

Desenvolvimento de Dispositivos Termoeétricos Impressos Flexíveis

Rui Marques Carvalho

Mestrado Integrado em Engenharia Física

Departamento de Física e Astronomia, FCUP

2018

Orientador

André Miguel Trindade Pereira, Professor Auxiliar,

Departamento de Física e Astronomia

Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

Coorientador

Joana Alves Silva, CeNTI

MSC



Todas as correções determinadas pelo júri, e só essas, foram efetuadas.

O Presidente do Júri,

Porto, ____ / ____ / ____



“O importante é não parar de questionar. A curiosidade tem a sua própria razão para existir.”

Albert Einstein

Agradecimentos

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer ao Prof. Dr. André Pereira por ter aceite o meu convite para ser meu orientador desta tese de mestrado, depositando em mim toda a confiança e por ter acreditado sempre em mim. Queria agradecer também à minha co-orientadora, Joana Silva, por todo o apoio prestado ao longo deste trabalho e que sempre me fez acreditar que tudo iria terminar bem.

Gostaria de agradecer à D^a Joana Fonseca, do CeNTI, pois também, sempre que pôde colaborou neste projeto, estando sempre pronta a ajudar.

Também gostaria de agradecer ao CeNTI e ao IFIMUP, por todo o apoio prestado, disponibilizando, sempre que precisava, as suas instalações.

Agradeço também a ajuda de todo o pessoal do IFIMUP, e em concreto à minha colega de mestrado, Margarida Maia e aos meus colegas de doutoramento, Ana Pires e Gonçalo Oliveira, pois sempre estiveram disponíveis para me ajudar, tendo sido apoios fundamentais para o sucesso deste projeto.

Por fim, gostaria também de agradecer à minha família, especialmente aos meus pais e ao meu irmão, pois sempre me ajudaram, quer nos bons e nos maus momentos, ao longo deste percurso académico e na minha vida em geral.

Resumo

A crescente procura por energia estimulou a busca de alternativas aos combustíveis fósseis. Grande parte dessa energia, no entanto, é dissipada como calor residual, diminuindo consideravelmente a eficiência de sistemas e processos. A geração de energia de calor residual pode contribuir para um uso de energia mais sustentável. Nesse contexto, o trabalho desenvolvido tem como foco o uso de materiais termoelétricos para minimizar as perdas de calor.

A presente tese de mestrado tem como objetivo principal desenvolver um composto termoelétrico para uso próximo à temperatura ambiente, que seja simultaneamente flexível, fino e altamente eficiente. Para atingir tal objetivo, este trabalho aborda a formulação de pastas para impressão formando compósitos de material orgânico combinado com material inorgânico de material de bismuto de telúrio otimizado. Posteriormente, o bismuto de telúrio é reduzido para uma dimensão inferior a 50 μm utilizando um moinho de pós com a toação de 2:3 durante três minutos, aproximadamente. Como pastas ligantes foram utilizados quatro polímeros diferentes, dois polímeros comerciais e dois não-comerciais. Verificou-se que as concentrações ótimas para impressão têm de ter valores em massa entre 70% a 90% de material inorgânico. Pelas medidas de transporte, foi determinado que a pasta com maior fator de potência (PF) é a pasta F com um $PF=3,861 \times 10^{-4} \mu\text{W}\kappa^{-2}\text{m}^{-1}$. No entanto, o dispositivo foi fabricado utilizando a pasta Q uma vez que a caracterização termogravimétrica demonstrou maior integridade da pasta para temperaturas mais elevadas.

O dispositivo termoelétrico que se obteve foi realizado usando o método de *stencil-printing* tendo uma tensão máxima em circuito aberto de 18mV para uma diferença de temperatura de 12K, tendo assim uma taxa de sensibilidade de 1,5 mV/K. Considerando a potência gerada utilizou-se o tradicional circuito de medição de potência e corrente utilizando resistências de prova. Por este método, obteve-se uma potência máxima de 0,17nW quando a diferença de temperatura é de 12K. Pela mesma análise foi determinada a resistência interna do dispositivo, obtendo-se como valor, 38K Ω .

Este trabalho foi demonstrador do potencial desenvolvimento de pastas termoelétricas.

Palavras-chave: termoelétricos, dispositivos flexíveis, eletrônica plástica, geração de energia, coeficiente de *Seebeck*

Abstract

The growing demand for energy has stimulated the search for alternatives to fossil fuels. Much of this energy, however, is dissipated as waste heat, greatly reducing the efficiency of systems and processes. Harvesting waste heat energy can contribute to more sustainable energy use. In this context, the work developed focuses on the use of thermoelectric materials to minimize heat losses.

This master's thesis aims to develop a thermoelectric compound for use near room temperature, which is both flexible, thin and highly efficient. In order to achieve this objective, this work deals with the formulation of printing pastes forming composites of organic material combined with inorganic material of optimized tellurium bismuth material. Subsequently, tellurium bismuth is reduced to a size of less than 50 μm using a 2:3 toothed powder mill for about three minutes. As *binder* pastes four different polymers, two commercial polymers and two non-commercial polymers were used. It has been found that the optimum concentrations for printing must have mass values between 70% to 90% of inorganic material. By the transport measurements, it was determined that the paste with the highest power factor (PF) is the paste F with a $PF=3,861 \times 10^{-4} \mu\text{W}\text{K}^{-2}\text{m}^{-1}$. However, the device it was fabricated using the Q paste since the thermogravimetric characterization demonstrated higher paste integrity for higher temperatures.

The obtained thermoelectric device was performed using the *stencil-printing* method having a maximum open circuit voltage of 18mV for a temperature difference of 12K, thus having a sensibility rate of 1,5 mV/K. Considering the power generated, the traditional power and current measurement circuit was used using test resistors. By this method, a maximum power of 0,17nW was obtained when the temperature difference is 12K. By the same analysis was determined the internal resistance of the device being of 38K Ω .

This work demonstrated the potential of the development of thermoelectric pastes.

Keywords: thermoelectric, flexible devices, plastic electronic, energy harvesting, Seebeck coefficient

Índice

Agradecimentos	IV
Resumo	V
Abstract	VII
Índice	X
Índice de Figuras	XII
Índice de Tabelas	XIV
Abreviaturas	XV
Símbolos	XVI
1) Introdução Teórica	1
1.1) Efeito Termoelétrico	1
1.1.1) Seebeck	1
1.1.2) Thomson.....	2
1.1.3) Peltier	2
1.1.4) Figura de Mérito.....	2
1.1.5) Relação entre as Condutividades Térmica e Elétrica.....	3
1.1.6) Aplicações	5
1.2) Materiais Termoelétricos	5
1.2.1) Arquitetura dos Geradores Termoelétricos	8
1.3) Formulação de Tintas.....	9
1.3.1) Polímeros	10
1.3.1.1) PEDOT:PSS.....	10
1.3.1.2) Étil Celulose	11
1.3.2) Polímeros com Partículas Termoelétricas - Vantagens.....	11
1.3.3) Estado da Arte	11
1.3.4) Proposta	16
2) Metodologia Experimental	18
2.1) Síntese de Bi_2Te_3	18
2.2) <i>Ball-milling</i>	18
2.3) <i>Stencil-printing</i>	19
2.4) <i>Screen-printing</i>	19
3) Técnicas de Caracterização	21
3.1) Microscopia Eletrónica de Varrimento/Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X	21
3.2) Termogravimetria	22
3.3) Difração de Raios-X	24
3.4) Resistividade Elétrica	25

3.5) Coeficiente de <i>Seebeck</i>	26
3.6) Perfilometria	28
4) Resultados Experimentais e Discussão	29
4.1) Preparação dos Filmes Impressos	30
4.2) Plastificação de Polissacarídeos e Obtenção do Eletrólito Final.....	31
4.3) Microscopia Ótica.....	31
4.4) Análise Morfológica	33
4.5) Termogravimetria	37
4.6) Difração de Raios-X	40
4.7) Propriedades de Transporte das Pastas	42
4.7.1) Pasta O	43
4.7.2) Pasta Q	45
4.7.3) Pasta F	46
4.7.4) Pasta T	47
5) Dispositivo Termoelétrico	49
6) Conclusão e Perspetivas Futuras	53
Referências	55

Índice de Figuras

Figura 1 Materiais que apresentam características termoelétricas interessantes e respectiva variação de ZT com a temperatura [2]	3
Figura 2 Exemplo de Aplicações Tecnológicas [36]	5
Figura 3 Gerador Termoelétrico [37]	8
Figura 4 Geometrias Vertical e planar [4]	9
Figura 5 Polímero PEDOT:PSS	10
Figura 6 Dispositivo termoelétrico do trabalho [21]	12
Figura 7 Dispositivo termoelétrico do trabalho [22]	13
Figura 8 Dispositivo termoelétrico do trabalho [23]	13
Figura 9 Dispositivo termoelétrico do trabalho [24]	14
Figura 10 Representação do processo de screen-printing	20
Figura 11 Sistema MEV/EED combinado	22
Figura 12 Sistema de termogravimetria do CeNTI	23
Figura 13 Esquema do princípio de funcionamento da difração de raios-X	25
Figura 14 Setup usado na determinação da resistividade elétrica	26
Figura 15 Setup usado na determinação do coeficiente de Seebeck da FCUP	27
Figura 16 Setup usado na determinação do coeficiente de Seebeck do CeNTI	27
Figura 17 Perfilômetro "Stylus"	28
Figura 18 Filme espesso impresso	31
Figura 19 a) Pasta Q70:30 com ampliação 5x , b) Pasta T70:30 com ampliação 5x, c) Pasta T80:20 com ampliação 5x, d) Pasta F80:20 com ampliação 5x e e) Pasta O70:30 com ampliação 5x	32
Figura 20 a) MEV do pó com ampliação 1000x e b) EED do pó	33
Figura 21 a) MEV da pasta O65:35 com ampliação 1000x e b) EED da pasta O65:35	34
Figura 22 a) MEV da pasta O80:20 com ampliação 1000x e b) EED da pasta O80:20	35
Figura 23 a) MEV da pasta Q70:30 com ampliação 1000x e b) EED da pasta Q70:30	36
Figura 24 Análise TGA da pasta F80:20	37
Figura 25 Análise TGA da pasta Q70:30	38
Figura 26 Análise TGA da pasta O70:30	38
Figura 27 Análise TGA da pasta T80:20	39
Figura 28 Raios-X dos diferentes pós utilizados	41
Figura 29 - Raios-X das pastas O65:35, O80:20 e Q70:30	42
Figura 30 a) Determinação do coeficiente de Seebeck, b) resistividade elétrica e c) power factor da pasta O	43
Figura 31 Resistividade Elétrica da pasta O70:30 com diferentes volumes de água	44
Figura 32 a) Determinação do coeficiente de Seebeck, b) resistividade elétrica e c) power factor da pasta Q	45
Figura 33 a) Determinação do coeficiente de Seebeck, b) resistividade elétrica e c) power factor da pasta F	46
Figura 34 a) Determinação do coeficiente de Seebeck, b) resistividade elétrica e c) power factor da pasta T	47
Figura 35 Dispositivo termoelétrico final	49
Figura 36 Tensão de saída em circuito aberto	50
Figura 37 Determinação da Tensão em Circuito Fechado	51
Figura 38 Determinação da Corrente em Circuito Fechado	51

Figura 39 Estudo e determinação das características de saída do dispositivo com o conjunto disponível de resistências.....	52
Figura 40 Determinação da potência máxima de saída do dispositivo nas diferenças de temperatura usadas.....	52

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Figuras de Mérito de Materiais Termoelétricos “bulk” desenvolvidos [3].....	6
Tabela 2 - Características de materiais utilizados em dispositivos termoelétricos [2].....	7
Tabela 3 - Composição e tratamento de cura das pastas comerciais	29
Tabela 4 - Composição e tratamento de cura das pastas não-comerciais	29
Tabela 5 - Características termoelétricas do bulk de Bismuto de Telúrio	30
Tabela 6 - Perdas de massa em cada zona de degradação e resíduo das diferentes pastas.....	39
Tabela 7 – Propriedades de transporte das pastas utilizadas	48

Abreviaturas

EED	Espetroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X
MEV	Microscopia Eletrónica de Varrimento
PEDOT:PSS	Poliestireno Sulfonato
PVC	Policloreto de Polivinila
TGA	Termogravimetria

Símbolos

Símbolo	Nome	Unidade
P	Potência de Saída	W
I	Corrente Elétrica	A
ΔV	Diferença de Potencial	V
ΔT	Diferença de Temperatura	K
S	Coeficiente de <i>Seebeck</i>	VK^{-1}
κ	Condutividade Térmica	WKm^{-1}
ρ	Resistividade Elétrica	Ωm
σ	Condutividade Elétrica	$S m^{-1}$
$S^2\sigma$	<i>Power Factor</i>	$WK^{-2}m^{-1}$
Θ	Ângulo	°
m	Massa	Kg
ZT	Figura de Mérito	adimensional

1) Introdução Teórica

A crescente procura de energia estimulou a busca de alternativas aos combustíveis fósseis. Grande parte dessa energia, no entanto, é dissipada como calor residual, diminuindo consideravelmente a eficiência dos sistemas e processos. A geração de energia de calor residual pode contribuir para um uso de energia mais sustentável. Nesse contexto, o trabalho desenvolvido tem como foco o uso de materiais termoelétricos para minimizar as perdas de calor.

