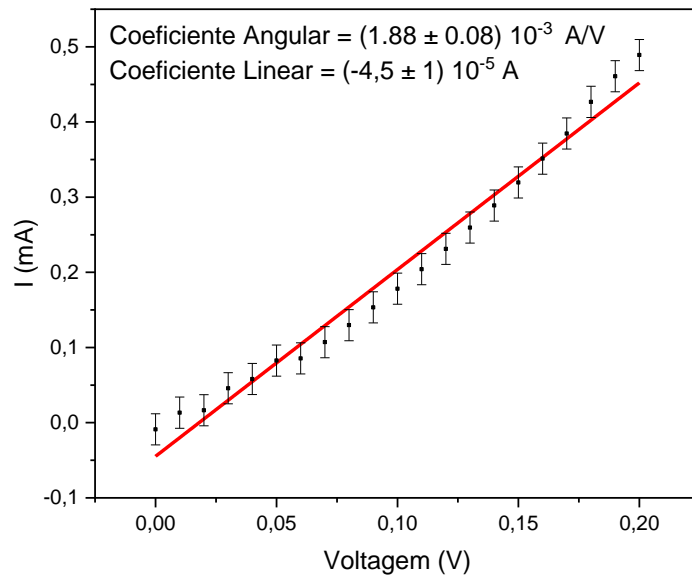
Após isso, a resistência elétrica da pata de PEDOT:PSS foi medida, utilizando um multímetro. A Figura 20 apresenta a medida da resistência elétrica da pata termoelétrica tipo  $p$ .



**Figura 20** - Fotografia da medida de resistência elétrica da pata de PEDOT:PSS.

Fonte: Elaborada pelo autor

O valor da resistência elétrica, medida entre eletrodos distanciados de 3 cm, foi de 554 Ohms. Tais valores de resistência elétrica obtidos no presente trabalho apresentaram uma diferença de aproximadamente 2% em relação aos valores obtidos pelos pesquisadores da Universidade de Fuzhou.<sup>85</sup> Ainda, foi realizada uma medida de  $I \times V$  utilizando um equipamento Keithley 2400, apresentada na Figura 21. Para a medida a mesma configuração utilizada na medida com o multímetro foi empregada.



**Figura 21** -  $I \times V$  do filme de PEDOT:PSS depositado em papel, a ser utilizado como pata termoelétrica tipo  $p$ .

Fonte: Elaborada pelo autor

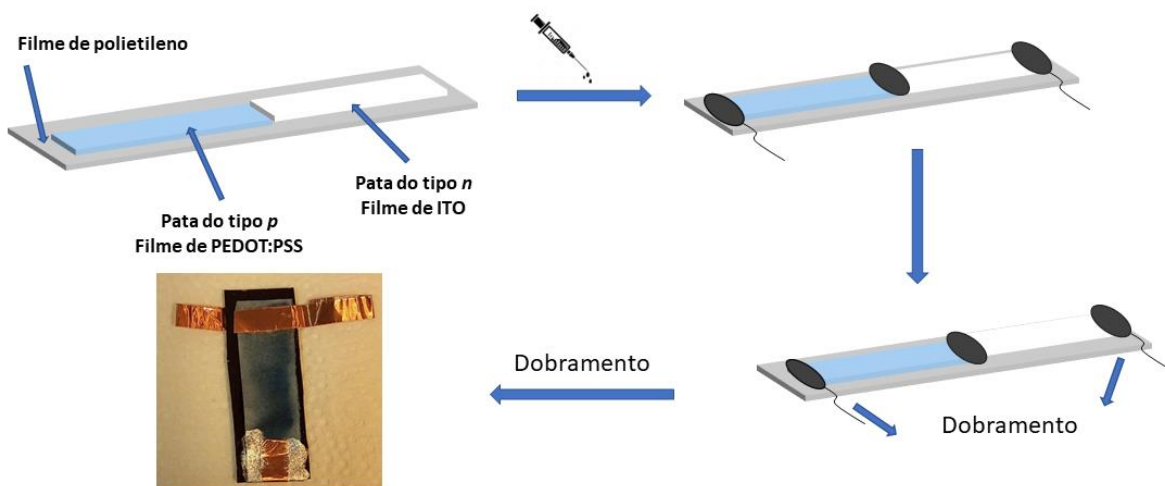
A relação corrente-voltagem é linear, sugerindo um comportamento Ôhmico do filme de PEDOT:PSS. Através de uma regressão linear, foi possível calcular o coeficiente angular da curva e, a partir dela, a condutividade do filme (ou, analogamente, sua resistividade). O valor obtido foi de  $(1,88 \pm 0,08) 10^{-3} \text{ A/V}$ , gerando uma resistência de  $(410 \pm 10) \text{ Ohms}$  – valor que engloba a medida realizada pelo multímetro e está em consonância com valores publicados na literatura.<sup>85</sup>

#### 4.2.2.2 Fabricação do dispositivo termoelétrico

As etapas de fabricação do gerador termoelétrico, bem como a figura final do dispositivo estão apresentados a seguir.

