

Trabalho de Conclusão de Curso - Monografia

Richard Soares Franco de Godoy

## **Verificando a Lei de Wiedemann-Franz em Polímeros Conjugados**

Trabalho de conclusão de curso orientado pelo Prof. Dr. Gregório Couto Faria para a obtenção do título de Bacharel em Ciências Físicas e Biomoleculares, e apresentado ao Programa de Graduação em Ciências Físicas e Biomoleculares do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo.

São Carlos - SP

Outubro de 2019

## Resumo

Polímeros conjugados têm sido recentemente aplicados em sistemas de geradores termoelétricos com bastante sucesso. No entanto, há muito ainda a ser compreendido, no que tange os fundamentos de condução térmica e elétrica nesses materiais, bem como a correlação entre elas. Desta forma, neste trabalho de conclusão de curso realizaremos a verificação da Lei de Wiedemann-Franz para polímeros conjugados, em particular para filmes de PEDOT:PSS. Nosso projeto teve início no desenvolvimento da síntese do material polimérico, e sua posterior caracterização em termos das propriedades elétricas e térmicas. Mostraremos que para o material analisado e no intervalo de temperatura explorado, a Lei de Wiedemann-Franz não tem validade. Justificaremos os resultados obtidos, discutindo as teorias de condutividade elétrica e térmica vigentes na literatura.

### 1. Introdução

Todos os dias a humanidade utiliza mais de um milhão de Terajoules de energia!<sup>1-3</sup> Quantidade essa que corresponde aproximadamente a energia liberada por uma bomba como a de Hiroshima a cada quatro segundos. Estamos vivenciando, definitivamente, um dos problemas mais desafiadores desde que nos organizamos em sociedade: a crise energética global. Aproximadamente 81% da energia produzida no mundo vem da queima de petróleo, carvão ou gás natural. É cientificamente estabelecido que o uso desses combustíveis fósseis está ligado ao aumento de gases que contribuem para o efeito estufa, que é um dos principais fatores que contribuem para o aquecimento global.<sup>2,4</sup> No entanto, existe hoje uma enorme gama de tecnologias limpas e renováveis, que são grandes aliadas no enfrentamento deste sério problema. As mais conhecidas delas são: Energia Eólica, Hidrelétrica e Solar.<sup>5-7</sup>

No entanto, há uma série de tecnologias emergentes que têm gerado bastante interesse devido, não só ao seu baixo custo de implementação, mas, principalmente, a facilidade de integrá-las com outras tecnologias e minimizar desperdícios. De fato, todo tipo de gerador opera entre duas fontes distintas de temperatura (fonte quente e fonte fria). Essas diferenças de temperatura podem ser utilizadas para gerar eletricidade, de acordo com a própria segunda lei da Termodinâmica. De fato, do total de energia produzida por um gerador, somente 40% é usada para realizar trabalho, os outros 60% são normalmente desperdiçados na forma de calor.<sup>8,9</sup> Reutilizar parte deste calor perdido é um passo importante para aumentar a produção de energia sem aumentar o impacto ao meio ambiente.

O Gerador Termoelétrico, ou Gerador de Seebeck é um excelente candidato para minimizar tais perdas. Tais geradores funcionam a partir de um gradiente de temperatura, causando o fluxo de

portadores de carga da zona com temperatura mais alta para a de temperatura mais baixa. Esse efeito foi descoberto pelo físico germano-báltico Thomas Johann Seebeck enquanto estudava relações entre calor e o magnetismo.<sup>9-12</sup>

Muitos dos materiais comumente utilizados como plataforma termelétrica são baseados em ligas metálicas e semicondutores inorgânicos, como o telureto de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) e o telureto de chumbo ( $\text{PbTe}$ ).<sup>13</sup> No entanto, mais recentemente, os polímeros conjugados vêm sendo aplicados com muito sucesso na produção de geradores termoelétricos.<sup>14-16</sup> A grande vantagem dos polímeros é sua fácil processabilidade (baixo custo), além de sua característica mecânica flexível. A flexibilidade é um enorme diferencial, pois permite que o gerador termoelétrico seja aplicado em superfícies irregulares, e que podem ser sujeitas a tensões sem que o material se degrade ou perca suas propriedades.

O fenômeno da termoeletricidade já é conhecido desde de 1821, após o seminal trabalho do Físico Thomas J. Seebeck. A teoria em termoeletricidade define o coeficiente  $zT$  como a figura de mérito destes sistemas. Tal coeficiente considera a relação entre a condutividade elétrica e a condutividade térmica e traduz a capacidade de um determinado material de transformar energia térmica em energia elétrica. A relação é dada por:<sup>12,17,18</sup>

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

onde  $S$  é o coeficiente de Seebeck,  $\sigma$  é a condutividade elétrica,  $\kappa$  é a condutividade térmica e  $T$  é a temperatura. Valores do coeficiente  $zT$  para alguns dos semicondutores inorgânicos de maior sucesso para aplicação em geradores Seebeck são resumidos na figura 1:<sup>19</sup>

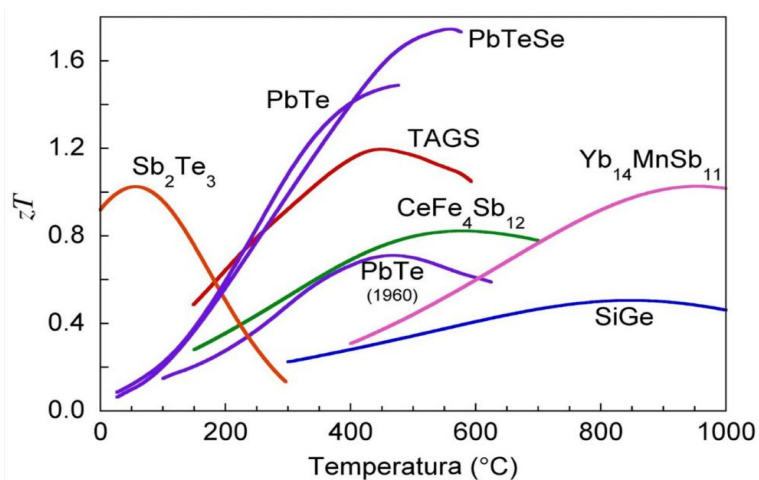


Figura 1 - Coeficientes  $zT$  para diferentes materiais em função da temperatura.