1.1) Efeito Termoelétrico

O efeito termoelétrico consiste na conversão de um gradiente de temperatura numa diferença de potencial, e vice-versa. Este é um efeito termicamente recíproco, ao contrário do efeito de Joule, e permite uma correlação entre o calor e o fluxo de portadores de carga num material. Assim, a aplicação de uma diferença de temperatura num material termoelétrico, pode resultar na geração de eletricidade, permitindo medições de temperatura, bem como o arrefecimento e aquecimento de objetos. [1]

Em materiais não isoladores podem ser observados vários efeitos termoelétricos, nomeadamente o efeito *Seebeck*, o efeito Peltier e o efeito Thomson. O efeito *Seebeck* tem grande interesse na construção de termopares, que são conversores de energia térmica em energia elétrica e nos denominados geradores termoelétricos (TEGs). Já os efeitos de Thomson e Peltier são usados na construção de dispositivos termoelétricos para a conversão de energia elétrica em energia térmica, denominados módulos Peltier, ou em bombas de calor. [2]

1.1.1) *Seebeck*

Quando estabelecida uma diferença de temperatura entre duas extremidades de um material semicondutor, uma diferença de potencial é criada. A este fenómeno dá-se o nome de efeito *Seebeck*, cuja tensão gerada é diretamente proporcional à diferença de temperatura das extremidades do material. A constante de proporcionalidade é chamada de coeficiente de *Seebeck*. Na forma matemática, este efeito consiste na seguinte equação:

$$s = - \left(\frac{\Delta V}{\Delta T} \right) \quad (1.1)$$

em que S é o coeficiente de *Seebeck*. O coeficiente de *Seebeck* pode ser negativo ou positivo, dependendo do tipo de portadores de carga dominantes e é intrínseco a cada material, não dependendo do tamanho ou forma. [1]

1.1.2) Thomson

Num material semiconductor, a transferência de calor é proporcional à corrente elétrica e à diferença de temperatura. Segundo Thomson, num material condutor homogêneo, percorrido por uma corrente elétrica, para além de uma libertação de calor por efeito Joule, existe libertação ou absorção de calor proporcional à intensidade da corrente, desde que exista um gradiente de temperatura no material. A este fenómeno dá-se o nome de efeito Thomson, o recíproco do efeito *Seebeck*. Na forma matemática, este efeito consiste na seguinte equação:

$$q = \beta I \Delta T \quad (1.2)$$

em que q é a quantidade de calor libertado, β é o coeficiente de Thomson, I é a intensidade da corrente elétrica e ΔT é a diferença de temperatura. [2]

1.1.3) Peltier

A aplicação de uma corrente elétrica transporta os portadores de carga de uma extremidade para outra oposta, transportando também calor. Este efeito é semelhante ao efeito Thomson, simplesmente engloba dois materiais condutores que apresentam potencial químico diferente, de modo a otimizar o output da corrente. Ao combinar as correntes elétricas dos dois diferentes materiais, é possível causar um fluxo de calor na mesma direção ou em direção oposta da interface. [2]

1.1.4) Figura de Mérito

A eficiência da conversão da energia térmica em energia elétrica é definida por uma quantidade adimensional e intensiva, chamada figura de mérito, ZT , que representa a eficiência com que um dado material gera potência elétrica a partir de um gradiente de temperatura. A figura de mérito é representada pela seguinte fórmula,

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T \quad (1.3)$$

onde S representa o coeficiente de Seebeck, σ é a condutividade elétrica, κ é a condutividade térmica, T é a temperatura e $S^2\sigma$ é o chamado *power factor*. O *power factor* é usado para determinar o desempenho de um material num gerador ou refrigerador termoelétrico. Os materiais com alto *power factor* são capazes de gerar mais energia numa aplicação com restrição de espaço, mas não são necessariamente os mais eficientes na geração dessa energia. O *power factor* também tem sido amplamente utilizado para avaliar o desempenho dos polímeros termoelétricos, devido às suas baixas condutividades térmicas, enquanto que os coeficientes de Seebeck e as condutividades elétricas podem variar em intervalos muito grandes por dopagem ou pós tratamento. Para maximizar a figura de mérito de um material termoelétrico, é preciso um alto coeficiente de Seebeck, alta condutividade elétrica e baixa condutividade térmica, como se pode verificar através da equação 1.3. No entanto, estas características de transporte dependem das propriedades dos materiais e estão inter-relacionadas. Por este motivo, o aumento do valor de ZT continua a ser um desafio.

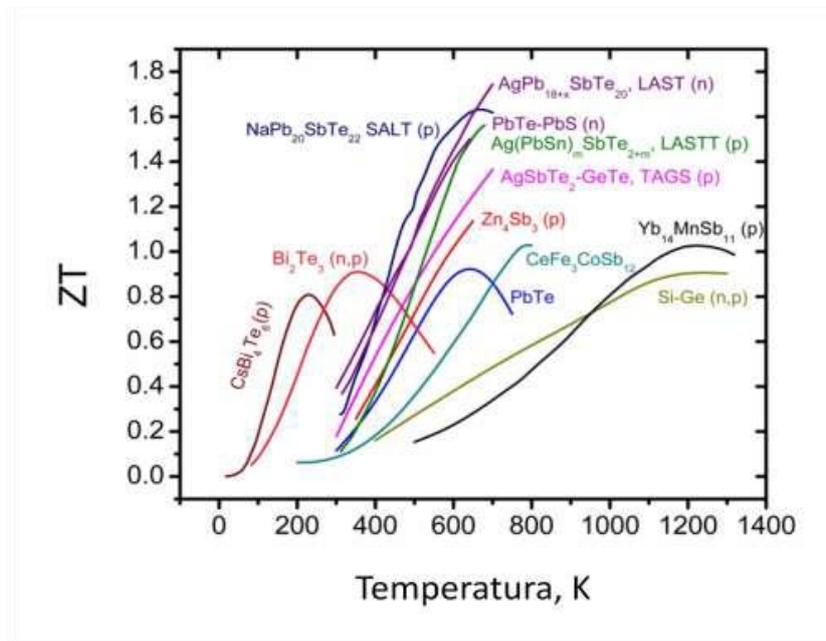


Figura 1 Materiais que apresentam características termoelétricas interessantes e respetiva variação de ZT com a temperatura [2]

1.1.5) Relação entre as Condutividades Térmica e Elétrica

A condutividade térmica é dividida em duas parcelas, a condutividade térmica associada à componente eletrónica e a condutividade térmica associada à componente fonónica, sendo expressa pela seguinte fórmula,

$$\kappa = \kappa_e + \kappa_{ph} \quad (1.4)$$

onde κ_e representa a condutividade térmica associada à componente eletrónica e κ_{ph} , a condutividade térmica associada à componente fonónica. É nosso objetivo maximizar a condutividade térmica associada à componente fonónica.

A condutividade térmica associada à componente eletrónica e a condutividade elétrica relacionam-se através da lei de Wiedemann-Franz, dada pela seguinte fórmula,

$$\kappa_e = L\sigma T \quad (1.5)$$

onde L representa a constante de Lorentz, σ , a condutividade elétrica e T, a temperatura.

As nanoestruturas em termoelétricos “*bulk*” permitem a dispersão eficaz de fonões, mas os que têm grande livre percurso médio não sofrem dispersão. Considerando todas as fontes de dispersão em todas as escalas de comprimento, consegue-se uma grande redução da condutividade térmica da rede, aumentando o desempenho termoelétrico.

A abordagem anteriormente explicada é definida de abordagem nanoscópica e é mais vantajosa do que a nanoestruturação endotaxial, que consiste no alinhamento de duas estruturas cristalinas de duas substâncias diferentes, podendo-se depositar um material por cima do outro, garantindo uma continuidade na estrutura cristalina. [9]

É fundamental conhecer o comprimento de onda e o livre percurso médio dos eletrões e fonões, pois a dispersão dos fonões tem origem na fração acumulada da condutividade térmica em relação ao seu livre percurso médio. [10]

Portanto, os bons materiais termoelétricos são os materiais cristalinos, pois conseguem dispersar os fonões sem perturbar significativamente a sua condutividade elétrica. [11]

Um bom exemplo desta relação entre as condutividades térmicas e elétricas é o trabalho de R. Venkatasubramanian e co-autores em 2001. Neste trabalho obteve-se para a *super-lattice* de material tipo p uma figura de mérito de aproximadamente 2,4, o que melhora substancialmente o seu *power factor*. O aprimoramento do *power factor* é alcançado pela supressão dos fonões e eletrões na *super-lattice*. Verifica-se o aprimoramento dos valores de ZT a 300K para ligas de Bi_2Te_3 .

1.1.6) Aplicações

Os materiais termoelétricos têm variadas aplicações, nomeadamente em refrigeradores, aquecedores, sensores de temperatura (termopares) e em recuperadores de energia (centrais termoelétricas, automóveis, fábricas).

Os geradores termoelétricos podem ser usados para conversão de calor residual em energia elétrica em automóveis para aumentar a eficiência destes. Outra aplicação é em geradores termoelétricos de radioisótopos que são usados em sondas espaciais.

Com o aumento da sua eficiência, os materiais termoelétricos podem ser muito úteis, como se pode ver através da figura 2, em refrigeradores em turbinas de geração de energia, em motores de automóveis, onde já são muito usados pela BMW e em pulseiras com monitorização cardíaca.

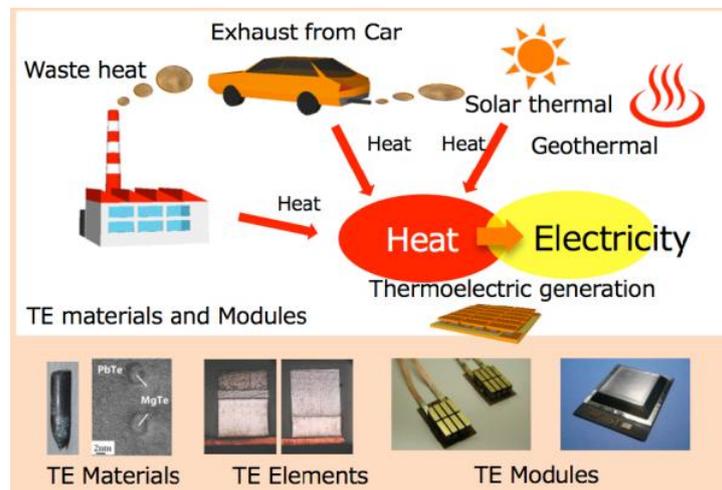


Figura 2 Exemplo de Aplicações Tecnológicas [36]

1.2) Materiais Termoelétricos

Um material é classificado como termoelétrico quando existe conversão de energia térmica em diferenças de potencial e vice-versa. É importante a identificação de materiais termoelétricos, pois assim, ficamos a conhecer os materiais que têm melhores propriedades termoelétricas e os que devem ser usados para as diferentes aplicações. Alguns materiais classificados como skutterudites, clathrates, compostos intermetálicos HH, óxidos metálicos e compostos calcogenícos apresentam propriedades termoelétricas.

De seguida, são apresentados alguns desses materiais termoelétricos e respetivas classes, bem como a figura de mérito máxima e a respetiva temperatura de operação.

Tabela 1 - Figuras de Mérito de Materiais Termoelétricos “bulk” desenvolvidos [3]

Classe do Material	Composição Química	Temperatura de Operação	ZT
Skutterudites	$Yb_{0,19}Co_4Sb_{12}$	387°C	≈ 1
	$Ba_{0,3}Ni_{0,05}Co_{3,95}Sb_{12}$	627°C	≈ 1,25
	$Ca_{0,18}Ni_{0,03}Co_{3,97}Sb_{1,24}$	527°C	≈ 1
Clathrates	$Ba_8In_{16}Sn_{30}$	527°C	≈ 1,27
	$Ba_{24}Ga_{15}Ge_{85}$	670°C	≈ 1,25
	$Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$	627°C	≈ 1,35
Compósitos intermetálicos HH	$Zr_{0,5}Hf_{0,5}Ni_{0,8}Pd_{0,2}Sn_{0,99}Sb_{0,01}$	527°C	≈ 0,7
	$Hf_{0,75}Zr_{0,25}NiSn_{0,975}Sb_{0,025}$	752°C	≈ 0,81
Óxidos Metálicos	$BiCa_3Co_4O_9$	727°C	> 1
	$Bi_2Sr_2Co_2O_y$	677°C	≈ 1,15
Compósitos Calcogenéicos	Tl_9BiTe_6	227°C	≈ 1,25
	Tl_2SnTe_5	227°C	≈ 1
	Ag_9TlTe_5	427°C	≈ 1,23
	Bi_2Te_3	Ambiente	≈ 0,85
	Sb_2Te_3	Ambiente	≈ 0,3

À temperatura ambiente, as ligas de materiais termoelétricos mais usadas são as ligas de Bi_2Te_3 , bismuto de telúrio, e de Sb_2Te_3 , antimónio de telúrio, pois são as que apresentam maior valor de ZT a esta temperatura.

Como se pode verificar da tabela 1, existem muitos materiais feitos de metais e ligas à base de cerâmica e soluções sólidas, e alguns deles têm a figura de mérito maior do que 1.