- I. O processo tem início com o corte do substrato de vidro, contendo o condutor de ITO (tipo  $n$ ) e o preparado da pata tipo  $p$  utilizando PEDOT:PSS e retângulos de papel de mesmas dimensões ( $4,0 \text{ cm} \times 0,5 \text{ cm}$ ). Ambos foram dispostos lado a lado, sobre um substrato de polietileno, conforme Figura 22.
- II. As patas tipo  $p$  e  $n$  foram fixas sequencialmente ao filme de polietileno por fitas dupla face;

- III. A seguir as patas tipo  $p$  e  $n$  foram conectadas em série eletricamente, utilizando pasta de prata (fornecidas pela empresa Ticon). Sobre a tinta prata, fita de cobre foram conectados nas extremidades das patas tipo  $p$  e  $n$ , garantir uma melhor durabilidade da conexão elétrica.
- IV. Por fim, o filme de polietileno foi dobrado ao meio, com um dos lados expondo a pata de PEDOT:PSS e, do outro lado, a pata de ITO. A foto da Figura 21 ilustra o aspecto final do dispositivo. Observe que, na foto, a pata de PEDOT:PSS está para cima.



**Figura 22** - Gerador termoeletrico produzido no laboratório.

Fonte: Elaborada pelo autor

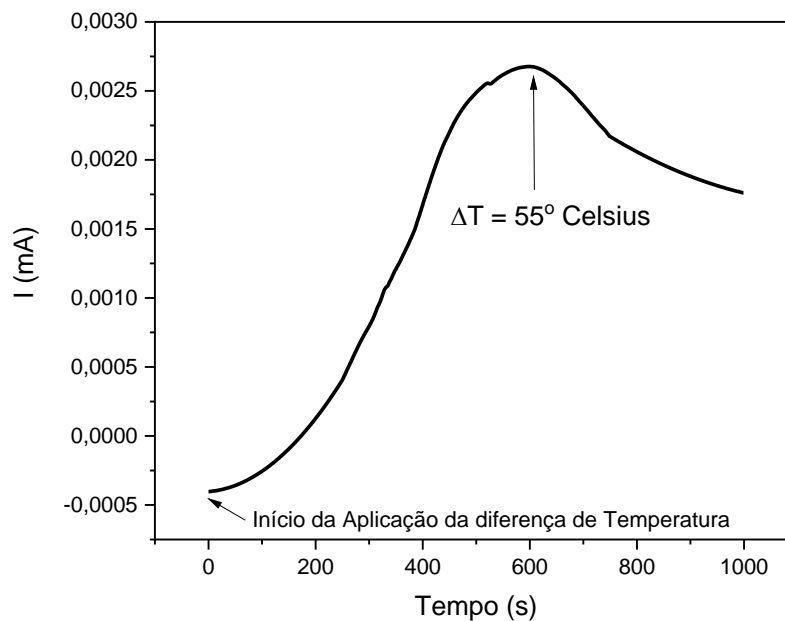
#### 4.2.2.3 Medidas da Resposta Termoeletrica do dispositivo

O gerador termoeletrico fabricado no subcapítulo anterior foi testado enquanto sua resposta em corrente ao estímulo de calor. Para tal, utilizamos o mesmo equipamento Keithley 2400 sem, no entanto, aplicar tensão; apenas medindo corrente elétrica. A medida de corrente elétrica foi feita entre os dois contatos de cobre conectados às patas de PEDOT:PSS e ITO, enquanto aplicava-se temperatura na junção das patas termoeletricas. Tal junção estava sob uma resistência elétrica, que permite variarmos a temperatura desde a ambiente até 200°C.

A medida elétrica pode ser visualizada na Figura 23. No tempo inicial, ambas as extremidades das patas termoeletricas estão à mesma temperatura, havendo apenas uma pequena corrente de fundo, que pode ser atribuído a uma diferença de função



trabalho dos eletrodos. Ao ligarmos a resistência elétrica, percebe-se um aumento da corrente elétrica, a qual atinge um pico de  $2.5\mu\text{A}$ , quando a diferença de temperatura entre as extremidades das patas termoelétricas está em  $55^\circ\text{C}$ . Após este pico, a corrente apresenta uma queda, provavelmente causado pela queda da diferença de temperatura devido a estabilização térmica entre as duas extremidades das patas termoelétricas. Além disso, paralelamente algum processo de degradação do dispositivo pode ocorrer. Imaginamos que possa ser oriundo das fitas de cobre. Como essas fitas de cobre possuem adesivo, que aderem físico e eletricamente a superfícies. A resina colante da fita não tolera temperatura excessivas e os fitas de cobre tendiam a se soltar.