De fato, nos metais, e em grande parte dos semicondutores inorgânicos, as condutividades térmicas e elétricas estão correlacionadas pela famosa lei empírica de Wiedemann-Franz<sup>20</sup>. Essa relação bem-estabelecida mostra que a razão entre a condutividade elétrica e a condutividade térmica depende somente da temperatura, com o valor da constante de proporcionalidade  $L$ , (chamada número de Lorenz), que independe do sistema considerado, e apresenta o valor de  $2,44 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega/\text{K}$ .<sup>2,21</sup>

$$\frac{\kappa}{\sigma} = LT = \left(\frac{\pi^2}{3}\right) \left(\frac{K_B}{e}\right)^2 T \quad (2)$$

onde  $K_B$  é a constante de Boltzmann, e  $e$  é carga elétrica elementar. Apesar de empírica, a Lei de Wiedemann-Franz foi demonstrada pela primeira vez pelo físico alemão Paul Karl Ludwig Drude, e tal feito deu bastante visibilidade à sua teoria clássica de condução de elétrons em metais.<sup>40</sup> De fato, a condutividade elétrica (movimento dos elétrons) e térmica (propagação de fônons) em metais depende exclusivamente do movimento de elétrons livres (que colidem com a rede e geram fônons). No entanto, este não é o caso em sistemas mais complexos, como os polímeros conjugados. Neste caso, a condutividade eletrônica é bem mais complexa que em metais. Ao invés do clássico modelo de condução de Drude, temos a condução de elétrons por “saltos” entre sítios disponíveis (do inglês, “*hopping conduction mechanism*”).<sup>22</sup> Este processo não envolve, em primeira aproximação, colisões de elétrons com a rede. Assim, propagação de fônons em sistemas poliméricos parecem ser independentes da condução de cargas eletrônicas.<sup>14,23</sup> A partir destas considerações, a pergunta principal que surge é: Qual é a correlação entre as condutividades elétrica e térmica em um polímero conjugado? A Lei de Wiedemann-Franz continua válida para sistemas poliméricos conjugados? Neste trabalho pretendemos iniciar uma discussão sobre esta questão, verificando a validade da lei de Wiedemann-Franz em um intervalo apreciável de temperatura e utilizando um dos polímeros conjugados, tipo-p, mais utilizados para aplicações em sistemas termoelétricos: o PEDOT:PSS.

## 2. Materiais e Métodos

Esse trabalho está ancorado em três pilares: 1) Escolha e síntese do material; 2) Caracterização da condutividade térmica e 3) Caracterização da condutividade elétrica. A seguir iremos elaborar sobre cada um destes verticais, discutindo eventuais escolhas, detalhe das técnicas e formas de análise dos dados.

## 2.1 PEDOT:PSS: Síntese Química

Um dos materiais mais comumente utilizados e desenvolvidos para aplicações de Eletrônica Orgânica é a blenda entre o Poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT) e o poliestireno sulfonado (PSS)<sup>18,23</sup>, cujas estruturas químicas são apresentadas na figura 2. Dispersões aquosas de PEDOT:PSS são utilizadas comercialmente, e seus usos em vários dispositivos eletrônicos já foram explorados com bastante sucesso.<sup>15,24-26</sup>

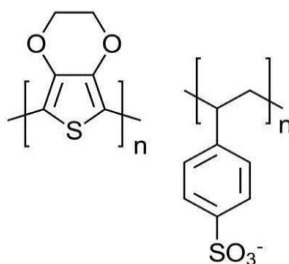


Figura 2 - PEDOT:PSS.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Há diversas rotas sintéticas já publicadas que são utilizadas para produzir PEDOT:PSS em grandes quantidades e a baixo custo.<sup>27</sup> A maioria delas consiste em sintetizar o PEDOT:PSS em duas etapas: Na primeira, realiza-se a sulfonação do poliestireno (PS)<sup>28</sup>. Em seguida, polimeriza-se o monômero EDOT, na presença do poliestireno sulfonado (PSS) em um ambiente altamente oxidante. Abaixo descrevemos em detalhes os procedimentos adotados em cada uma das etapas. Vale mencionar que esta etapa foi realizada sob a supervisão do aluno de doutoramento Germán Darío Gómez Higueta, que também é orientado pelo Prof. Gregório C. Faria.

A etapa da sulfonação do PS consiste em adicionar 1,5 g de poliestireno dissolvido em 75 mL de clorofórmio em um balão de 500 mL, sob forte agitação e em banho térmico a 40 °C. Na sequência, adicionou-se uma solução de 50 mL de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e 11 g de pentóxido de fósforo (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) – que serve como um secante, adsorvendo aumentando a pureza da solução de ácido sulfúrico. A solução é mantida sob agitação por 30 minutos, e sem agitação por mais uma hora. Nesta mistura, ocorre a reação do PS com a molécula de SO<sub>4</sub>, formando PSSA (denominado poli ácido estireno sulfônico). Como o PSSA não é mais solúvel em clorofórmio, o mesmo se separa da solução, formando uma mistura bifásica. O produto da síntese é, então, deixado em repouso e, posteriormente, é resfriada em um banho de gelo, para auxiliar na precipitação dos resíduos da síntese, que é, então, filtrada e removida.

Ao produto restante, que é composto por PSSA, é realizado uma diálise em água deionizada (Milli-Q) até a completa remoção de qualquer outro subproduto indesejável da síntese. Ao fim desta etapa, obtemos poliestireno sulfonado, cujo grau de sulfonação pode variar entre 75% e 90%, conforme será discutido na seção 3.1.

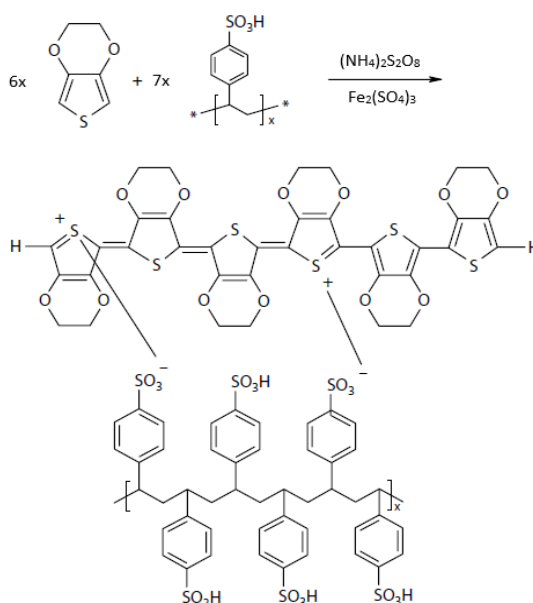


Figura 3 - Esquema da reação de polimerização do EDOT.