Os materiais como o *Bi*, *Sb* e *Te* têm vindo a ser usados na preparação das diferentes classes de materiais. Estes materiais são caros, tóxicos e instáveis a alta temperatura, e por isso, tem-se vindo a procurar materiais alternativos que possam ser usados como materiais termoelétricos comerciais e amigos do ambiente. Uma boa alternativa são os polímeros, pois são leves, flexíveis, fáceis de sintetizar e são abundantes. [6]

A seguir, apresentam-se as vantagens e desvantagens das principais características dos materiais utilizados em dispositivos termoelétricos, sendo o objetivo melhorar o valor de ZT do dispositivo.

Tabela 2 - Características de materiais utilizados em dispositivos termoelétricos [2]

Caraterística		Metais	Semi-metais	Semicondutores
Condutividade elétrica	Vantagem	Alta	Podem-se adicionar impurezas para melhorar esta caraterística	A dopagem aumenta esta caraterística
	Desvantagem	Varia com a condutividade térmica e a altas temperaturas é baixa, reduzindo a figura de mérito	Cerca de um décimo da verificada nos metais. É necessário fornecer energia para se tornarem condutores	É necessário fornecer energia para se tornarem condutores
Condutividade Térmica	Vantagem			Baixa. Pode ser alterada através da introdução de impurezas
	Desvantagem	Alta e varia com a condutividade elétrica	Podem-se adicionar impurezas para melhorar esta caraterística	
Coefficiente de Seebeck	Vantagem	Baixo	Alto. Podem-se adicionar impurezas para melhorar esta caraterística	Muito alto

1.2.1) Arquitetura dos Geradores Termoelétricos

Os dispositivos de estado sólido que trabalham de acordo com o efeito *Seebeck* são chamados de geradores termoelétricos.

Quando um gradiente de temperatura é estabelecido nos terminais de um material termoelétrico, os seus portadores de carga deslocam-se para o lado frio, criando uma diferença de potencial ao longo do material. Para um material tipo n, cujos portadores de carga são elétrons, a temperatura e os gradientes de potencial têm a mesma direção. Já o oposto acontece nos materiais tipo p, cujos operadores de carga são lacunas, portadores de carga positivos.

Dois materiais termoelétricos de tipos diferentes conectados eletricamente dão origem a um termopar através do efeito Peltier. Já uma série de termopares conectados eletricamente em série e termicamente em paralelo dão origem a um gerador termoelétrico que pode se encontrar em geometria vertical ou planar. É vantajoso ligar os termopares em série quando se pretende ampliar o sinal elétrico gerado por estes.

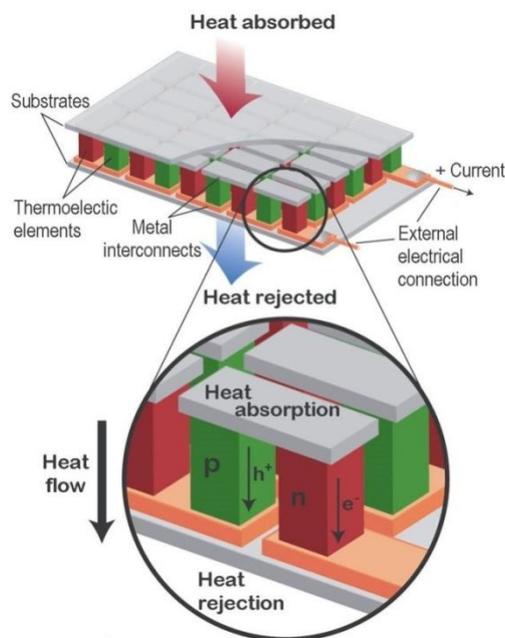


Figura 3 Gerador Termoelétrico [37]

A geometria vertical é a mais comum e a única atualmente comercializada. É comum utilizar-se Bi_2Te_3 e Sb_2Te_3 porque são os materiais que apresentam melhor desempenho termoelétrico à temperatura ambiente. Esta abordagem necessita de um material sólido com volume considerável, para que imponha uma maior distância entre o lado quente e o lado frio, de modo a manter um gradiente de temperatura elevado. Apesar de esta configuração contribuir para a obtenção de melhores resultados,

inviabiliza a flexibilidade e versatilidade do dispositivo, algo que pode ser conseguido com uma configuração planar. [4]

Usando a geometria planar, técnicas de filme espesso/serigrafia podem ser usadas de forma a reduzir as dimensões dos refrigeradores e dos geradores termoelétricos às dimensões de um microdispositivo, usando compostos de telúrio com desempenho semelhante ao dos materiais "bulk".

Na geometria planar, o gradiente de temperatura é estabelecido paralelamente ao substrato, como se pode observar na figura 4, pelo que existe uma maior dissipação de calor pelo mesmo, reduzindo o gradiente máximo que se consegue alcançar. [4]

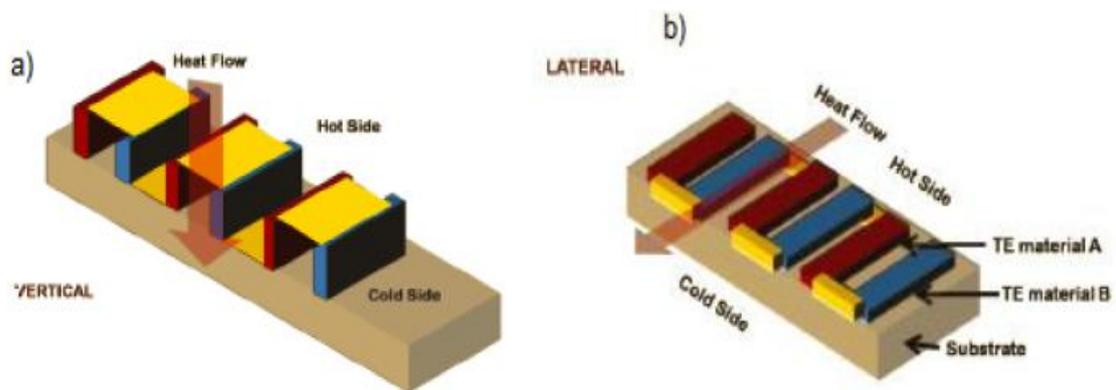


Figura 4 Geometrias Vertical e planar [4]

A serigrafia é um método de processamento inovador e de baixo custo.

1.3) Formulação de Tintas

As tintas são impressas em substratos flexíveis e formuladas a temperaturas relativamente baixas, de modo a que a sua parte orgânica não se degrade. Devem-se estruturar as suas propriedades reológicas, pois muitas vezes há a necessidade de imprimir circuitos extremamente pequenos com bom controlo dimensional. [7]

Um sistema de tintas é composto por aditivos, como os dispersantes, agentes de *wetting*, agentes *defoaming* e agentes reológicos. [13]

A formulação de tintas é um processo longo que requer a otimização das quantidades de cada um dos agentes na tinta. Os elementos essenciais são o solvente e o polímero. Para funcionalização da tinta acrescenta-se um elemento funcional que tem a função pretendida. Os outros agentes vêm por acréscimo para melhorar a impressão e a reologia da tinta.

É necessário utilizar um ligante, de modo a manter as partículas juntas, uma vez que a tinta é impressa e começa a evaporar.

Os *wetting* agentes ajudam a espalhar o material num substrato e melhoram a qualidade final da impressão. A principal função de um dispersante é envolver a partícula primária com uma barreira, de forma a que fique em suspensão na tinta e esteja presente de forma homogénea. [13]

Os agentes de *defoaming* são aditivos químicos que reduzem e dificultam a formação de espuma em líquidos/pastas. Na impressão de tintas deve-se ter em atenção o comportamento reológico da tinta, pois deve ser o adequado para o processo de deposição e substrato escolhidos. [12]

1.3.1) Polímeros

1.3.1.1) PEDOT:PSS

Este polímero é o mais utilizado para elétrodos impressos e outros elementos passivos, devido à sua alta condutividade elétrica, excelente estabilidade, propriedades mecânicas flexíveis e elevada transparência. [16]

Nesta solução aquosa, as moléculas PEDOT são ligadas às cadeias PSS por interações iónicas.

Verifica-se também que há um aumento no fator de energia termoelétrica no polímero quando estão presentes condições extremamente elevadas de humidade. Este aumento deve-se principalmente a um aumento no coeficiente de *Seebeck*. Um dos maiores problemas do PEDOT depende-se com a sua capacidade de absorver o vapor de água que modifica severamente as propriedades termoelétricas. Neste caso é necessário encontrar novas alternativas. [18]



Figura 5 Polímero PEDOT:PSS

1.3.1.2) Étil Celulose

Este polímero é frequentemente usado como ligante em tintas de impressão à base de solvente. Não é solúvel em água, no entanto, um processo de eterificação produz éteres de celulose e seus derivados, que já são solúveis em água. Alguns exemplos desses derivados, que têm vindo a ser investigados, são a metilcelulose e a hidroxietilcelulose. Os éteres de celulose introduzem o comportamento de desgaste de cisalhamento no líquido de revestimento. [13]

Na maior parte das vezes opta-se pela étil celulose ao invés de se optar por outros polímeros, pois a étil celulose é um polímero sintético, não biodegradável e está disponível numa extensa variedade de composições com fácil ajuste das suas propriedades, ao contrário de outros polímeros, como os polímeros naturais, que normalmente são biodegradáveis e são de difícil purificação. [39]

1.3.2) Polímeros com Partículas Termoelétricas - Vantagens

Os polímeros com partículas termoelétricas têm atraído muita atenção recentemente devido aos seus processos de fabricação e aos baixos custos dos materiais. As suas propriedades físicas e químicas podem ser ajustadas às propriedades desejadas através de simples modificações moleculares, o que permite uma ampla gama de flexibilidade nas propriedades do polímero. Os polímeros também têm uma baixa condutividade térmica, o que é desejável para aplicações termoelétricas. [15]

Por outro lado, os polímeros têm tido grande utilidade, devido à sua forte abundância.

1.3.3) Estado da Arte

Foi feito um levantamento de alguns trabalhos na literatura para compreender o atual estado da arte relativo a impressão de tintas termoelétricas, trabalhos esses que foram desenvolvidos usando os métodos de *screen-printing*, *dispenser-printing* e *spin-coating*.

Nos trabalhos que serão de seguida abordados usaram-se como materiais termoelétricos Bi_2Te_3 , $Bi_{1,8}Te_{3,2}$, Sb_2Te_3 , pós de $ZnSb$, partículas de Cu , Ni , Bi e antimónio.

No trabalho de S. J. Kim e seus co-autores em 2014, ref.[20], foi usado o método de *screen-printing* e foi feito um tratamento térmico a altas temperaturas, mais concretamente de 500°C do filme fino de Sb_2Te_3 para que o filme fique mais denso e cristalize. Foi usada um ligante polimérico e o solvente α -Terpineol. A quantidade de

antimónio e telúrio foi de 75wt%, o de ligante, 0,2wt% e a de solvente, 22,4wt%. A pasta foi misturada num rácio molar de 2:3. Obteve-se uma condutividade elétrica no intervalo $7,9-12 \times 10^4 \text{ S/m}$, uma condutividade térmica no intervalo $0,9-1,1 \text{ W/mK}$ e um valor de ZT à temperatura ambiente de 0,32. Este trabalho teve como resultado final uma amostra única. No trabalho que iremos realizar vai-se querer evitar o tratamento térmico a altas temperaturas, pois degrada o composto orgânico que se quer usar para aglomerar as partículas de Bi_2Te_3 . Já Z. Cao e a sua equipa em 2013, ref.[21], usaram o método de *screen-printing* e como polímero, o poliéster. O coeficiente de Seebeck do Ni foi de $-19,5 \mu\text{V/K}$ e o do Cu de $1,83 \mu\text{V/K}$. Obteve-se para o Ni um *power factor* de $0,035-0,06 \text{ mW/cmK}^2$ e para o Bi um *power factor* no intervalo $0,004-0,005 \text{ mW/cmK}^2$. Foi ainda feito um tratamento térmico de *annealing* a 125°C e obteve-se como resultado final um gerador termoelétrico flexível, como se observa na figura 6.

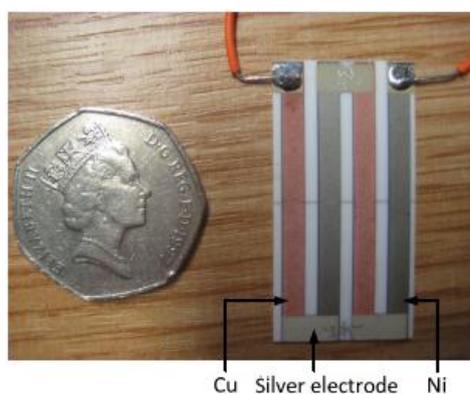


Figura 6 Dispositivo termoelétrico do trabalho [21]

Verifica-se que se obtêm bons valores de *power factor*, mas estes materiais não são utilizados em aplicações termoelétricas, pois são metais e a sua condutividade térmica também deverá ser muito elevada, diminuindo a eficiência termoelétrica. No mesmo ano, M. J. Tudor e seus co-autores, ref.[22], usaram o método de *screen-printing* e também usaram como polímero, o poliéster. Os coeficientes de Seebeck para o 1º dia para o Bi_2Te_3 e para o Sb_2Te_3 variaram de -134 a $-139 \mu\text{V/K}$ e de 128 a $134 \mu\text{V/K}$, respetivamente, e passados 100 dias variaram de -132 a $-129 \mu\text{V/K}$ e de 132 a $137 \mu\text{V/K}$, respetivamente. Em 50 dias, a resistividade elétrica dos filmes finos de Bi_2Te_3 aumentou 47%, quando comparado com o valor original. Já a do Sb_2Te_3 aumentou apenas 7,8%. Foi ainda feito um tratamento térmico de *annealing* a 250°C e obteve-se como resultado final um gerador termoelétrico planar e flexível, como se pode visualizar na figura 7.