**Figura 23** - Resposta de corrente versus temperatura do gerador termoelétrico construído.

Fonte: Elaborada pelo autor

### 4.2.3 Perspectivas Futuras

O sistema de medidas construído neste trabalho permite a caracterização termoelétrica de diversos materiais e assim se torna possível o desenvolvimento de novos materiais para aplicação em geradores de energia. Trata-se da primeira iniciativa de implementar linhas de pesquisa em sistemas termoelétricos no Instituto de Física de São Carlos. Dentre os materiais que pretendemos analisar em um futuro

próximo está o polímero termoelétrico NDI-2Tz, o qual será fornecido em colaboração pelo grupo do Dr. Bob C. Schroeder da *University College London (UCL)*. O polímero NDI-2Tz é um material do tipo *n* que apresenta grandes vantagens em comparação com outros polímeros baseados em NDI, já que o NDI-2Tz é um polímero auto-dopante.<sup>86-88</sup> Materiais baseados em NDI apresentam grandes problemas quando dopados extrinsecamente, o que gera instabilidades morfológicas entre dopante e polímero.<sup>89</sup> Assim sendo, o NDI-2Tz se torna um material muito promissor para estudos. De fato, tal material já consta no projeto de doutoramento do Sr. João Bocchi, que deverá contar com um período sanduíche na UCL, junto ao Prof. Bob Schoreder.

No mais, o conhecimento e domínio adquirido utilizando o software COMSOL permite desenvolver diversas simulações para otimização de geradores termoelétricos com a finalidade de construir, experimentalmente, um gerador termoelétrico altamente eficiente acoplando os conhecimentos computacionais e experimentais já adquiridos e discutidos nesta dissertação. O intuito é construir e caracterizar dispositivos termoelétricos capazes de alimentar biossensores que exigem uma baixa tensão para operar, assim como, alimentar dispositivos eletrônicos do tipo “utilizáveis”, (do inglês, *wearables*), como relógios inteligentes, utilizando o calor corporal, transformando-o em energia útil para o aparelho. Tais perspectivas serão exploradas no futuro projeto de doutoramento do Sr. João Bocchi.

## 5 CONCLUSÃO

Neste trabalho um estudo sistemático da influência da geometria das patas termelétricas em micro-geradores termoelétricos foi realizado. Uma análise da área da seção transversal e do comprimento das patas termelétricas, considerando duas geometrias de patas “preenchidas” e “vazadas”, foi feita. Para uma diferença de temperatura de 4K e uma área de seção transversal fixa de  $0,19\text{mm}^2$ , observou-se uma maior eficiência para o gerador termoelétrico de geometria “vazada” com ganho relativo de aproximadamente 40% para comprimentos de pata termoelétrica menores que 500nm. A eficiência se tornou ainda maior (98%) para geometria “vazada” com comprimento de 300nm e área de seção transversal das patas termoelétricas menor que  $0,06\text{mm}^2$ . Em geral, ao aumentar a resistência térmica da pata termoelétrica, seja pelo aumento do seu comprimento ou pela diminuição da sua área de seção transversal, é possível obter dispositivos mais eficientes. Além disso, diminuir a diferença de temperatura nos contatos térmicos e elétricos também produz geradores mais eficientes. Embora a condutância térmica seja menor para o caso das patas “preenchidas” a temperatura aplicada a pata termoelétrica é maior no caso de patas “vazadas”. Já que a diferença de temperatura aplicada nos dispositivos é fixa, a distribuição de temperatura ao longo do gerador acaba mudando. Isso mostra que para a fabricação de geradores termoelétricos miniaturizados altamente eficientes, deve-se considerar não apenas a condutividade térmica, mas também sua geometria e distribuição de temperatura ao longo do dispositivo. Entretanto, a geometria da pata é relevante para comprimentos menores que 0,1mm. Com relação aos dispositivos maiores, a condutância térmica é o fator dominante sobre os fenômenos que englobam a geometria da pata termoelétrica. Vale ressaltar que esta primeira parte desta dissertação foi recentemente publicada na conceituada revista ACS Omega.

Ainda, o presente trabalho teve, como segundo objetivo, a construção e desenvolvimento de um sistema de medidas capaz de caracterizar as propriedades termoelétricas de um material. O sistema de medidas em questão permite aplicar uma diferença de temperatura nas extremidades de um determinado material (na ordem de 10.5K) e ao mesmo tempo medir a voltagem Seebeck gerada pelo mesmo, permitindo assim obter o coeficiente Seebeck do material. Em poucas palavras, o sistema utiliza um criostato ligado a uma bomba de vácuo, e tem sua temperatura controlada através de um chiller e sistemas integrados de Peltiers. Tal sistema foi todo desenvolvido nos

laboratórios do Instituto de Física de São Carlos e o aparato foi validade/calibrado utilizando os padrões da área de pesquisa. Tal validação foi realizada utilizando um filme fino de PEDOT:PSS comercial, o qual foi submetido a diferenças de temperatura. Através desse sistema foi possível obter o coeficiente Seebeck do PEDOT:PPS (9.28  $\mu\text{V/K}$ ), bastante similar à valores publicados na literatura para o material. Com isso, o sistema é capaz caracterizar termoeletricamente diferentes materiais, podendo definir os melhores materiais para uma determinada aplicação em termoeletricidade.

Por fim, um gerador termoelétrico híbrido foi fabricado e caracterizado. O disposto consiste em duas patas termoelétricas, uma tipo  $p$  de PEDOT:PSS (orgânica) e outra tipo  $n$  de ITO (inorgânica). O dispositivo foi produzido conectando eletricamente em série e termicamente em paralelo as patas tipo  $p$  e  $n$ . As medidas preliminares demonstraram seu funcionamento e possibilidades de melhoras e aplicabilidade em inúmeras situações.