Fonte: Adaptada de ELSCHNER<sup>27</sup>

A etapa seguinte consiste em polimerizar o PEDOT na presença de PSS. Para tal, as soluções de EDOT e PSS são misturadas em uma proporção de 0.86 moléculas de EDOT para 1 de PSS, aproximadamente. A estas misturas são adicionados os agentes oxidantes sulfato de ferro (III) e persulfato de amônio que atuam como catalisadores da reação de polimerização do EDOT, conforme ilustrado na figura 3. A solução é mantida em agitação por 24 horas, onde adquire uma distinta coloração azul-marinho, indicando a presença de PEDOT:PSS na solução. Por final, é realizada uma última diálise na solução para retirar qualquer remanescente químico da síntese orgânica e, assim, purificar a solução final de PEDOT:PSS. A dispersão de PEDOT:PSS obtida foi então concentrada a 1% em massa/volume, processo realizado permitindo a evaporação do solvente da solução, no caso a água. Finalizando esta etapa, obtemos uma tinta polimérica que pode ser depositada sobre um substrato e, posteriormente caracterizada. A primeira caracterização que realizamos foi a da condutividade térmica, cujos detalhes são apresentados a seguir.

## 2.2 Condutividade Elétrica: A técnica de 4-pontas

Para podermos explorar a validade da lei de Wiedemann-Franz em polímeros conjugados, devemos caracterizar suas propriedades elétricas, em especial a condutividade ( $\sigma$ ). O entendimento da condutividade elétrica em polímeros desordenados tem sido tema de diversos trabalhos e muitos grupos têm dedicado anos de pesquisa ao estudo do transporte de cargas nestes materiais.<sup>22,29</sup> Há, hoje, um bom entendimento de como o transporte de cargas se dá em sistemas poliméricos. No entanto, dado que aplicações polímeros conjugadas, enquanto geradores Seebeck, é um tanto quanto recente, há falta de estudos sistemáticos que correlacionam as condutividades elétrica e térmica conjuntamente.

O método escolhido para a caracterização da condutividade elétrica dos filmes de PEDOT:PSS foi o método de quatro pontas.<sup>30</sup> Além de ser um método muito bem estabelecido para esse tipo de medida, é robusto e produz bons resultados com grande acurácia e reprodutibilidade. O método requer quatro pontas (sondas) igualmente espaçadas, que são colocadas em contato com o material a ser analisado, como visto na figura 4.

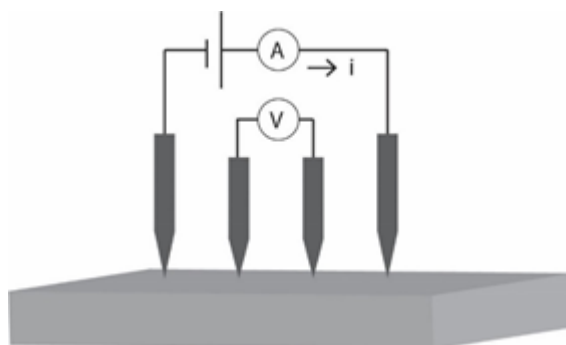


Figura 4 - Esquema do método de quatro pontas

Fonte: Adaptada de GIROTTO<sup>30</sup>

Nesta técnica, uma fonte de corrente elétrica é conectada entre as pontas externas, e uma corrente ( $I$ ) é aplicada a eles. Esse processo gerará uma diferença de potencial ( $V$ ) entre as pontas internas. Este potencial é, então, medido utilizando um voltímetro eletrônico, no nosso caso, um sistema Keithley 2400. Conhecendo a corrente aplicada, a diferença de potencial interna e a distância entre as pontas, é possível calcular a condutividade do material a partir da seguinte relação:

$$\sigma = \left(\frac{I}{V}\right) wF_3 \quad (3)$$

onde  $w$  é a espessura do material e  $F_3$  é um fator de correção utilizado para minimizar efeitos de borda, que leva em conta diversos fatores como a geometria e as dimensões do substrato o qual o filme é depositado. Girotto e colaboradores publicaram em 2002 um artigo bastante completo sobre este método de medir condutividades e elaboraram sobre os cálculos dos fatores de correção para diversas geometrias. Como neste trabalho utilizamos substratos retangulares, com dimensões de 1,2 x 2,4 cm, e espaçamento entre as pontas de 0,4 cm, o nosso fator de correção será de 2,7 – conforme tabela 3 do artigo publicado por Girotto e colaboradores.

### **2.3 Condutividade Térmica: A técnica de espelho térmico**

O estado térmico de uma amostra pode ser alterado por meio da absorção de radiação eletromagnética. Energia que ao ser absorvida não é reemitida radiativamente, decai ativando modos de vibração da amostra, elevando assim a energia interna do sistema. Este aumento de temperatura pode gerar deformações na amostra, além de mudanças na propriedades da interface material/ar. Tais alterações podem ser utilizadas para extrair parâmetros físicos importantes sobre o sistema analisado. Várias técnicas experimentais, como o Efeito Miragem, Lente Térmica e Espelho Térmico utilizam fenômenos fototérmicos para determinar propriedades térmicas de diferentes materiais.<sup>31,32</sup> Neste trabalho foi escolhida a técnica de espelho térmico<sup>33,34</sup>, uma vez que as amostras de PEDOT:PSS são altamente absorvedoras de luz visível.

A técnica do espelho térmico leva em consideração a deformação na superfície da amostra induzida pela absorção de um feixe de laser. A amplitude desta deformação está diretamente relacionada com os coeficientes de absorção óptica e expansão térmica linear do material. Já a sua evolução temporal, depende das propriedades de difusão de calor pela amostra. Medindo esse efeito transiente, temos acesso direto a propriedades ópticas, térmicas e mecânicas do material.

O aparato experimental da técnica de Espelho Térmico consiste em um laser de He-Ne (vermelho, chamado de feixe de excitação) irradiando a amostra, causando uma deformação localizada. Um segundo laser, (verde, chamado de feixe de prova), colinear com o primeiro, e de raio maior, irradia a amostra em sua superfície. O raio refletido do feixe de prova alcança um fotodetector, sendo que apenas a parte central do feixe é monitorada. O sensor então detecta a variação da intensidade do centro do feixe, que aumenta de intensidade devido a uma contração superficial da amostra, ou diminui caso haja uma expansão.