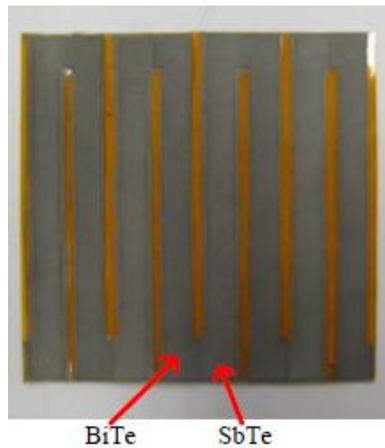


Figura 7 Dispositivo termoelétrico do trabalho [22]

Já em 2014, E. Koukharenko e restante equipa, ref.[23], usaram o método de *screen-printing* e como polímero, o composto PZT. A pasta foi misturada usando a técnica de *ball-milling*. Foi feito um tratamento térmico de *annealing* a 125°C e obteve-se um coeficiente de *Seebeck* do gerador termoelétrico flexível planar de $Bi_{1,8}Te_{3,2}/Sb_2Te_3$ de aproximadamente 248 μ V/K. Pode-se observar o gerador termoelétrico flexível planar na figura 8.

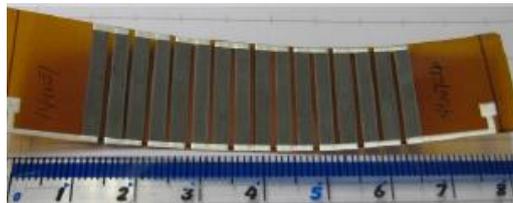


Figura 8 Dispositivo termoelétrico do trabalho [23]

Este trabalho diferencia-se dos restantes, pois neste trabalho é usado um processo de pressão isostática baixa. Este processo faz decrescer a resistividade elétrica dos filmes finos através da densificação dos materiais. Já S. J. Kim e seus co-autores, ref.[24], em 2014 usaram o método de *screen-printing* e como polímero, o PDMS. Fizeram ainda um tratamento térmico de *annealing* a 500°C. Obtiveram, para o Bi_2Te_3 , um coeficiente de *Seebeck* de 141 μ V/K e uma condutividade elétrica de $0,67 \times 10^5$ S/m e para o Sb_2Te_3 , um coeficiente de *Seebeck* de 98 μ V/K e uma condutividade elétrica de $1,5 \times 10^5$ S/m. Como resultado final, foi obtido um gerador termoelétrico flexível, que pode ter aplicações úteis em relógios inteligentes e em sistemas de sensores médicos, como se comprova na figura 9.



Figura 9 Dispositivo termoelétrico do trabalho [24]

Já K. Kato e a sua equipa, ref.[25], usaram o método de *screen-printing* e como polímero, o PEDOT:PSS. As partículas foram moídas usando *ball-milling* durante 30 minutos a 0,15, 0,30 e 0,95MPa sob uma atmosfera de nitrogénio. Foi feito um tratamento térmico de *annealing* a 150°C e obteve-se para o $Bi_{0,4}Te_3Sb_{1,6}$, com diâmetros de 0,66 e 2,8µm, condutividades térmicas de 0,24W/mK e 0,36W/mK, respetivamente, e valores de ZT de 0,09 e 0,20, respetivamente. Como resultado final, foi obtida uma amostra única de um filme fino termoelétrico flexível. Em 2011, H. B. Lee e a sua equipa, ref.[26], usaram o método de *screen-printing* e para *annealing* numa câmara de processamento térmico rápido, obtiveram um *power factor* máximo de 0,285mW/mK², a 500°C e para *annealing* num forno tubular, obtiveram um *power factor* máximo de 1,06mW/mK², a 580°C. A pasta de $ZnSb$ foi preparada misturando o pó de $ZnSb$ na proporção 50:50, em percentagem atómica, com veículo orgânico e dispersante. Foi obtido como resultado final, um gerador termoelétrico flexível, de baixo custo, amigo do ambiente, que tem como função a geração de potência. Já H. Hagino e seus co-autores, em 2013, ref.[27], usaram o método de *spin-coating* e como polímero, o PEDOT:PSS. As partículas foram moídas usando *ball-milling* durante 30 minutos para pressões de 0,15, 0,30 e 0,95MPa, sob uma atmosfera de N_2 . Foi ainda feito um tratamento térmico de *annealing* a 150°C e os *power factors* dos filmes finos foram maiores do que com PEDOT:PSS como resultado de melhores condutividades elétricas e com uma concentração de partículas de 95wt%, obteve-se o maior valor de ZT , de aproximadamente 0,2. Foi obtida uma amostra única de filme termoelétrico flexível. Já em 2016, R. N. Torah e a sua equipa, ref.[28], usaram o método de *screen-printing* e fizeram um tratamento térmico de *annealing* a 250°C. Obtiveram para o $Bi_{1,8}Te_{3,2}$, uma resistividade elétrica de $1,28 \times 10^{-2} \Omega cm$ e um *power factor* máximo de $2,15 \mu W K^{-2} cm^{-1}$, e para o Sb_2Te_3 , obtiveram uma resistividade elétrica de $2,37 \times 10^{-2} \Omega cm$ e um *power factor* máximo de $1,41 \mu W K^{-2} cm^{-1}$. O coeficiente de Seebeck do par termoelétrico foi de 195,9µV/K. Foi obtido um gerador termoelétrico planar para aplicações de colheita de energia à temperatura ambiente num substrato flexível. No ano de 2011, D. Madan e seus co-autores, ref.[29], usaram o método de *dispenser-printing* e fizeram um tratamento térmico de *annealing* a 150°C. As partículas foram

colocadas no *ball-milling* a uma velocidade de 180rpm durante 30 minutos, sendo a preparação e extração dos materiais realizada sob uma atmosfera de argon para prevenir a oxidação dos materiais. Obteve-se para o Bi_2Te_3 um valor de ZT de 0,16, e para o Sb_2Te_3 , um valor de ZT de 0,41. Obteve-se como resultado final, um gerador termoelétrico para uso low-cost com alto rácio em microescala. Em 2011, A. Chen e a sua equipa, ref.[30], usaram o método de *dispenser-printing* e fizeram um tratamento térmico de *annealing* à temperatura de 250°C. As partículas foram colocadas no *ball-milling*, a altas energias, com velocidades de rotação de 210-280rpm para 30-180min. A esta temperatura obteve-se para o Sb_2Te_3 um coeficiente de *Seebeck* de $160\mu V/K^{-1}$ e para o Bi_2Te_3 , obteve-se um coeficiente de *Seebeck* de $-157\mu V/K^{-1}$. À temperatura ambiente, o Sb_2Te_3 tem uma condutividade térmica de $0,24Wm^{-1}K^{-1}$ e um valor de ZT de 0,19. À mesma temperatura, o Bi_2Te_3 tem a mesma condutividade térmica e um valor de ZT de 0,18. Foi obtido um gerador termoelétrico planar de baixo custo para várias aplicações de baixa potência de energia limpa. Já H. J. Yang e seus co-autores, em 2011, ref.[31], usaram o método de *screen-printing*. No forno de *annealing*, o solvente foi removido a 300°C durante 20 minutos. O filme impresso de $ZnSb$ tem um *power factor* no intervalo de 10^{-3} - $10^{-4}W/mK^2$. A potência por unidade de área do output para uma diferença de temperatura de 50K foi de $0,17mW/cm^2$. O coeficiente de *Seebeck* do filme de $CoSb_3$ com *annealing* a 500°C foi de $-49\mu V/K$ para uma temperatura operacional de 500K e a sua resistividade elétrica é de $4,75 \times 10^{-3}\Omega cm$. Como resultado final, obteve-se um gerador termoelétrico de baixo custo para aplicações de energia limpa. Em 2010, C. Navone e a sua equipa, ref.[32], usaram o método de *screen-printing* e os pós sofreram um processo de *milling* durante 15 horas na proporção de 30:1. A formulação da pasta consiste em 76% em massa dos pós termoelétricos. Os filmes foram depositados em Al_2O_3 através de um processo de tratamento térmico de *annealing* a 250°C, em *Ar* durante 10 horas. A condutividade térmica do material tipo n foi de 3150 S/m e do material tipo p foi de 780 S/m. Os coeficientes de *Seebeck* dos filmes de $(Bi, Sb)_2$ e $(Te, Se)_3$ variam de $90\mu V/K$ a $160\mu V/K$. O *power factor* dos filmes condutores foi de $0,06\mu WK^{-2}cm^{-1}$. Foi obtido um gerador termoelétrico. Já E. Jewell e seus co-autores, em 2016, ref.[34], usaram o método de *screen-printing*, grafite de carbono, como polímero, a nitrocelulose e como solvente, Terpeneol. Este trabalho foi realizado, de modo a obter uma relação entre o solvente do material utilizado, a condutividade do filme impresso e a consistência de todo o processo. Verificou-se que é possível reduzir o ponto de ebulição do solvente, aumentando significativamente a produtividade do processo, mantendo a sua consistência. Não é apresentada nenhuma análise quantitativa em concreto. Antes pelo contrário, neste trabalho optou-se por se fazer uma análise qualitativa. Como

resultado final, obteve-se uma amostra única. No ano de 2014, J. H. We e a sua equipa, ref.[35], usaram o método de *screen-printing* e como polímero, o PEDOT:PSS. A pasta é composta por 75%, em peso, de pós metálicos e 22,4% de solvente. Foi feito um tratamento térmico de *annealing* num forno tubular a 450°C. As resistências das amostras de Bi_2Te_3 com e sem PEDOT:PSS são 9,1 Ω e 9,2 Ω , respetivamente, e das amostras de Sb_2Te_3 são de 2 Ω , com e sem PEDOT:PSS. O coeficiente de *Seebeck* do módulo termoelétrico, com um rácio entre a área de portadores de carga tipo n e tipo p de 3, foi de 240,5 \pm 2,2 μ V/K, sendo que este valor de coeficiente de *Seebeck* foi o maior de entre todos os trabalhos em que se usaram o método de *screen-printing*. Foi obtido um gerador termoelétrico flexível.

1.3.4) Proposta

O objetivo final desta tese de mestrado consiste em desenvolver um compósito termoelétrico para uso a temperaturas próximas da ambiente, de baixo custo, flexível, fino e de elevada eficiência. Serão utilizados métodos de *screen-printing* e otimizadas as propriedades termoelétricas e mecânicas de novos polímeros e compósitos termoelétricos de bismuto de telúrio, Bi_2Te_3 .

Para se obter este resultado final com sucesso, será feita a otimização da produção de partículas termoelétricas, a pesquisa e seleção de matrizes poliméricas para formulação de pastas, a impressão de dispositivos termoelétricos usando as pastas formuladas e a otimização de tempos e temperaturas de cura para as diferentes pastas. O Bi_2Te_3 será utilizado devido às suas propriedades termoelétricas superiores.

Muito perto da temperatura ambiente, a 300K, o Bi_2Te_3 , possui um coeficiente de *Seebeck* perto de -220μ VK $^{-1}$, uma condutividade elétrica de $10^5\Omega^{-1}m^{-1}$ e uma condutividade térmica de $1,5Wm^{-1}K^{-1}$, o que resulta numa figura de mérito com um valor próximo de 1. Os resultados acima mencionados, a sua alta resistência a choques térmicos e elétricos e uma diversidade de métodos de produção economicamente viáveis, tornam o Bi_2Te_3 um material muito utilizado em aplicações termoelétricas e, por isso, irá ser utilizado nesta tese de mestrado.

Para caracterizar física e mecanicamente o protótipo final, será feito um planeamento de ensaios de caracterização, a construção dos setups experimentais e ensaios de caracterização mecânica, elétrica e térmica.

O resultado final proposto a apresentar será realizado nas infraestruturas do IFIMUP e do CeNTI, capazes de fabricar e caracterizar materiais em ótimas condições, assim como de utilizar técnicas de serigrafia modernas.

2) Metodologia Experimental

2.1) Síntese de Bi_2Te_3

O Bi_2Te_3 é um material termoelétrico tipo n e é o mais eficiente à temperatura ambiente, e por isso, foi usado como um material ativo nas tintas que foram impressas.

Para se obter a desejada estequiometria do Bi_2Te_3 , foi tida em consideração cada massa molar contendo 52,2% de Bi e 47,8% de Te , em peso.

O processo de síntese é realizado através de uma reação do estado sólido, que consiste na mistura do Bi e do Te , com a estequiometria desejada. Essa mistura é realizada num almofariz com a ajuda de um pilão, reduzindo o tamanho dos pós. De seguida é feito o tratamento térmico de *annealing*.

2.2) *Ball-milling*

Este processo é utilizado para a moagem de partículas, através do impacto e do atrito causado por esferas.

São utilizadas esferas que podem ser feitas de diferentes materiais e têm, portanto, diferentes graus de dureza, e processos de *wet* ou *dry-milling*, onde se usa um meio líquido para evitar que as colisões resultem num aumento elevado de temperatura. Num trabalho anterior, realizado pela Inês Figueiredo foram utilizadas diferentes proporções entre a massa das esferas e a do pó, sendo as proporções típicas utilizadas de 10:1, 19:1, 104:1 e 1040:1. A melhor proporção foi a 19:1.