## REFERÊNCIAS

- 1 SIQUEIRA, H. F. **Panorama mundial da produção e consumo de energia elétrica e a participação do setor florestal brasileiro**. 2020. Disponível em: [https://www.iea.org/data-and-statistics/data-tables?country=WORLD](https://sif.org.br/2020/05/panorama-mundial-da-producao-e-consumo-de-energia-eletrica-e-a-participacao-do-setor-florestal-brasileiro/#:~:text=Em%20rela%C3%A7%C3%A3o%20ao%20consumo%20de,cosumo%20(IEA%2C%20201 a. Acesso em: 5 jan. 2023.</a></li><li>2 IEA. <b>Explore energy data by category, indicator, country or region</b>. 2019. Disponível em: <a href=). Acesso em: 15 ago. 2022.
- 3 UNIVERSIDADE DE BRASILIA (org.). **O consumo de energia elétrica vai aumentar com o tempo?** Disponível em: <https://enetec.unb.br/blog/o-consumo-de-energia-eletrica-vai-aumentar-com-o-tempo/>. Acesso em: 22 ago. 2022.
- 4 THOMSON REUTERS (org.). **Brasil produz média de 2,94 milhões de barris de petróleo por dia em 2020, diz ANP**. 2021. Disponível em: <https://g1.globo.com/economia/noticia/2021/01/29/brasil-produz-media-de-294-milhoes-de-barris-de-petroleo-por-dia-em-2020-diz-anp.ghtml>. Acesso em: 5 jan. 2023.
- 5 SAMPAIO, F. **Petrobras vai investir US\$ 2,8 bilhões no corte de emissão de carbono**. 2022. Disponível em: <https://agenciabrasil.ebc.com.br/radioagencia-nacional/economia/audio/2022-03/petrobras-vai-investir-us-28-bilhoes-no-corte-de-emissao-de-carbono>. Acesso em: 20 jan. 2023.
- 6 NACIONES UNIDAS (org.). **Protocolo de Kyoto de la Convención Marco las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático**, 1998. Disponível em: <https://unfccc.int/resource/docs/convkp/kpspan.pdf>. Acesso em: 11 abr. 2023.
- 7 BODANSKY, D. The Paris climate change agreement: a new hope? **American Journal of International Law**. 2016. DOI:10.5305/amerjintelaw.110.2.0288.
- 8 U.S. ENERGY INFORMATION AGENCY. **International energy outlook**. 2013. Disponível em: <http://large.stanford.edu/courses/2013/ph240/eller2/docs/0484-2013.pdf>. Acesso em: 23 jan. 2022. DOI: EIA-0484(2013)
- 9 HAMBOURGER, M. *et al.* Biology and technology for photochemical fuel production. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 1, p. 25-35, 2009. DOI: 10.1039/b800582f
- 10 VARUN.; PRAKASH, R.; BHAT, I. K. Energy, economics and environmental impacts of renewable energy systems. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, n. 9, 2009. DOI: 10.1016/j.rser.2009.05.007.
- 11 MURTHY, S. S.; HEGDE, S. **Electric Renewable Energy Systems**, p. 78-91, 2015. DOI: 10.1016/B978-0-12-804448-3.00005-0

12 LIU, L.-Q.; WANG, Z.-X.; ZHANG, H.-Q.; XUE, Y.-C. Solar energy development in China-a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 1, p. 301-311, 2010. DOI: 10.1016/j.rser.2009.08.005

13 LONDRES M. **Energia solar: fim do subsídio**. Disponível em: <https://economia.uol.com.br/colunas/mariana-londres/2023/01/02/eletrica-subsidios-senado.htm>. Acesso em: 20 mar. 2023.

14 PAGEL, U. R.; CAMPOS, A. F.; CAROLINO, J. **Análise dos principais desafios ao desenvolvimento das energias renováveis no Brasil**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PLANEJAMENTO ENERGÉTICO. 2018. Disponível em: [https://engenhariaedesenvolvimentosustentavel.ufes.br/sites/engenhariaedesenvolvimentosustentavel.ufes.br/files/field/anexo/artigo\\_analise\\_dos\\_principais\\_desafios\\_2.pdf](https://engenhariaedesenvolvimentosustentavel.ufes.br/sites/engenhariaedesenvolvimentosustentavel.ufes.br/files/field/anexo/artigo_analise_dos_principais_desafios_2.pdf). Acesso em: 20 jan. 2023.

15 SEDDON, J.; CONTRERAS, S.; ELLIOTT, B. **5 Under-recognized impacts of air pollution**. 2019. Disponível em: <https://www.wri.org/insights/5-under-recognized-impacts-air-pollution>. Acesso em: 5 jan. 2023.

16 YANG, J.; CAILLAT, T. Thermoelectric materials for space and automotive power generation. **MRS Bulletin**, v. 31, n. 3, p. 224-229, 2006. DOI: 10.1557/mrs2006.49.

17 CULLEN, J. M.; ALLWOOD, J. M. Theoretical efficiency limits for energy conversion devices. **Energy**, v. 35, n. 5, p. 2059-2069, 2010. DOI: 10.1016/j.energy.2010.01.024.