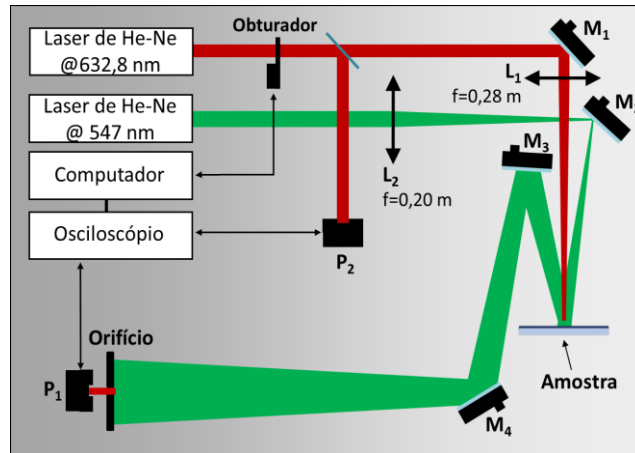


Figura 5 - Esquema da montagem experimental realizada. Li, Mi, Pi e f, são lentes, espelhos, fotodiodos e distâncias focais, respectivamente. Fonte: Elaborada pelo autor.

Para obtermos propriedades ópticas e térmicas a partir da técnica de espelho térmico, precisamos de uma modelagem teórica adequada. A distribuição da temperatura na amostra é dada pela solução da equação diferencial da condução do calor, considerando a distribuição espacial das intensidades dos feixes de laser, aqui considerados feixes gaussianos. O próximo passo é resolver o deslocamento termoelástico da superfície causado pela distribuição não-uniforme de temperatura. A fundamentação teórica é extensa, e está fora do escopo deste trabalho de conclusão de curso. Maiores detalhes sobre a fundamentação teórica pode ser encontrada nas seguintes referências:<sup>33-36</sup> No entanto, cabe dizer que a principal grandeza de interesse é a difusividade térmica ( $D$ ), de onde podemos obter a condutividade térmica ( $\kappa$ ) de acordo com a relação a seguir:

$$D = \frac{\omega^2}{4t_c} = \frac{\kappa}{\rho c} \quad (4)$$

Nesta relação,  $t_c$  é chamado tempo característico da formação do efeito de espelho térmico,  $\omega$  é o raio do feixe de excitação,  $\rho$  é a densidade e  $c$  é o calor específico da amostra.<sup>36</sup> A técnica de espelho térmico é robusta, e capaz de medir várias propriedades ópticas, térmicas e mecânicas, em especial a difusividade térmica e a expansão térmica. Essa técnica foi realizada com o auxílio e supervisão do pesquisador Dr. Vitor Santaella Zanuto, no laboratório de Espectroscopia de Sólidos (IFSC/USP), com a colaboração do Prof. Dr. Tomaz Catunda.

### 3. Resultados e Discussão

#### 3.1 Síntese do PEDOT:PSS e efeito do tamanho da cadeia polimérica e grau de sulfonação

Nesta etapa utilizamos a rota de síntese do PEDOT:PSS detalhada na seção 2.1. Três tamanhos de cadeia polimérica de PS atático foram testados, a saber 200 kDa, 180 kDa, 150 kDa. Os graus de sulfonação do PSS utilizado foram determinados realizando-se ensaios de titulação com hidróxido de sódio (NaOH) a 0,015 mol/L.<sup>28</sup>

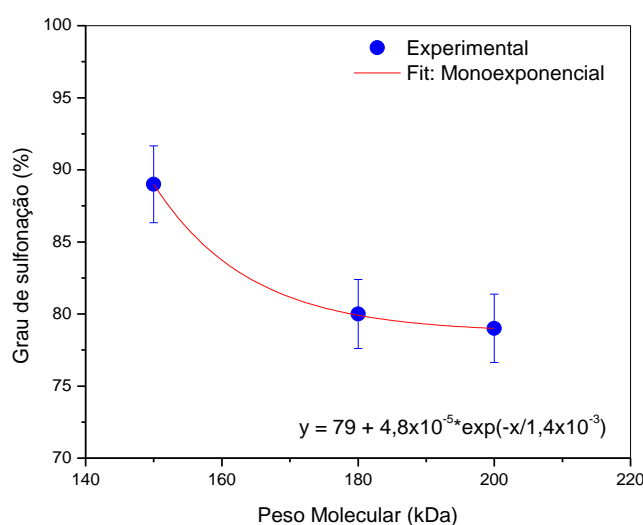
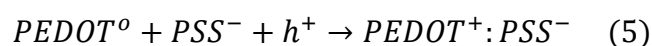


Figura 6 - Graus de sulfonação obtidos.

Pela figura 6, observa-se que quanto menor o peso molecular, maior o grau de sulfonação do PS, e este valor decai como uma monoexponencial perfeita. A lei exponencial nos permite estimar o grau de sulfonação final do PS, em função do seu peso molecular. Isso é de extrema importância já que a quantidade do contra íon PSS é diretamente proporcional à quantidade de carga induzida na cadeia conjugada do PEDOT. De fato, a equação eletroquímica que rege a dopagem de PEDOT por contra íons de PSS é apresentada abaixo:<sup>27</sup>



onde  $h^+$  representa um buraco (ausência de uma carga eletrônica na banda de valência). Assim sendo, quanto maior o grau de sulfonação, devemos obter maiores níveis de dopagem do PEDOT e, portanto,

maior condutividade elétrica do filme. Portanto, deste ponto adiante utilizaremos apenas a tinta de PEDOT:PSS obtida com o PS de menor peso molecular (150 kDa). Vale mencionar que 90% de grau de sulfonação é um valor bastante apreciável. Acreditamos que a adição do agente secante pentóxido de fósforo ( $P_2O_5$ ) no ácido sulfúrico, aumenta a pureza do ácido, aumentando a eficiência da reação de sulfonação do PS.

### 3.2 Análises de condutividade elétrica nos filmes de PEDOT:PSS

Os filmes para as medidas de condutividade 4-pontas foram preparados a partir de soluções de 10 mL de PEDOT:PSS sintetizados na etapa anterior. Nesta solução misturamos 0,5 mL de etilenoglicol e 50  $\mu$ L de ácido 4-dodecilbenzeno sulfônico (DBSA). O etilenoglicol é um co-solvente e é adicionado à solução de PEDOT:PSS para induzir separação de fase entre os componentes da blenda, ou seja, entre o PEDOT (condutivo) e o PSS (isolante). Isso aumenta a condutividade eletrônica do filme por fatores que podem chegar a mais que duas ordens de grandeza!<sup>37</sup> Já o DBSA é um ácido surfactante, que auxilia na formação dos filmes, aumentando a viscosidade da solução.