O processo de *ball-milling* possui três mecanismos fundamentais, que são:

- A compressão entre duas superfícies, em que as tensões geradas excedem a força inerente das partículas, causando uma fratura;
- As forças de cisalhamento que conduzem a clivagem de partículas em múltiplos fragmentos;
- A desagregação devido a colisões entre agregados com altas velocidades diferenciais.

O processo de *ball-milling* não influencia a estrutura cristalográfica.

2.3) Stencil-printing

O método de *stencil-printing* consiste em formular pastas usando uma espátula, uma máscara de vinil e PET. Primeiro, a pasta é colocada na espátula e de seguida na máscara de vinil. Depois, a máscara de vinil é colocada sobre o PET, sendo a pasta espalhada de forma uniforme sobre a máscara de vinil. Feito este processo, retira-se a máscara de vinil sobre o PET com muito cuidado, ficando a pasta impressa no PET.

Foi utilizado essencialmente para se obter conclusões rápidas sobre as pastas para posterior processamento por *screen-printing*, pois através deste método não se obtém tanto controlo na qualidade da impressão, no que se refere à espessura dos filmes.

2.4) Screen-printing

O método de *screen-printing* é a tecnologia mais importante no campo da impressão funcional, devido à sua versatilidade, permitindo uma vasta combinação de tintas e substratos.

Existem três itens fundamentais para que este método possa ser utilizado, que são o meio de impressão (pasta), uma tela para definir os padrões necessários e um substrato, onde a impressão é feita.

Este processo de impressão é dividido em três etapas, que são as seguintes:

- Adiciona-se o meio de impressão na tela, que fica manchada na superfície;
- A pasta é espremida na tela e forçada a passar nas suas aberturas para a superfície de baixo;
- Por fim, a tela desloca-se do substrato, resultando no filme depositado com espessura controlada pela abertura da tela.

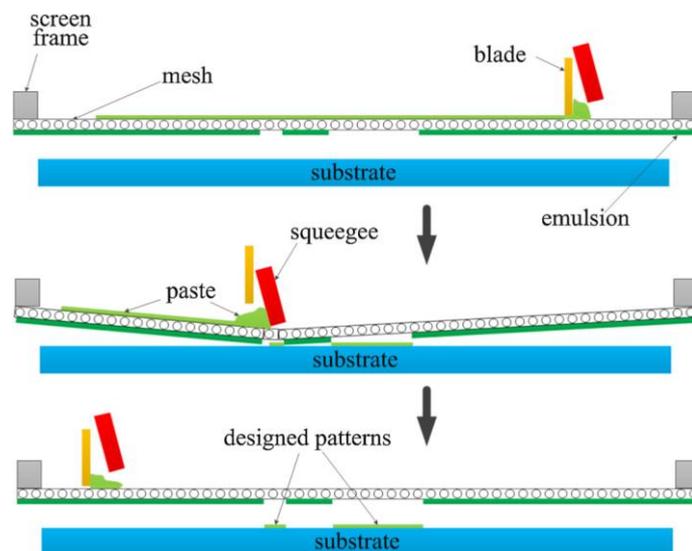


Figura 10 Representação do processo de screen-printing

Após a impressão, é necessário um processo de cura, por temperatura ou radiação, para evaporar o solvente. O tempo de cura e a respetiva temperatura variam consoante a pasta utilizada.

3) Técnicas de Caraterização

É importante fazer uma caraterização dos materiais e das amostras, pois através dessa caraterização pode-se fazer uma análise da estrutura cristalina e da composição química do material, assim como da morfologia externa quer do material quer da amostra. Pode-se também obter correlações quando analisados os dados e o estudo e caraterização de amostras permite inferir sobre qual a abordagem que deve ser seguida.

3.1) Microscopia Eletrónica de Varrimento/Espetroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X

Através da técnica de MEV consegue-se obter imagens topográficas de uma amostra. Esta técnica tem grande resolução e ampliação e costuma ser combinada com a técnica EED, pois assim assegura-se uma boa caraterização química da superfície da amostra.

A técnica de MEV é baseada num feixe elétrico, com alta energia, que realça um pequeno local e que vai percorrer a superfície da amostra. Este feixe é produzido por uma fonte termoiónica e antes de atingir a amostra atravessa um sistema de lentes eletromagnéticas. É fundamental que as amostras tenham boa condutividade elétrica na superfície para evitar a acumulação de carga.

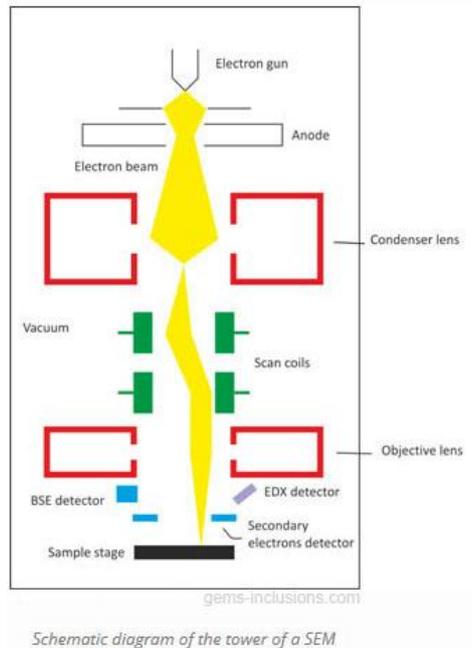


Figura 11 Sistema MEV/EED combinado

No sistema MEV/EED são emitidos raios-X, que são identificados num detetor EDS. O detetor EDS vai medir a abundância relativa de raios-X que são emitidos em relação à sua energia.

3.2) Termogravimetria

A termogravimetria pode ser usada para determinar as temperaturas e taxas de decomposição de polímeros, e medir ao mesmo tempo as quantidades de matéria volátil, aditivos e/ou enchimentos que eles contêm. As medições termogravimétricas podem ser realizadas em modo dinâmico ou em modo isotérmico.

Nesta técnica uma amostra de teste é aquecida a uma taxa constante com um programa de temperatura controlada e a mudança na massa é medida em função da temperatura. Em geral, as reações que fazem com que a massa de uma amostra de teste mude são de decomposição, oxidação e volatilização. A mudança na massa de um material em função da temperatura e a extensão dessa mudança são indicadores da estabilidade térmica do material.

Esta técnica é composta por uma balança térmica, que é construída de modo a que o gás flua em torno da amostra de teste e permita a transferência de calor a uma taxa constante; por um forno, que tem um invólucro de baixa massa térmica para permitir aquecimentos de 22°C a 850°C, a 20°C/min, e resfriamentos rápidos ou lentos; por um

sensor de temperatura, que deve estar localizado o mais próximo possível da amostra de teste; por um programador de temperatura, capaz de fornecer uma taxa linear de varredura sobre uma predeterminada temperatura de alcance; por um dispositivo de gravação, capaz de registar a massa e a temperatura da amostra; por um porta-amostras, de forma e dimensões suficientes para uma massa de pelo menos 5mg e constituído por um material capaz de suportar a temperatura máxima a ser usada; por uma purga de ar, que é mantida a uma temperatura de 30°C durante 15 min; por um medidor de vazão, capaz de medir taxas de fluxo de gás de 50ml/min a 150ml/min e por uma balança, capaz de medir a massa inicial da amostra com uma precisão de 0,01mg.



Figura 12 Sistema de termogravimetria do CeNTI

As amostras de teste podem ser líquidas ou sólidas. As amostras sólidas podem estar em forma de pós, pastilhas, grânulos ou pedaços cortados. Para produtos acabados, a amostra de teste deve ser cortada, de forma a ter um tamanho apropriado para o porta-amostras e a sua massa deve ser superior a 10mg.

Com esta técnica também devemos fazer a calibração da balança térmica. Para isso, não se pode usar qualquer fluxo de gás através da balança termométrica, fazendo a calibração da balança térmica usando pesos calibrados na faixa de 10mg a 100mg e fazendo a respetiva tara. De seguida, devemos colocar o peso de calibração da balança térmica e medir a correspondente mudança em massa. Se necessário, a

balança termométrica pode ser ajustada, para que a massa medida seja igual à massa de calibração.

Também devemos fazer a calibração da temperatura. Para isso, devemos posicionar o sensor de temperatura, geralmente um termopar, para fornecer a leitura de forma mais precisa do corpo de prova da temperatura. Esta posição pode ser diferente para cada instrumento. A calibração da temperatura deve ser realizada usando a mesma temperatura, taxa de fluxo de gás e taxa de aquecimento que será usada na determinação real.

A varredura da temperatura é feita pesando a amostra de teste, ajustando o ponto zero da balança térmica e colocando o suporte de amostras que contém a amostra de teste na balança térmica.

3.3) Difração de Raios-X

A difração de raios-X é uma técnica usada para estudar a estrutura de superfície de uma grande gama de materiais. Esta técnica fornece, principalmente, a identificação de fase de sólidos policristalinos, análise da estrutura cristalina e composição química do material, mas também pode dar informação sobre a distribuição média de tamanho de grão, espaçamento atômico e eventuais defeitos. Esta técnica é baseada na interferência construtiva de raios-X monocromáticos e uma amostra cristalina, respeitando a seguinte equação,

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_B \quad (3.1)$$

que é conhecida por Lei de Bragg e relaciona o comprimento de onda da radiação eletromagnética, λ , o ângulo de difração, θ_B e a distância entre dois átomos de planos adjacentes, d , com índices de Miller, hkl .

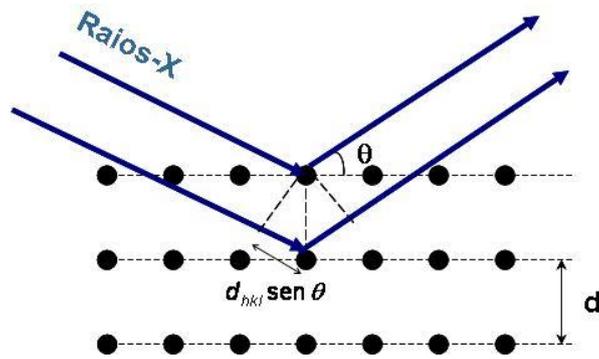


Figura 13 Esquema do princípio de funcionamento da difração de raios-X

Os raios-X são gerados num tubo catódico, filtrados para produzir radiação monocromática e colimados para concentrar o feixe e direcioná-lo para a amostra.

3.4) Resistividade Elétrica

A resistividade elétrica das amostras preparadas foi medida recorrendo ao método de 4 pontas da FCUP, onde se passa uma corrente elétrica através dos contactos externos e mede-se a tensão elétrica que cai através dos contactos internos, determinando a resistência da amostra através da lei de Ohm, $V=RI$.

Quando os quatro contactos igualmente espaçados tocam a amostra em estudo no seu centro, pode-se calcular a sua resistividade através da seguinte fórmula:

$$\rho = \frac{V A}{I s} \tag{3.2}$$

onde I é a corrente elétrica aplicada, V é a queda de tensão medida ao longo da distância s entre os contactos internos e A representa a área da secção transversal, medida através da seguinte fórmula:

$$A = l \times e \tag{3.3}$$

onde l é a largura da amostra, dado pelo lado com maior dimensão, uma vez que a amostra é retangular e e é a sua espessura.



Figura 14 Setup usado na determinação da resistividade elétrica

3.5) Coeficiente de Seebeck

Tem-se como objetivo maximizar o *power factor* do dispositivo termoelétrico final que é proposto a apresentar. Para isso, o coeficiente de Seebeck tem um papel fundamental, pois para que o *power factor* seja maximizado, o coeficiente de Seebeck também o tem de ser.

Como mencionado anteriormente, o coeficiente de Seebeck pode ser determinado através da relação linear entre a diferença de potencial e a diferença de temperatura que está a ser atuada na amostra termoelétrica em estudo. O coeficiente de Seebeck é dado pelo declive dessa relação linear. Para isso, estabelece-se um gradiente de temperatura adequado e estável em toda a amostra e faz-se a correspondente aquisição da queda de potencial.

O setup usado na FCUP é composto por dois suportes de cobre isolados termicamente, sendo que um é conectado a um controlador de temperatura, que controla a temperatura da amostra num dos lados, enquanto que o outro lado da amostra é mantido à temperatura ambiente, tratando-se de um processo automático. O potencial elétrico é medido usando um voltímetro. Para isso, os terminais do voltímetro são pressionados na parte superior da amostra, nos pontos em contacto com os suportes de cobre. Os valores potenciais só são adquiridos após o gradiente de temperatura atingir um nível estável e o processo é repetido várias vezes.