18 BELL, L. E. Cooling, heating, generating power, and recovering waste heat with thermoelectric systems. **Science**, v. 321, n. 5895, p. 1457-1461, 2008. DOI: 10.1126/science.1158899.

19 DISALVO, F. J. Thermoelectric cooling and power generation. **Science**, v. 285, n. 5428, p. 703-706, 1999. DOI: 10.1126/science.285.5428.703.

20 KIM, H. S.; LIU, W.; CHEN, G.; CHU, C.-W.; REN, Z. Relationship between thermoelectric figure of merit and energy conversion efficiency. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 112, n. 27, p. 8205-8210, 2015. DOI: 10.1073/pnas.1510231112.

21 POUDEL, B. *et al.* High-thermoelectric performance of nanostructured bismuth antimony telluride bulk alloys. **Science**, v. 320, n. 5876, p. 634-638, 2008. DOI: 10.1126/science.1156446.

22 ROWE, D. M. **Thermoelectrics handbook: macro to nano**. Routledge: Taylor & Francis, 2005.

23 CULEBRAS, M.; GÓMEZ, C. M.; CANTARERO, A. Review on polymers for thermoelectric applications. **Materials (Basel)**, v. 7, n. 9, p. 6701-6732, 2014. DOI: 10.3390/ma7096701.

- 24 PENG, S. *et al.* A review on organic polymer-based thermoelectric materials. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 25, n. 4, p. 1208–1218, 2017. DOI: 10.1007/s10924-016-0895-z
- 25 ASHCROFT, N. **Física do estado sólido**. São Paulo: Cengage Learning, 2010.
- 26 BEHNIA, K. Fundamentals of Thermoelectricity. Oxford: **Oxford Academic**, 19 Mar. 2015, <https://doi.org/>, acesso em 7 May 2023.
- 27 COWEN, L. M.; ATOYO, J.; CARNIE, M. J.; BARAN, D.; SCHROEDER, B. C. Review organic materials for thermoelectric energy generation. **ECS Journal of Solid-State Science and Technology**, v. 6, n. 3, p. N3080-N3088, 2017. DOI: 10.1149/2.0121703jss.
- 28 BAHK, J.-H.; FANG, H.; YAZAWA, K.; SHAKOURI, A. Flexible thermoelectric materials and device optimization for wearable energy harvesting. **Journal of Materials Chemistry**, v. 3, n. 40, p. 10362–10374, 2015. DOI: 10.1039/C5TC01644D.
- 29 KISHORE, R. A.; NOZARIASBMARZ, A.; POUDEL, B.; SANGHADASA, M.; PRIYA, S. Ultra-high performance wearable thermoelectric coolers with less materials. **Nature Communications**, v. 10, n. 1, p. 1-13, 2019. DOI: 10.1038/s41467-019-09707-8.
- 30 SHITTU, S. *et al.* Review of thermoelectric geometry and structure optimization for performance enhancement. **Applied Energy**, v. 268, p. 1-31, 2020. DOI: 10.1016/j.apenergy.2020.115075.
- 31 SEEBECK, T. J. **Ueber Den Magnetismus Der Galvanischen Kette**. der Wissenschaften zu Berlin, 1822. Disponível em: <https://play.google.com/books/reader?id=G-JYAAAAYAAJ&pg=GBS.PP10&hl=pt>. Acesso em: 11 abr. 2023.
- 32 SEEBECK, T. J. Ueber die magnetische polarisation der metalle und erze durch temperatur-differenz. **Annalen der Physik**, v. 82, n. 2, p. 133–160, 1826. DOI: 10.1002/andp.18260820202.
- 33 PELTIER, J. C. Nouvelles expériences sur la calorité des courants électriques. **Annalen Chemistry Physik**, v. 56, p. 371–386, 1834.
- 34 FRANCIOSO L. *et al.* Flexible thermoelectric generator for wearable biometric sensors. **Proceedings of IEEE Sensors**, v.196, p.747–750, 2010. DOI: 10.1109/ICSENS.2010.5690757.
- 35 RIFFAT, S. B.; MA, X. Thermoelectrics: a review of present and potential applications. **Applied Thermal Engineering**, v. 23, n. 8, p. 913-935. DOI: 10.1016/S1359-4311(03)00012-7.
- 36 HAGE JUNIOR, E. Aspectos históricos sobre o desenvolvimento da ciência e da tecnologia de polímeros. **Polímeros**, v. 8, n. 2, p. 6-9, 1998. DOI: 10.1590/s0104-14281998000200003.