Os filmes foram então depositados em vidro (dimensões: 1,2 x 2,4 cm) pela técnica de *drop-casting*. Antes de receber o polímero, os vidros passam por um protocolo criterioso de lavagem, que finda com a exposição dos mesmos à luz ultravioleta por 7 minutos (processo de limpeza para remoção de subprodutos orgânicos e hidrofilição). Cada vidro recebeu 500  $\mu$ L da solução de deposição, e as amostras foram secadas a 60 °C em um aquecedor por 30 minutos. Na figura 7 ilustramos a alta condutividade dos filmes: o ohmímetro marca 10,2  $\Omega$  quando medimos de um extremo ao outro do substrato (2,4 cm)!

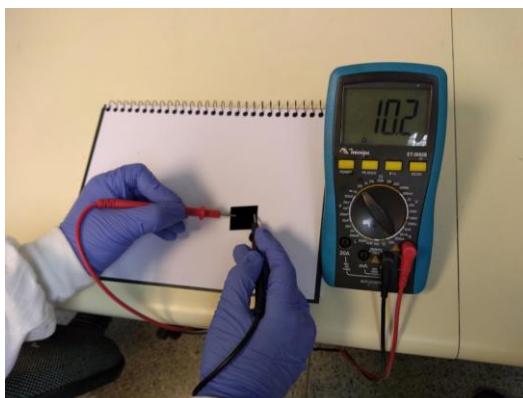


Figura 7 - Teste simples de condução do filme.

Fonte: Elaborada pelo autor.

As medidas de 4-pontas dos filmes de PEDOT:PSS foram sempre realizadas em triplicata. Os testes preliminares foram realizados em temperatura ambiente, a  $(25 \pm 1) ^\circ\text{C}$  e em condições controladas de umidade –  $(25 \pm 5) \%$  de umidade do ar. O eletrômetro aplicou correntes nas amostras partindo de 1 mA, até 100 mA, e aferiu a diferença de potencial presente entre as duas pontas internas do sistema de 4-pontas – conforme descrito no subcapítulo 3.2. Após as medidas, a espessura dos filmes foram medidas utilizando um perfilômetro Dektak. A espessura dos filmes era de  $(3,5 \pm 0,2) \mu\text{m}$ . Na figura 8 apresentamos o gráfico de  $I \times V$  da medida de 4-pontas para temperatura ambiente. Note que a dependência da corrente com a voltagem, no intervalo medido, é linear e compatível com a Lei de Ohm. Procedemos com uma regressão linear da curva experimental, para extrair o coeficiente angular da curva e, assim, calcular a condutividade do filme. Utilizamos o pacote computacional *Origin*® para a realização de tais métodos numéricos.

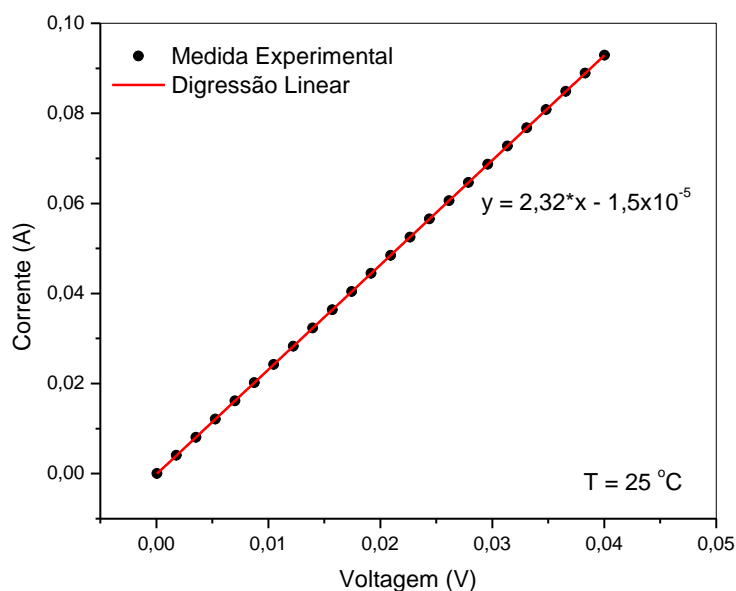


Figura 8 - Resultado preliminar das medidas de 4-pontas

Utilizando a Equação (3) do subcapítulo 2.2, obtivemos um valor de  $(2232 \pm 11) \text{ S/cm}$  para a condutividade elétrica do PEDOT:PSS a temperatura ambiente. De fato, a literatura vem reportando valores de 500 a 1800 S/cm para a condutividade do PEDOT.<sup>27,38</sup> Obtivemos um valor compatível com a literatura, porém no limite superior deste intervalo. Atribuímos esse resultado ao nosso método de síntese da tinta de PEDOT:PSS. O alto valor do grau de sulfonação do PSS induziu um número proporcionalmente alto de cargas na cadeia conjugada do PEDOT, gerando este alto valor de

condutividade. De fato, a equação (6), explica bem o fenômeno: maior grau de sulfonação, induz uma densidade de carga ( $n$ ) maior no PEDOT e, portanto, sua condutividade aumenta.

$$\sigma = ne\mu \quad (6)$$

Nesta relação,  $n$  é a densidade de portadores de carga,  $e$  a carga elementar e  $\mu$  a mobilidade.

A seguir, todo o aparato experimental do método de 4-pontas foi posicionado em cima de um aquecedor, (do tipo *hot plate*), com um termômetro digital acoplado. Esta montagem nos permitiu variar a temperatura desde a ambiente até 100°C aproximadamente. Realizamos assim medidas de condutividade em função da temperatura. Para cada temperatura analisada, obtivemos um gráfico similar ao da figura 8 e realizamos o mesmo processamento de dados para calcular a condutividade do material.