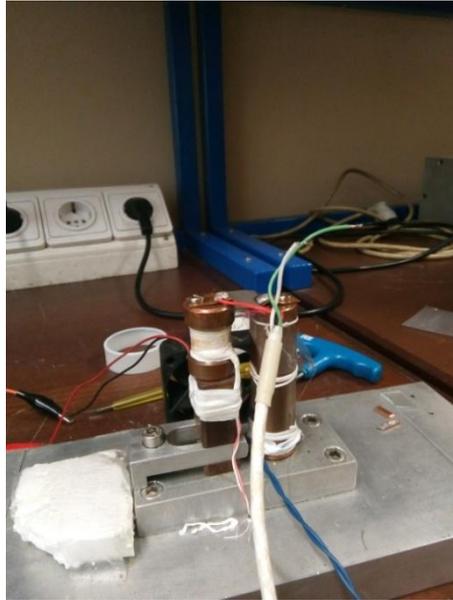


Figura 15 Setup usado na determinação do coeficiente de Seebeck da FCUP

O setup usado no CeNTI é composto por um voltímetro e por um controlador de temperatura. A amostra termoelétrica em estudo é colocada entre quatro placas de cobre em lados opostos e a diferença de potencial é aplicada quando duas placas de cobre tocam a amostra. O controlador de temperatura controla a temperatura da amostra num dos lados, enquanto que o outro lado é mantido à temperatura ambiente e este processo é realizado manualmente. Neste caso, os valores potenciais também só são adquiridos quando se verifica que a diferença de temperatura atinge um nível estável e este processo também é repetido várias vezes.

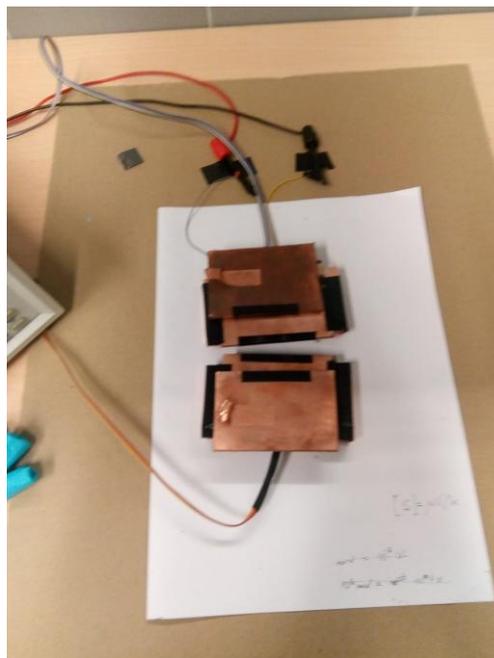


Figura 16 Setup usado na determinação do coeficiente de Seebeck do CeNTI

3.6) Perfilometria

Esta técnica é utilizada para determinar a espessura e o tipo de perfil dos filmes produzidos. Usualmente, nesta técnica, usa-se uma ponta de diamante que é mantida em contacto com a amostra, aplicando uma certa força de contacto e variando a sua altura. O deslocamento é convertido em sinais elétricos através de piezoelétricos, dando origem a um mapeamento da rugosidade da superfície, a defeitos e à sua espessura, ou seja, a perfilometria apresenta-se como uma técnica que pode ser utilizada no desenvolvimento de procedimentos de medição quantitativa para avaliar os fenómenos relevantes que ocorrem em diferentes escalas.

A perfilometria “*stylus*” requer feedback de força e toca fisicamente a superfície, é extremamente sensível, tem alta resolução em Z e a sonda pode ser contaminada pela superfície. Esta técnica pode ser destrutiva para algumas superfícies.

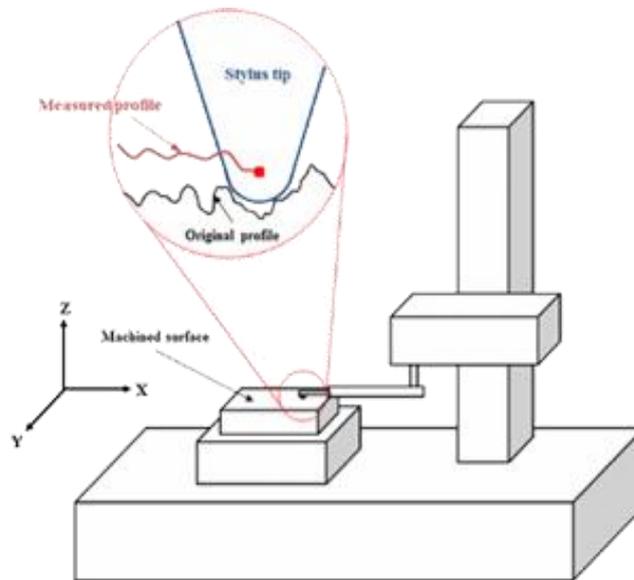


Figura 17 Perfilómetro "Stylus"

4) Resultados Experimentais e Discussão

Neste capítulo, foram formuladas diversas pastas misturando ligantes comerciais e não-comerciais a micropartículas de Bi_2Te_3 e posteriormente foram detalhadamente caracterizadas por vários métodos de medida. As pastas de compósito formuladas têm diferentes proporções em peso, tendo sido os diferentes componentes misturados usando uma espátula e um gobelé. Para que a pasta não começasse em processo de evaporação, o tempo de impressão tinha de ser o mais breve possível.

Inicialmente o primeiro passo consistiu em estudar as propriedades dos ligantes ou também denominado de pastas. Foram usados ligantes comerciais que denominamos de F e Q e não-comerciais denominados por O e T. No caso das pastas comerciais as suas composições e tratamento de cura estão apresentadas na tabela 3. No caso da pasta F, não foi fornecida a identificação do polímero, sabe-se, contudo, que é de base aquosa. As características das pastas não-comerciais encontram-se descritas na tabela 4.

Tabela 3 - Composição e tratamento de cura das pastas comerciais

Pasta	Polímero	Base	Cura
F	-	Aquosa	Ambiente + 50°C
Q	PVC	Solvente	80°C (15min.) + 130°C (10min.)

Tabela 4 - Composição e tratamento de cura das pastas não-comerciais

Pasta	Polímero(g)	Solvente(ml)	lão(g)	Aditivos(g)	Cura
O	Hidroxietilcelulose-0,25	Água-15	LiClO_4 0,219	Glicerol-0,18. É usado glicerol para produzir o eletrólito sólido polimérico.	Ambiente
T	Étil celulose-0,5	Terpineol-12	-	-	70°C (30min.) + 120°C (80min.)

As diferentes pastas a serem testadas foram impressas pelo método de espalhamento recorrendo a uma espátula, utilizando as misturas de Bi_2Te_3 com as pastas comerciais e não-comerciais. Usou-se Bi_2Te_3 que foi produzido usando uma reação do estado sólido. Os resultados obtidos do Bi_2Te_3 encontram-se tabelados na tabela 5.

Tabela 5 - Características termoelétricas do bulk de Bismuto de Telúrio

Seebeck ($\mu\text{V K}^{-1}$)	Resistividade Elétrica ($\Omega \text{ m}$)	Power Factor ($\mu\text{W K}^{-2}\text{m}^{-1}$)
-160	35,8	$7,14 \times 10^{-4}$

Logo nos primeiros testes preliminares demonstraram que os filmes impressos apresentam boa adesão ao substrato de PET, no entanto apresentam baixa flexibilidade, exceto a pasta F que apresenta alguma flexibilidade.

De modo a otimizar as propriedades termoelétricas do dispositivo termoelétrico final, proposto a apresentar, nomeadamente a sua figura de mérito, foram preparadas várias pastas com diferentes relações de proporção mássica entre a quantidade de pasta e de Bi_2Te_3 . Para caracterizar as pastas, foi variada a composição das bases, nomeadamente o solvente utilizado, o polímero e outros aditivos. Foi feito este estudo no sentido de encontrar a base que apresenta maior compatibilidade com o Bi_2Te_3 , bem como melhores propriedades termoelétricas e mecânicas.

4.1) Preparação dos Filmes Impressos

Os filmes que foram impressos são chamados de filmes espessos e possuem uma espessura que varia entre $10\mu\text{m}$ e $100\mu\text{m}$, tipicamente. O seu uso facilita a flexibilidade dos dispositivos termoelétricos.

Os filmes espessos produzidos foram impressos usando o método da espátula, sendo obtidos filmes como mostrados na figura 18 e a sua espessura foi determinada através do sistema de micrometria do IFIMUP.

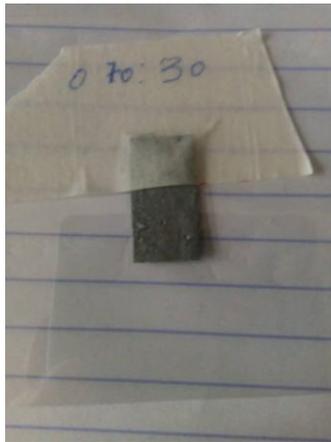


Figura 18 Filme espesso impresso

4.2) Plastificação de Polissacarídeos e Obtenção do Eletrólito

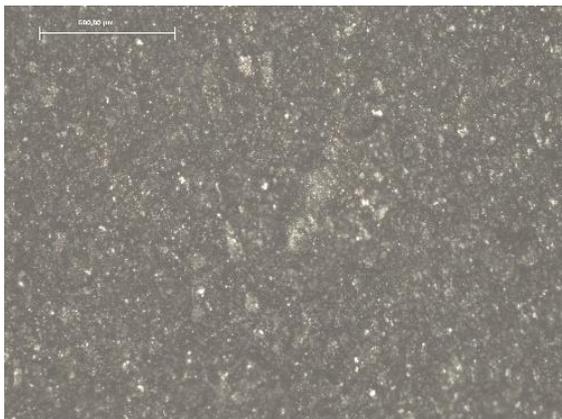
Final

Para obter o eletrólito a partir da hidroxietilcelulose, adiciona-se ao polímero de hidroxietilcelulose, previamente solubilizado, plastificante de glicerol e sal de perclorato de lítio, que vai formar uma solução, evaporando-se de seguida o solvente, produzindo o eletrólito sólido polimérico.

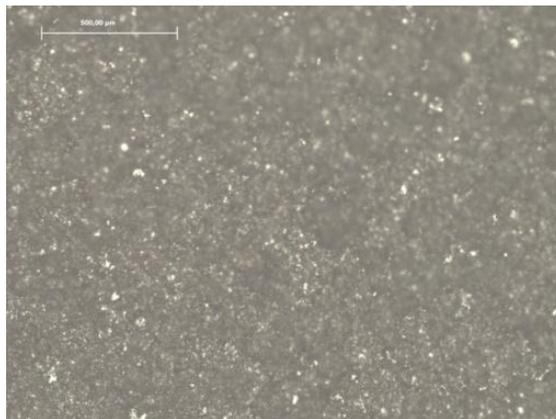
A adição de plastificantes polares capazes de interagir através de ligações de hidrogénio com o polissacarídeo, formando um complexo com o ião de lítio, faz com que a condutividade iónica das pastas aumente, o que é nosso objetivo.

4.3) Microscopia Ótica

Foi visualizado através do microscópio ótico as pastas F, O, Q e T já com Bi_2Te_3 , de modo a verificar se as mesmas continham alguma imperfeição, nomeadamente se tinham algum *crack*. As pastas visualizadas foram: Q70:30, T70:30, T80:20, F80:20 e O70:30. A nomenclatura acabada de usar tem como significado a percentagem de pó e dos restantes elementos usados na pasta, sendo que o primeiro valor refere-se à percentagem de pó. De seguida, apresentarei as imagens visualizadas na figura 19.



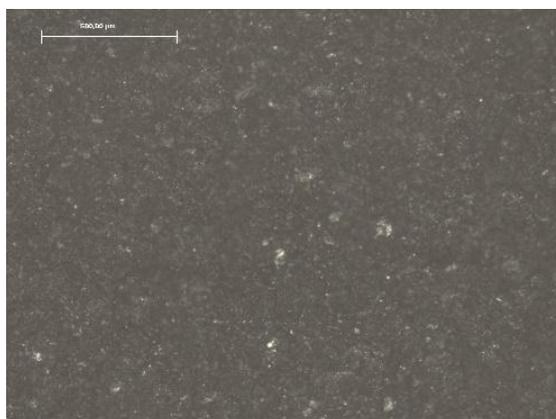
a)



b)



c)



d)



e)

Figura 19 a) Pasta Q70:30 com ampliação 5x , b) Pasta T70:30 com ampliação 5x, c) Pasta T80:20 com ampliação 5x, d) Pasta F80:20 com ampliação 5x e e) Pasta O70:30 com ampliação 5x

Através desta microscopia ótica, não foi possível ter conclusões significativas para identificar as imperfeições nas pastas.

4.4) Análise Morfológica

De forma a estudar as propriedades morfológicas e composição química das amostras foram realizadas medidas de microscopia eletrónica de varrimento (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de Raios-X (EED). Através do MEV e do EED foi analisado o pó de Bi_2Te_3 (Fig. 20a e 20b) e as pastas O80:20 (Fig. 22a e 22b), O65:35 (Fig. 21a e 21b) e Q70:30 (Fig. 23a e 23b). Nas respetivas figuras são apresentadas as imagens MEV e os resultados químicos determinados por EED.