- 37 MANO, E. B. **Introdução a polímeros**. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 1994.
- 38 SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E. J.; MACDIARMID, A. G.; CHIANG, C. K.; HEEGER, A. J. J. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene,  $(\text{CH})_x$ . **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, v. 16, p. 578-580, 1977. DOI: 10.1039/c39770000578
- 39 ROCHA-FILHO, R. C. Nobel 2000 - polímeros condutores: descoberta e aplicações. **Química Nova na Escola**: atualidades em química, v. 12, p. 11-14, 2000.
- 40 SILVA, M. D. R. **Influência da radiação gama em filmes de PPV e PTHT**: caracterização óptica e elétrica. 2009. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2009.
- 41 COLUCCI, R. **Estudo do transporte misto em transistores eletroquímicos orgânicos de PEDOT:PSS**. 2021. 104 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2021. Disponível em: [https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/76/76132/tde-09092021-112946/publico/RenanColucci\\_DO\\_corrigida.pdf](https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/76/76132/tde-09092021-112946/publico/RenanColucci_DO_corrigida.pdf). Acesso em: 7 out. 2022.
- 42 PIREAUX, J.; CAUDANO, R. Experimental picture of the band structure formation in a solid. **American Journal of Physics**, v. 52, n. 9, p. 821–826, 1984. DOI: 10.1119/1.13541
- 43 MOLITON, A.; HIORNS, R. C. Review of electronic and optical properties of semiconducting  $\pi$ -conjugated polymers: applications in optoelectronics. **Polymer International**, v. 53, n. 10, p. 1397–1412, 2004. DOI: 10.1002/pi.1587
- 44 MEDEIROS, E. S. Uso de polímeros condutores em sensores.: parte 1: introdução aos polímeros condutores. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 7, n. 2, p. 62-77, 2012.
- 45 MACDIARMID, A. G. Synthetic metals: a novel role for organic polymers (nobel lecture). **Angewandte Chemie International Edition**, v. 40, n. 14, p. 2581–2590, 2001. DOI: 10.1002/1521-3773(20010716)40:14<2581::AID-ANIE2581>3.0.CO;2-2
- 46 BIANCHI, R. F. **Estudo das propriedades eletrônicas e ópticas de filmes e dispositivos poliméricos**. 2002. 141 p. Tese (Doutorado em Interunidades e Ciência dos Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.
- 47 MARLETTA, A. *et al.*; Formação e caracterização óptica de filmes automontados de POMA/PPV, **Química Nova**, v. 26, n. 2, p. 177-180, 2003.
- 48 YAO, C.-J.; ZHANG, H.-L.; ZHANG, Q. Recent progress in thermoelectric materials based on conjugated polymers. **Polymers**, v. 11, n. 1, p. 107, 2019. DOI: 10.3390/polym11010107.



49 OLIVEIRA, J. E. Uso de polímeros condutores em sensores: parte 3: biossensores. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 8, n. 1, p. 1-11, 2013.

50 KUMAR, D; SHARMA, R. C. Advances in conductive polymers. **European Polymer Journal**, v. 34, n. 8, p. 1053-1060, 1998. DOI: 10.1016/S0014-3057(97)00204-8

51 MACDIARMID, A. G. Polyaniline and polypyrrole: where are we headed? **Synthetic Metals**, v. 84, n. 1-3, p. 27-34, 1997. DOI: 10.1016/s0379-6779(97)80658-3.

52 FORMAN, C., MURITALA, I. K., PARDEMANN, R. & MEYER, B. Estimating the global waste heat potential. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 57, p. 1568–1579, 2016. DOI: 10.1016/j.rser.2015.12.192.

53 DALKIRANIS, G. G. **Thermal transport and thermoelectricity in organic and inorganic thin films**. 2019. 142 f. Tese (Doutorado) - Curso de Física, Universitat Autònoma de Barcelona, Barcelona, 2019. Disponível em: <https://www.tdx.cat/handle/10803/667873>. Acesso em: 12 abr. 2023.

54 SEEBECK, T. J. Ueber Die Magnetische Polarisierung der Metalle Und Erze Durch Temperatur-Differenz. **Annalen der Physik**, v. 82, n. 2, p. 133–160, 1826. DOI: 10.1002/andp.18260820202.

55 KROON, R.; MENGISTIE, D. A.; KIEFER, D.; HYNENEN, J.; RYAN, J. D.; YU, L.; MÜLLER, C. Thermoelectric plastics: from design to synthesis, processing and structure–property relationships. **Chemical Society Reviews**, v. 45, n. 22, p. 6147–6164, 2016. DOI: 10.1039/C6CS00149A.

56 HE, R.; SCHIERNING, G.; NIELSCH, K. Thermoelectric devices: a review of devices, architectures, and contact optimization. **Advanced Materials Technologies**, v. 3, n. 4, p. 1-17, 2018. DOI: 10.1002/admt.201700256.

57 LEE, G.; CHOI, G.; KIM, C. S.; KIM, Y. J.; CHOI, H.; KIM, S.; KIM, H. S.; LEE, W. B.; CHO, B. J. Material optimization for a high power thermoelectric generator in wearable applications. **Applied Sciences**, v. 7, n.10, p. 1-12, 2017. DOI: 10.3390/app7101015.

58 MIN, G.; ROWE, D. M. Optimisation of thermoelectric module geometry for “waste heat” electric power generation. **Journal of Power Sources**, v. 38, n. 3, p. 253-259, 1992. DOI: 10.1016/0378-7753(92)80114-Q.

59 KUMAR, S.; HEISTER, S. D.; XU, X.; SALVADOR, J. R. Optimization of thermoelectric components for automobile waste heat recovery systems. **Journal of Electronic Materials**, v. 44, n. 10, p. 3627-3636, 2015. DOI: 10.1007/s11664-015-3912-4.

60 LAVRIC. E. D. Sensitivity analysis of thermoelectric module performance with respect to geometry. **Chemical Engineering Transactions**, v. 21, p. 133-138, 2010. DOI: 10.3303/CET1021023.