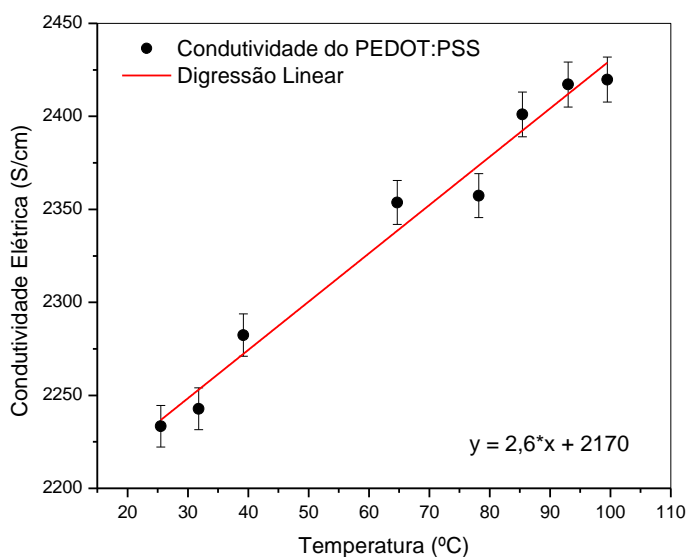


Figura 9 - Resultados das medidas de 4-pontas, com variação da temperatura

No gráfico da figura 9 apresentamos a dependência da condutividade do filme de PEDOT:PSS com a temperatura. Note que o comportamento de  $\sigma$  é de aumentar com o aumento da temperatura, obedecendo uma lei linear. Este é o comportamento oposto ao verificado em metais. De fato, em metais a condutividade tem origem no movimento dos elétrons de Drude (mar de elétrons) que colidem entre si e com a rede. Essas colisões retardam a mobilidade dos elétrons e diminuem seu livre caminho médio. Como, através da Teoria Cinética dos Gases, temperatura é a manifestação da energia

cinética média das moléculas, ao aquecermos um metal, aumentamos a energia térmica e, portanto, cinética dos mesmos. Esse aumento irá gerar ainda mais colisões de elétrons com a rede, retardando-os ainda mais e diminuindo, assim, sua mobilidade.

No entanto, conforme mencionado anteriormente, a condução em polímeros conjugados não é explicada pela teoria clássica de Drude. Nesses sistemas, as cargas saltam entre sítios disponíveis e tal salto ocorre por um fenômeno similar ao efeito de tunelamento que aprendemos em Física Moderna e Mecânica Quântica. Em polímeros o efeito da temperatura é o de aumentar a mobilidade das cadeias poliméricas. Em altas temperaturas, a amplitude desses movimentos aumenta, diminuindo a distância entre os sítios disponíveis para condução, facilitando o efeito túnel. Isso reflete em uma maior mobilidade de cargas no sistema, o que aumenta a condutividade do material – conforme observado na figura 9.

### **3.3 Análises da condutividade térmica nos filmes de PEDOT:PSS**

Neste subcapítulo versaremos sobre os resultados obtidos utilizando a técnica de espelho térmico, apresentada na seção 2.3. Inicialmente realizamos medidas preliminares variando a potência de excitação do laser. Este primeiro teste é importante para verificarmos se, no intervalo de potências utilizadas, o fenômeno de dilatação do material ainda está em um regime linear. Em outras palavras, iremos verificar se não estamos degradando o filme, impondo deformações permanentes nos mesmos. O intervalo da potência do laser de excitação testado foi de 0,2 mW a 0,84 mW, com um tempo de incidência de 250 ms. Os dados obtidos em todas as medidas de espelho térmico foram tratados no pacote computacional *Wolfram Mathematica*, utilizando um programa que resolve a equação diferencial da condução do calor conforme discutido. Nosso intuito aqui é o de medir a resposta transiente do espelho térmico, ou seja, a mudança da intensidade do sinal do feixe de prova durante o processo de dilatação do filme, devido a propagação de calor promovido pelo feixe de excitação.

Na figura 10a abaixo apresentamos os dados do sinal normalizado do transiente para diversos valores de potência do laser de excitação. No gráfico os pontos escuros são os dados experimentais e a linha contínua vermelha é o ajuste teórico realizados utilizando o programa computacional. Dos ajustes extraímos o valor da difusividade térmica, que é apresentado, em função da potência do laser de incidência, na figura 10b.

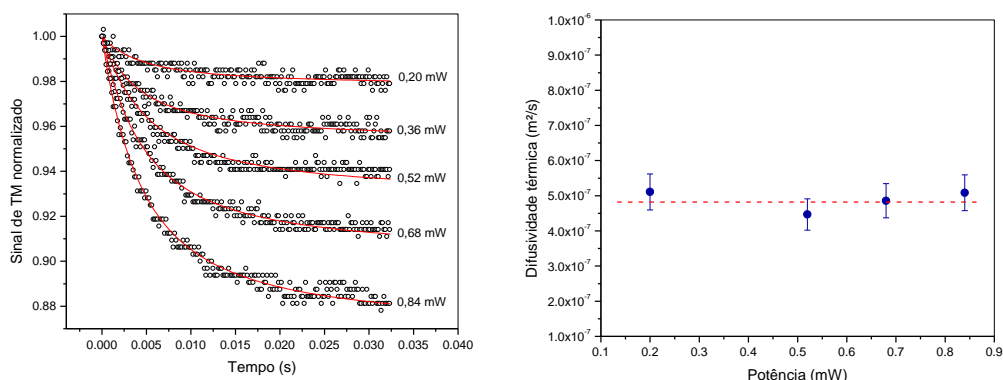


Figura 10 - a) Intensidade do sinal de espelho térmico em função do tempo, e b) difusividade térmica em função da potência.

Como os valores da difusividade térmica permaneceram todos constantes em função da potência do laser, podemos concluir que os efeitos da intensidade do laser de excitação não influenciam na obtenção da difusividade térmica, e por consequência da condutividade térmica. Dessa forma, todas as medidas a partir deste ponto serão realizadas na maior potência de 0,84 mW, para melhorar o sinal/ruído da curva de transiente. Além disso, a montagem experimental da técnica permite a inclusão de uma resistência elétrica no porta-amostra, possibilitando que a temperatura seja alterada. Assim, realizamos medidas de espelho térmico no mesmo intervalo de temperatura explorado nas medidas de condutividade elétrica.