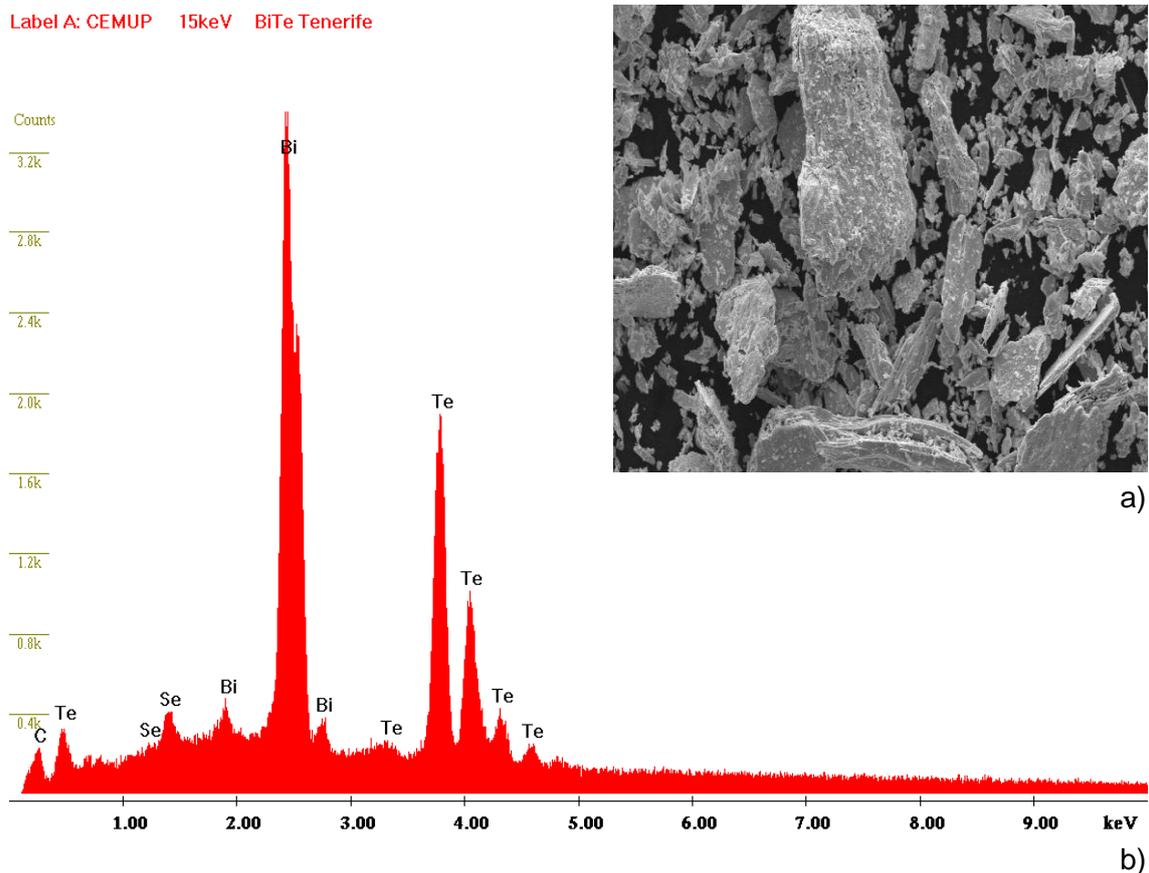


Figura 20 a) MEV do pó com ampliação 1000x e b) EED do pó

Pela figura 20a conclui-se que o pó de Bi_2Te_3 contém partículas de diferentes tamanhos variando de $2\mu m$ a $20\mu m$. Na figura 20b, os resultados de EED demonstram os picos característicos de energia do *Bi* e *Te*. Através da quantificação atômica dos elementos, verificou-se que o *Bi* é de 39,85% e a de *Te* de 60,15%, o que se encontra dentro do esperado pois respeita a proporção de 2:3 do Bi_2Te_3 . Também se verificou a presença de um elemento minoritário de *Se*, que encontra-se inserido no composto inorgânico para melhorar as propriedades termoelétricas do material, aumentando a sua condutividade elétrica e o seu coeficiente de *Seebeck*.

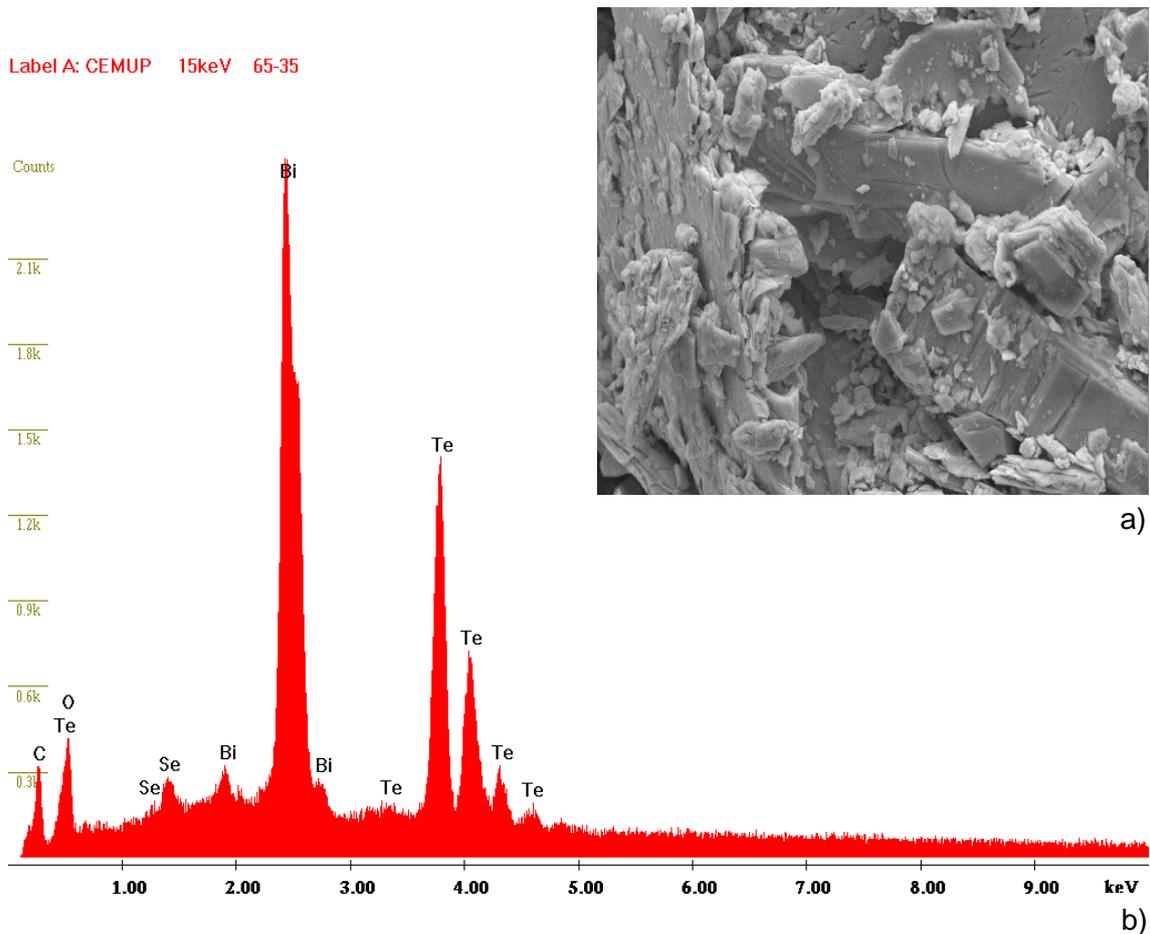


Figura 21 a) MEV da pasta O65:35 com ampliação 1000x e b) EED da pasta O65:35

Na figura 21a encontra-se representada a imagem de MEV para a amostra O65:35. Observa-se que neste caso as partículas são compactas, no entanto demonstrando algumas cavidades resultando posteriormente na presença de poros. Já da figura 21b, verifica-se a existência de *Bi* e de *Te*, sendo o *Te* mais abundante. As percentagens

atômica de *Bi* e de *Te* são respetivamente 26,69% e 39,77% mantendo desta forma a razão de 2:3. Também se observa que esta pasta contém *Se* e *C*. A percentagem atômica de *C* está relacionada com a pasta *O* que contém elementos de Carbono, demonstrando desta forma que existiu uma boa incorporação do polímero com o material inorgânico de Bi_2Te_3 .

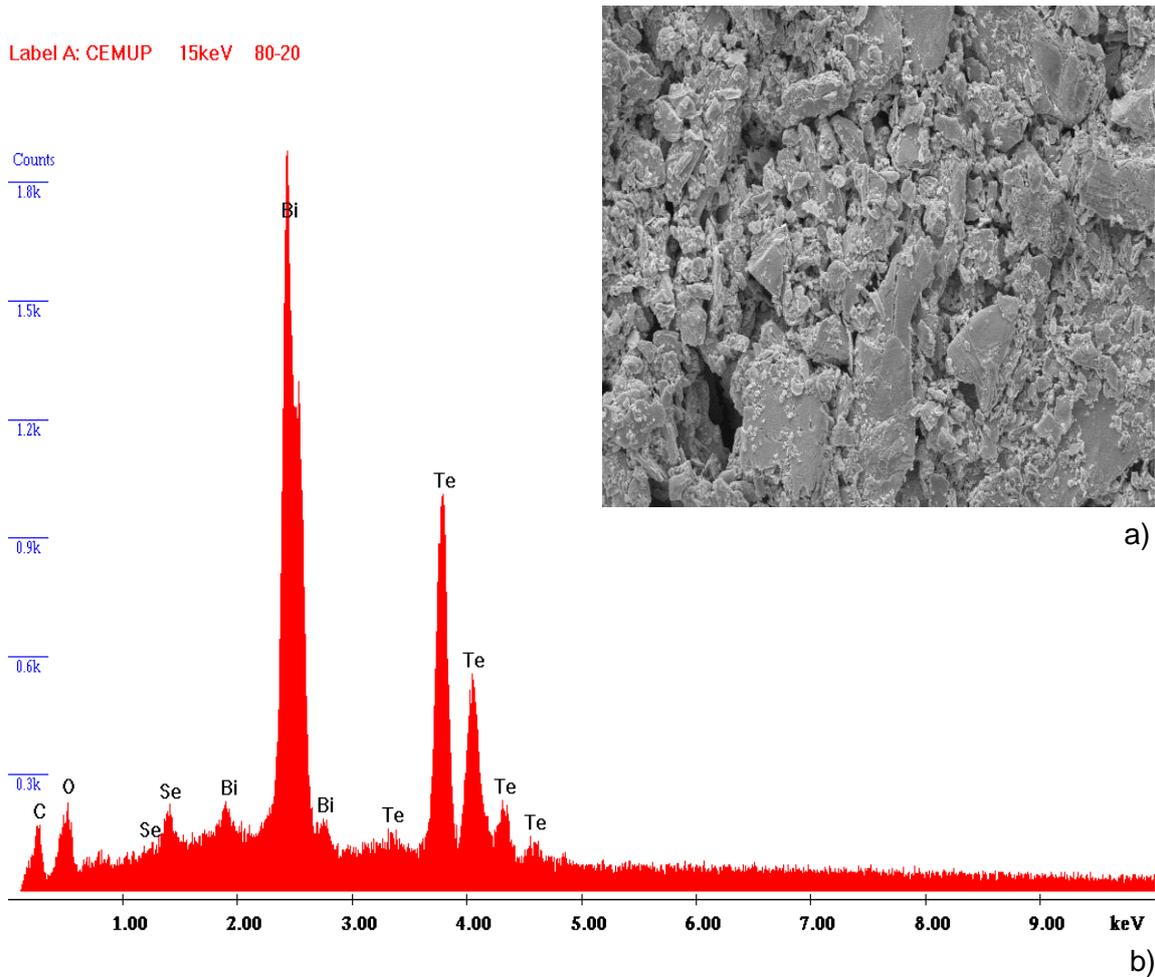


Figura 22 a) MEV da pasta O80:20 com ampliação 1000x e b) EED da pasta O80:20

Pela figura 22a, com o aumento do teor de material inorgânico verificou-se que a pasta O80:20 contém as suas partículas bastante próximas, reduzindo desta forma o nível de porosidade. Pela análise de EED obtêm-se a percentagem atômica 39,79% de *Bi* e 60,21% de *Te*. Verificou-se ainda que a pasta contém *Se* e *C*. No entanto existe uma redução clara de *C*, indicando que para 80% de material inorgânico o teor de pasta ligante é muito residual.