61 GLATZ, W.; MUNTWYLER, S.; HIEROLD, C. Optimization and fabrication of thick flexible polymer based micro thermoelectric generator. **Sensors and Actuators A: physical**, v. 132, n. 1, p. 337-345, 2006. DOI: 10.1016/j.sna.2006.04.024.

62 ŞIŞIK, B.; LEBLANC, S. The Influence of leg shape on thermoelectric performance under constant temperature and heat flux boundary conditions. **Frontiers in Materials**, v. 7, p. 1-13, 2020. DOI: 10.3389/fmats.2020.595955.

63 THIMONT, Y.; LEBLANC, S. The impact of thermoelectric leg geometries on thermal resistance and power output. **Journal of Applied Physics**, v.126, n. 9, p. 095101-095101-11, 2019. DOI: 10.1063/1.5115044.

64 KIRCHMEYER, S.; REUTER, K. Scientific importance, properties and growing applications of poly(3,4-ethylenedioxythiophene). **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, n. 21, p. 2077–2088, 2005. DOI: 10.1039/b417803n

65 YAN, H.; OKUZAKI, H. Effect of solvent on PEDOT/PSS nanometer-scaled thin films: XPS and STEM/AFM studies. **Synthetic Metals**, v. 159, n. 21-22, p. 2225–2228, 2009. DOI: 10.1016/j.synthmet.2009.07.032

66 PATHAK, C. S.; SINGH, J. P.; SINGH, R. Effect of dimethyl sulfoxide on the electrical properties of PEDOT:PSS/n-Si heterojunction diodes. **Current Applied Physics**, v. 15, n. 4, p. 528–534, 2015. DOI: 10.1016/j.cap.2015.01.020.

67 YUE, R.; XU, J. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) as promising organic thermoelectric materials: a mini-review. **Synthetic Metals**, v. 162, n. 11-12, p. 912–917, 2012. DOI: 10.1016/j.synthmet.2012.04.005.

68 **COMSOL Multiphysics®** v. 6.1. [www.comsol.com](http://www.comsol.com). COMSOL AB, Stockholm, Sweden.

69 AKIYOSHI, M. M. *et al.* A influência simultânea do teor de alumina, da porosidade total e da temperatura na condutividade térmica de refratários sílico-aluminosos e aluminosos. **Cerâmica**, v. 47, n. 303, p. 163-169, 2001.

70 DICKINSON, E. J.F.; EKSTRÖM, H.; FONTES, E. D. COMSOL Multiphysics®: finite element software for electrochemical analysis. a mini-review. **Electrochemistry Communications**, v. 40, p. 71-74, 2014. DOI: 10.1016/j.elecom.2013.12.020.

71 BARBOSA, H. F. P.; HIGUITA, G. D. G.; GÜNTHER, F.; FARIA, G. C. Tunable Charge-density PEDOT: PSS for application in post-synaptic organic neuromorphic electrodes. **Advanced Electronic Materials**, v. 8, n. 2, p. 1-10, 2021. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/aelm.202100864>. Acesso em: 25 fev. 2023. DOI: 10.1002/aelm.202270005

72 RIVNAY, J.; INAL, S.; COLLINS, B. A.; SESSOLO, M.; STAVRINIDOU, E.; STRAKOSAS, X.; TASSONE, C.; DELONGCHAMP, D. M.; MALLIARAS, G. G. Structural control of mixed ionic and electronic transport in conducting polymers. **Nature Communications**, v. 7, n. 1, p. 1-9, 2016. DOI: 10.1038/ncomms11287.

73 PALUMBINY, C. M. *et al.* Molecular reorientation and structural changes in cosolvent-treated highly conductive PEDOT: PSS electrodes for flexible indium tin oxide-free organic electronics. **Journal of Physical Chemistry**, v. 118, n. 25, p. 13598–13606, 2014. DOI: 10.1021/jp501540y.

74 PALUMBINY, C. M. *Et al.* The crystallization of PEDOT:PSS polymeric electrodes probed in situ during printing. **Advanced Materials**, v. 27, p. 3391–3397, 2015. doi: 10.1002/adma.201500315

75 OUYANG, L.; MUSUMECI, C.; JAFARI, M. J., EDERTH, T. & INGANA'S, O. Imaging the phase separation between PEDOT and polyelectrolytes during processing of highly conductive PEDOT: PSS films. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 7, n. 35, p. 19764–19773, 2015. DOI: 10.1021/acsami.5b05439.

76 CLARK, J.; SILVA, C.; FRIEND, R.; SPANO, F. Role of intermolecular coupling in the photophysics of disordered organic semiconductors: aggregate emission in regioregular polythiophene. **Physical Review Letters**, v. 98, n. 20, p. 206406-1-206406-4, 2007. DOI: 10.1103/PhysRevLett.98.206406.