Pelo gráfico da figura 11 concluímos que a condutividade térmica dos filmes de PEDOT:PSS, ao menos no intervalo de temperatura explorado, permaneceu constante (dentro das incertezas da medida). O valor da condutividade térmica média no intervalo avaliado foi de  $\kappa = (0,791 \pm 0,11)$  W/(m·K), e se mostra próximo ao reportado na literatura.<sup>39</sup>

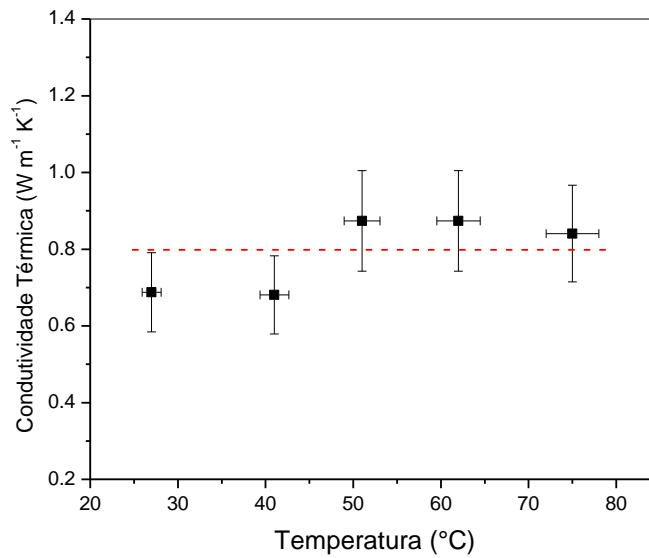


Figura 11 - Gráficos da condutividade térmica em função da temperatura. A linha vermelha é apenas um “guia” para os olhos, realçando o caráter constante da condutividade térmica dentro da incerteza do experimento e no intervalo de temperatura analisado.

### 3.4 Verificação da Lei de Wiedemann-Franz

A partir dos dados apresentados nos gráficos (9) e (11), podemos proceder com a validação da Lei de Wiedemann-Franz. A partir da Eq. (2), dividimos a condutividade térmica pela elétrica e realizamos a propagação de erro associada. O resultado desta razão é ilustrado, em função da temperatura, no gráfico da Fig. 12. Caso a Lei fosse válida, deveríamos esperar uma variação linear da razão  $\frac{\kappa}{\sigma}$ , cujo coeficiente linear deveria ser próximo a  $2,44 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega/\text{K}^2$  (número de Lorentz).

No entanto, como podemos observar pelo gráfico abaixo, dentro da incerteza das nossas medidas, tal razão permaneceu praticamente constante – e não linearmente dependente da temperatura. De fato, a razão  $\frac{\kappa}{\sigma}$  parece decair linearmente com a temperatura. Não podemos confirmar tal afirmação, já que a incerteza da medida não nos permite fazê-lo. No entanto, nos parece claro que o aumento da condutividade elétrica com a temperatura, (e nessa razão aparece no denominador), impõe tal tendência de queda (já que  $\kappa$  é praticamente constante). Sendo assim, nossa conclusão parcial é que a condutividade elétrica e térmica em filmes de PEDOT:PSS são completamente desacopladas e que a Lei de Wiedemann-Franz não tem validade no intervalo de temperatura analisado.

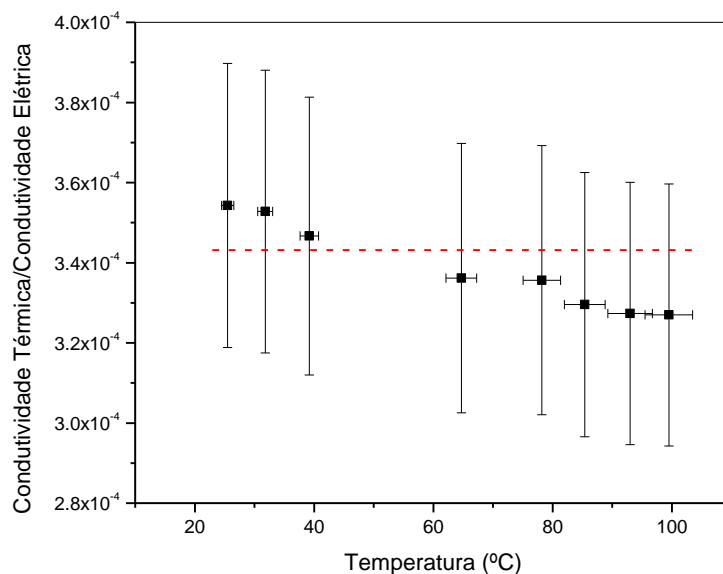


Figura 12 – Validação da Lei de Wiedemann-Franz:  $\kappa/\sigma$  em função da temperatura

#### 4. Conclusões e Perspectivas Futuras

Nesse trabalho de conclusão de curso, foi feita a caracterização térmica e elétrica de filmes de PEDOT:PSS, a fim de se validar ou não a lei de Wiedemann-Franz para polímeros conjugados. Nosso primeiro objetivo era a de explorar fundamentos que o aluno tivesse aprendido em sua graduação, associado à expertise do Grupo de Polímeros, e que gerasse resultados na fronteira da ciência. Acreditamos que tivemos êxito neste processo. A grande maioria das teorias envolvidas nesse trabalho, bem como os fundamentos das técnicas tiveram muita ressonância com a ementa do curso de graduação do IFSC/USP. Não obstante, a validação da Lei de Wiedemann-Franz para sistemas  $\pi$ -conjugados ainda é algo em aberto na literatura. Sendo assim, os resultados aqui obtidos são de muito interesse na comunidade de pesquisa em polímeros.

Em relação ao trabalho experimental em si, ele envolveu três etapas: a primeira sendo a síntese do polímero conjugado de interesse e a determinação da influência do tamanho da cadeia do PS no grau de sulfonação do PSS. A segunda encontra-se na caracterização da condutividade elétrica pela técnica de 4-pontas, e a verificação do crescimento desta grandeza física com a temperatura. A terceira consistiu da caracterização da condutividade térmica, pela técnica de espelho térmico, e verificou-se que  $\kappa$  não variou com a temperatura. Concluímos que nas condições experimentais exploradas neste trabalho a lei de Wiedemann-Franz não é válida para filmes de PEDOT:PSS.

De fato, este é um trabalho científico de exploração inicial, mas que gera diversas perspectivas futuras. A primeira delas é a de explorar outros parâmetros experimentais, como espessura, composição da solução de PEDOT:PSS e intervalos maiores de temperatura – inclusive, em baixas temperaturas. Além disso, podemos explorar outros materiais poliméricos, inclusive do tipo-n. Há uma corrida para desenvolver sistemas poliméricos mais eficientes para aplicações e geradores Seebeck. Dessa forma, há muitos materiais que podem ser explorados, e aumentará nossas conclusões acerca da Lei de Wiedemann-Franz para sistemas conjugados.

## 5. Referências

1. World Energy Council. World Energy Perspective. *Energy Effic. Tecnol.* (2013) doi:ISBN: 978 0 94612 130 4.
2. June, W. E. BP Statistical Review of World Energy What 's inside ? *Nucl. Energy* (2010) doi:10.2307/3324639.
3. International Energy Agency & Agency, I. E. *Key World Energy. Statistics* (2011) doi:http://dx.doi.org/10.1364/OE.19.004310.
4. Lakatos, I. & Julianna, L. S. Global oil demand and role of chemical EOR methods in the 21st century. *Int. J. Oil, Gas Coal Technol.* **1**, 46–64 (2008).
5. Editors, G., Nocera, D. & Guldi, D. 2009 Renewable Energy issue. *Chem. Soc. Rev.* (2009) doi:10.1039/b800582f.
6. Varun, Prakash, R. & Bhat, I. K. Energy, economics and environmental impacts of renewable energy systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (2009) doi:10.1016/j.rser.2009.05.007.
7. Murthy, S. S. & Hegde, S. Hydroelectricity. in *Electric Renewable Energy Systems* (2015). doi:10.1016/B978-0-12-804448-3.00005-0.
8. Cullen, J. M. & Allwood, J. M. Theoretical efficiency limits for energy conversion devices. *Energy* (2010) doi:10.1016/j.energy.2010.01.024.
9. Bell, L. E. Cooling, heating, generating power, and recovering waste heat with thermoelectric systems. *Science* (2008) doi:10.1126/science.1158899.
10. Yang, J. & Caillat, T. Thermoelectric materials for space and automotive power generation. *MRS Bulletin* vol. 31 224–229 (2006).
11. Disalvo, F. J. Thermoelectric cooling and power generation. *Science* (1999) doi:10.1126/science.285.5428.703.

12. Kim, H. S., Liu, W., Chen, G., Chu, C.-W. & Ren, Z. Relationship between thermoelectric figure of merit and energy conversion efficiency. *Proc. Natl. Acad. Sci.* (2015) doi:10.1073/pnas.1510231112.
13. Poudel, B. *et al.* High-thermoelectric performance of nanostructured bismuth antimony telluride bulk alloys. *Science* (80-. ). (2008) doi:10.1126/science.1156446.
14. Bubnova, O. & Crispin, X. Towards polymer-based organic thermoelectric generators. *Energy Environ. Sci.* (2012) doi:10.1039/c2ee22777k.
15. See, K. C. *et al.* Water-processable polymer-nanocrystal hybrids for thermoelectrics. *Nano Lett.* (2010) doi:10.1021/nl102880k.
16. Bubnova, O., Berggren, M. & Crispin, X. Tuning the thermoelectric properties of conducting polymers in an electrochemical transistor. *J. Am. Chem. Soc.* (2012) doi:10.1021/ja305188r.
17. Mahan, G. D. Introduction to thermoelectrics. *APL Mater.* **4**, (2016).
18. Yue, R. & Xu, J. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) as promising organic thermoelectric materials: A mini-review. *Synthetic Metals* vol. 162 912–917 (2012).
19. Rull-Bravo, M., Moure, A., Fernández, J. F. & Martín-González, M. Skutterudites as thermoelectric materials: revisited. *RSC Adv.* **5**, 41653–41667 (2015).
20. Franz, R. & Wiedemann, G. Ueber die Wärme-Leitungsfähigkeit der Metalle. *Ann. Phys.* **165**, 497–531 (1853).
21. Kittel, C. Introduction to Solid State Physics, 8th edition. *Wiley Sons, New York, NY* (2004).
22. Vissenberg, M. C. J. M. & Matters, M. Theory of the field-effect mobility in amorphous organic transistors. *Phys. Rev. B* **57**, 12964–12967 (1998).
23. Cowen, L. M., Atoyo, J., Carnie, M. J., Baran, D. & Schroeder, B. C. Review—Organic Materials for Thermoelectric Energy Generation. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* (2017) doi:10.1149/2.0121703jss.
24. Strakosas, X., Bongo, M. & Owens, R. M. The organic electrochemical transistor for biological applications. *J. Appl. Polym. Sci.* **132**, 1–14 (2015).
25. Larsson, K. C., Kjäll, P. & Richter-Dahlfors, A. Organic bioelectronics for electronic-to-chemical translation in modulation of neuronal signaling and machine-to-brain interfacing. *Biochim. Biophys. Acta - Gen. Subj.* **1830**, 4334–4344 (2013).
26. Khodagholy, D. *et al.* Highly conformable conducting polymer electrodes for in vivo

recordings. *Adv. Mater.* **23**, 268 (2011).

27. Elschner, A., Kirchmeyer, S., Lövenich, W., Merker, U. & Reuter, K. *PEDOT: Principles and Applications of an Intrinsically Conductive Polymer* (2010). doi:10.1201/b10318.

28. Vink, H. A new convenient method for the synthesis of poly(styrenesulfonic acid). *Die Makromol. Chemie* **182**, 279–281 (1981).

29. Karl, N. Charge carrier transport in organic semiconductors. *Synth. Met.* **133–134**, 649–657 (2003).

30. Giroto, E. M. & Santos, I. A. Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: Como efetuá-las corretamente. *Quim. Nova* **25**, 639–647 (2002).

31. Mandelis, A. & Zver, M. M. Theory of photopyroelectric spectroscopy of solids. *J. Appl. Phys.* (1985) doi:10.1063/1.334565.

32. Murphy, J. C. & Aamodt, L. C. Photothermal spectroscopy using optical beam probing: Mirage effect. *J. Appl. Phys.* (1980) doi:10.1063/1.328350.

33. Zanuto, V. S. *et al.* Thermal mirror spectrometry: An experimental investigation of optical glasses. *Opt. Mater. (Amst)*. **35**, 1129–1133 (2013).

34. Astrath, N. G. C. *et al.* Finite-size effect on the surface deformation thermal mirror method. *J. Opt. Soc. Am. B* **28**, 1735 (2011).

35. Vitor Santaella Zanuto. Efeito de amostra finita na Espectroscopia de Espelho Térmico. (2012).

36. Sato, F. Desenvolvimento da Técnica de Espelho Térmico. (2009).

37. Rivnay, J. *et al.* Structural control of mixed ionic and electronic transport in conducting polymers. *Nat. Commun.* **7**, 11287 (2016).

38. Wei, Q., Mukaida, M., Kirihara, K., Naitoh, Y. & Ishida, T. Recent progress on PEDOT-based thermoelectric materials. *Materials (Basel)*. **8**, 732–750 (2015).

39. Wei, Q., Uehara, C., Mukaida, M., Kirihara, K. & Ishida, T. Measurement of in-plane thermal conductivity in polymer films. *AIP Adv.* **6**, 045315 (2016).

40. Sólyom, J. (Jenő) & Piróth, A. *Fundamentals of the physics of solids. Volume 2, Electronic properties.* (Springer, 2009).