77 SPANO, F. C. Modeling disorder in polymer aggregates: the optical spectroscopy of regioregular poly(3-hexylthiophene) thin films. **Journal of Chemical Physics**, v. 122, n. 23, p. 234701-1-234701-15, 2005. DOI: 10.1063/1.1914768

78 J. LUO, D.; BILLEP, T.; BLAUDECK, E.; SHEREMET, R. D.; RODRIGUEZ, D. R. T.; ZAHN, M.; TOADER, M.; HIETSCHOLD, T.; OTTO, T. GESSNER. Chemical post-treatment and thermoelectric properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrenesulfonate) thin films. **Journal of Applied Physics**, v. 115, n. 15, p. 054908-054908-5, 2014. DOI: 10.1063/1.4864749.

79 FAN, Z.; OUYANG, J. Thermoelectric properties of PEDOT:PSS. **Advanced Electronic Materials**, v. 5, n. 11, p. 1800769-1800769-23, 2019. DOI: 10.1002/aelm.201800769.

80 MEMMERT GMBH. **Advanced Peltier technology**. Disponível em: <https://www.memmert.com/why-memmert/innovation-leader/heatingcooling-with-peltier/>. Acesso em: 28 fev. 2023.

81 HELERBROCK, R. **Efeito Joule**. Disponível em: <https://brasilecola.uol.com.br/fisica/efeito-joule.htm>. Acesso em 25 de fev. 2023.

82 STROSKI, P. N. **Efeito Thomson**. Disponível em: <https://www.electricalibrary.com/2021/07/06/efeito-thomson-o-que-e/>. Acesso em: 03 mar. 2023.

83 DALKIRANIS, G. G.; BOCCHI, J. H. C.; OLIVEIRA, O. N.; FARIA, G. C. Geometry Optimization for Miniaturized Thermoelectric Generators. **Acs Omega**, v. 8, n. 10, p. 9364-9370, 2023. doi:10.1021/acsomega.2c07916.

84 FERREIRA, D. **Resistência de contato em transferência de calor: porquê a devemos considerar?** Disponível em: <https://pt.linkedin.com/pulse/resist%C3%A2ncia-de-contato-em-transfer%C3%A2ncia-calor-porque-devemos-diego>. Acesso em: 20 fev. 2023.

85 HUANG, L.; CHEN, J.; YU, Z.; TANG, D. Self-powered temperature sensor with seebeck effect transduction for photothermal–thermoelectric coupled immunoassay. **Analytical Chemistry**, v. 92, n. 3, p. 2809–2814, 2020. DOI: 10.1021/acs.analchem.9b05218

86 SEE, K. C. *et al.* Water-processable polymer–nanocrystal hybrids for thermoelectric. **Nano Letters**, v. 10, n. 11, p. 4664–4667, 2010. DOI: 10.1021/nl102880k

87 COWEN, L. M.; ATOYO, J.; CARNIE, M. J.; BARAN, D.; SCHROEDER, B. C. Review—organic materials for thermoelectric energy generation. **ECS Journal of Solid-State Science and Technology**, v. 6, n. 3, p. N3080–N3088, 2017.

88 BUBNOVA, O.; CRISPIN, X. Towards polymer-based organic thermoelectric generators. **Energy & Environmental Science**, v. 5, n. 11, p. 9345–9362, 2012. DOI: 10.1039/c2ee22777k

89 SCHLITZ, R. A. *et al.* Solubility-limited extrinsic n-Type doping of a high electron mobility polymer for thermoelectric applications. **Advanced Materials**, v. 26, n. 18, p. 2825–2830, 2014. DOI: 10.1002/adma.201304866.

90 JIANG, F. X.; XU, J. K.; LU, B. Y.; XIE, Y.; HUANG, R. J.; LI, L. F. Thermoelectric performance of poly(3,4-ethylenedioxythiophene): Poly(styrenesulfonate). **Chinese Physics Letters**, v. 25, n. 6, p. 2202–2205, 2008.

91 CHANG, K.C.; JENG, M.S.; YANG, C.C.; CHOU, Y.W.; WU, S.K.; THOMAS, M.A.; PENG, Y.C. The thermoelectric performance of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(4-styrenesulfonate) thin films. **Journal of Electronic Materials**, v. 38, n. 7, p.1182–1188, 2009. DOI: 10.1007/s11664-009-0821-4.

92 SCHOLDT, M.; DO, H.; LANG, J.; GALL, A.; COLSMANN, A.; LEMMER, U.; KOENIG, J.D.; WINKLER, M.; BOETTNER, H. Organic semiconductors for thermoelectric applications. **Journal of Electronic Materials**, v. 39, n. 9, p. 1589–1592, 2010. DOI: 10.1007/s11664-010-1271-8.

93 LIU, C.; JIANG, F.; HUANG, M.; YUE, R.; LU, B.; XU, J.; LIU, G. Thermoelectric performance of poly(3,4-ethylenedioxy-thiophene)/poly(Styrenesulfonate) pellets and films. **Journal of Electronic Materials**, v. 40, n. 5, p. 648–651, 2011. DOI: 10.1007/s11664-010-1494-8

94 TSAI, T.C.; CHANG, H.C.; CHEN, C.H.; HUANG, Y.C.; WHANG, W.T. A facile dedoping approach for effectively tuning thermoelectricity and acidity of PEDOT:PSS films. **Organic Electronics**, v. 15, n. 3, p. 641–645, 2014. DOI: 10.1016/j.orgel.2013.12.023.