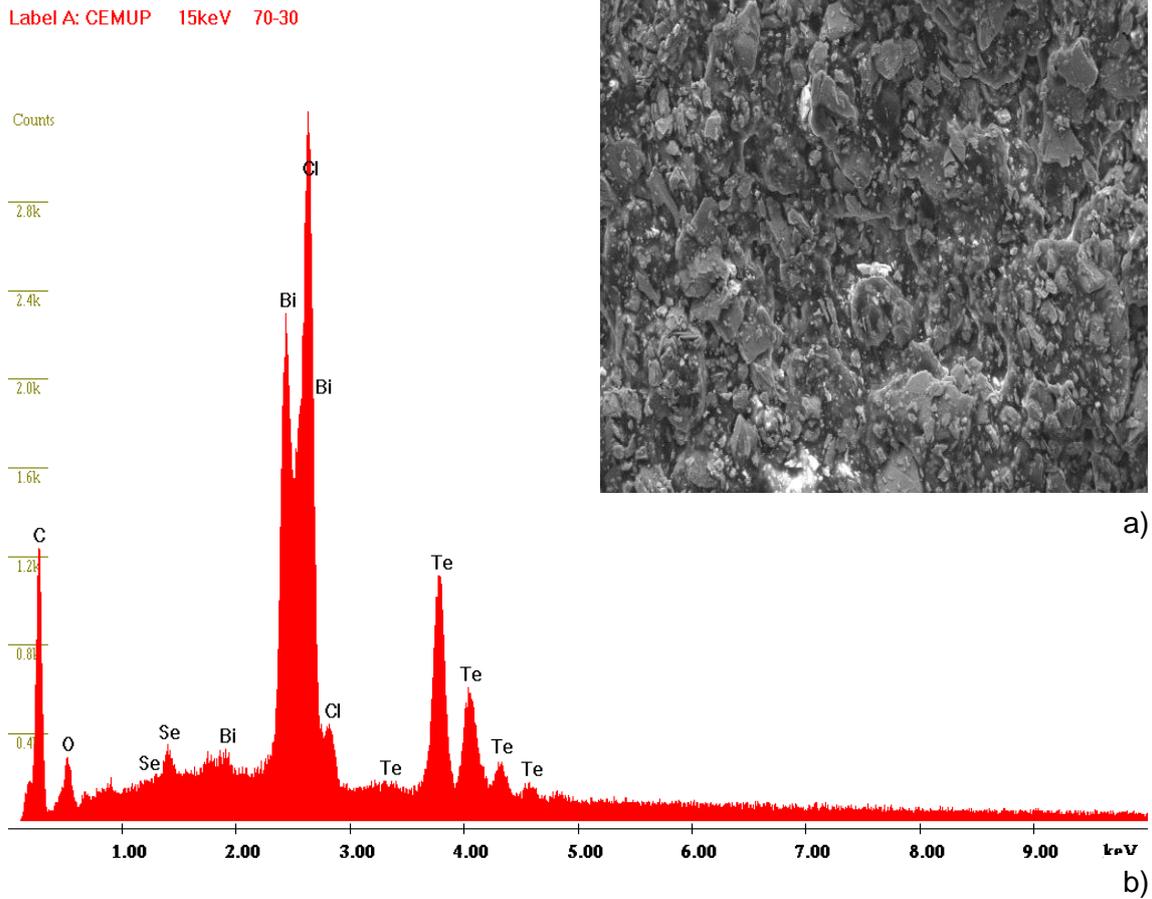


Figura 23 a) MEV da pasta Q70:30 com ampliação 1000x e b) EED da pasta Q70:30

Com a substituição da pasta O pela pasta Q verifica-se que as partículas de Bi_2Te_3 encontram-se mais próximas e compactas devido ao ligante, como se observa na figura 23a. Os filmes contêm *Bi* e *Te*, como já era esperado, mas também *Se*, *C* e *Cl*, como se constata na figura 23b. Este último elemento é o mais abundante nesta pasta, o que se deve ao facto do polímero desta pasta ser o PVC. A percentagem atómica de *Bi* é de 42,35% e a de *Te* é de 57,65%, desviando-se um pouco do valor esperado.

De uma forma geral verificou-se que a mistura do material orgânico com o material inorgânico resultou numa matriz que regula a compactação dos materiais.

4.5) Termogravimetria

Foi ainda realizada a análise termogravimétrica, TGA, das diferentes pastas comerciais (F80:20 e Q70:30) e não-comerciais (O70:30 e T80:20). Este estudo é feito de modo a determinar as temperaturas e taxas de decomposição das diferentes pastas e medir as quantidades de matéria volátil, aditivos e/ou enchimentos que elas contêm. De seguida, serão apresentados os respetivos gráficos da perda de massa e da derivada da perda de massa, em percentagem, em função da temperatura para as diferentes pastas. Será dado ênfase às perdas de massa em cada zona de degradação, das temperaturas no início, no ponto médio e no fim de cada zona de degradação e do resíduo final.

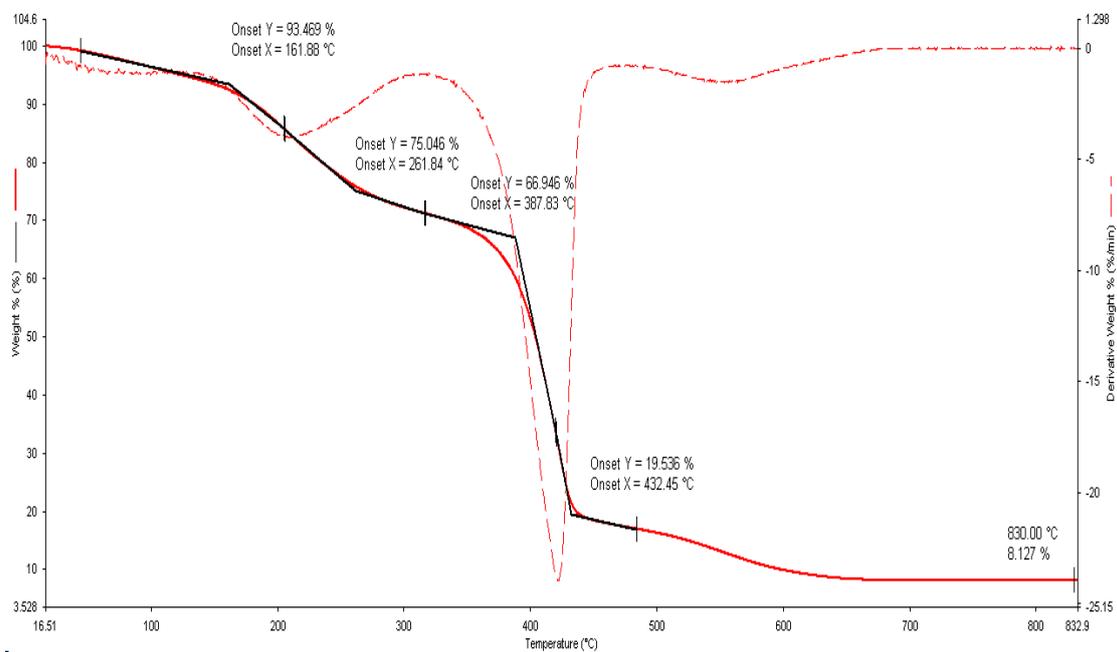


Figura 24 Análise TGA da pasta F80:20

Depois de efetuado este ensaio, verificou-se que como resultado final foi obtido um resíduo branco, que provavelmente tratar-se-á de sílica.

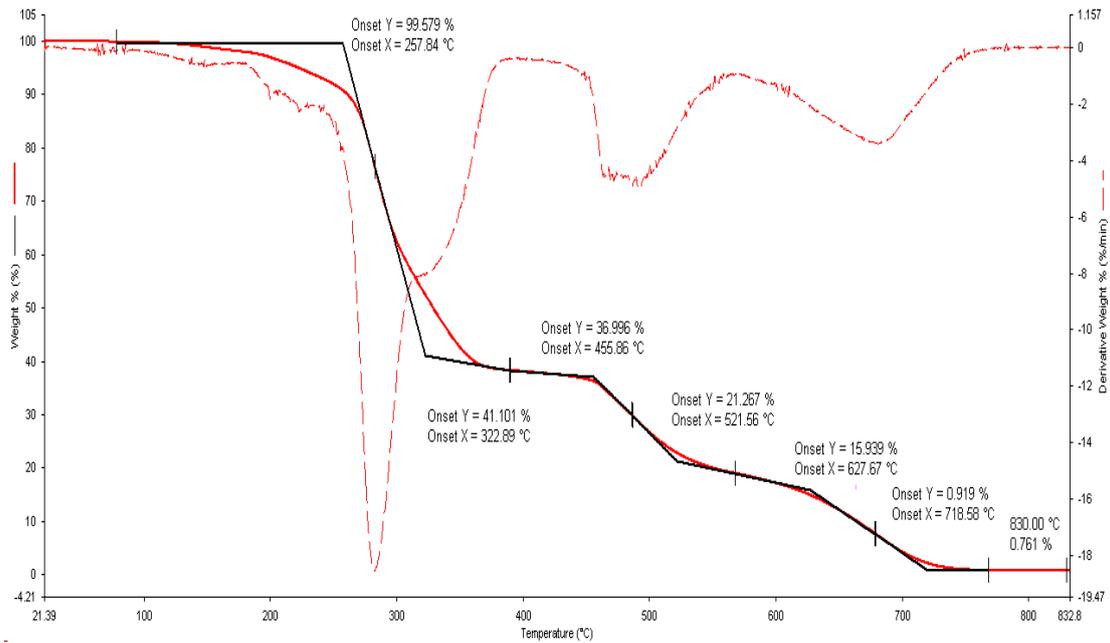


Figura 25 Análise TGA da pasta Q70:30

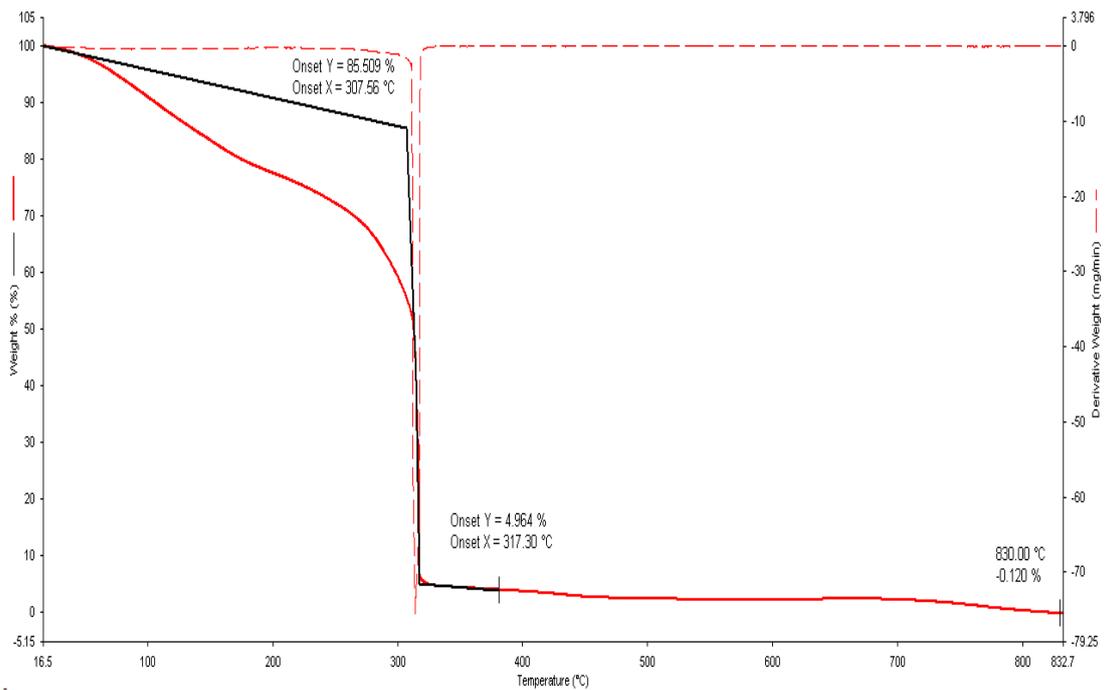


Figura 26 Análise TGA da pasta O70:30

Esta pasta, O70:30 é constituída por hidroxietilcelulose, água, perclorato de lítio e glicerol. O facto de possuir água, faz com que os restantes constituintes se dissolvam com grande facilidade, o que pode justificar o facto de só possuir uma zona de degradação de massa.

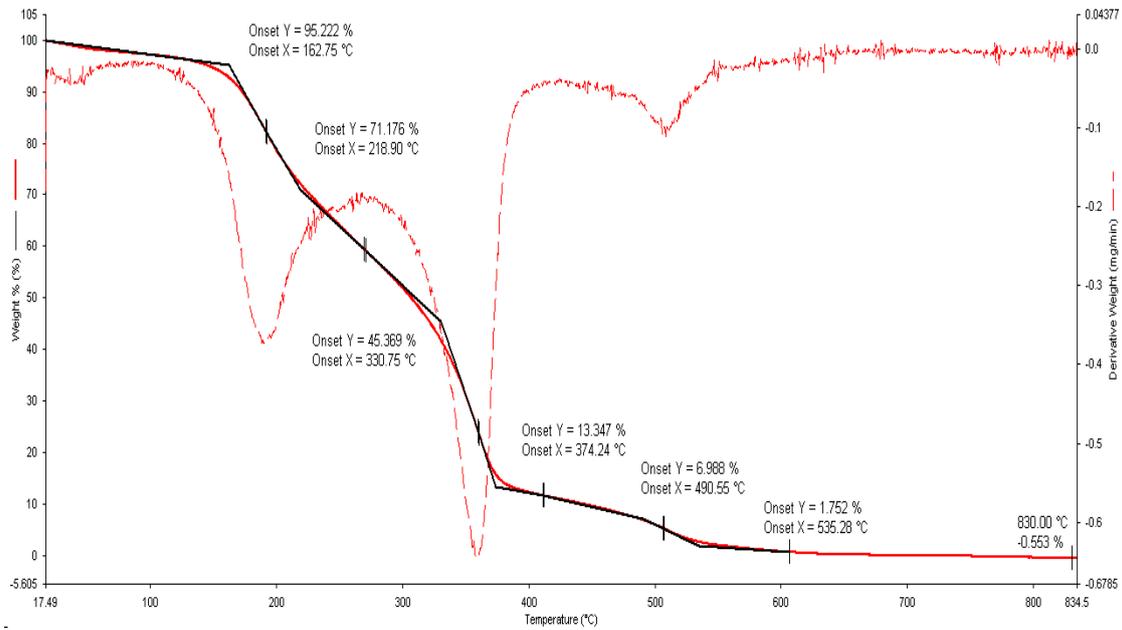


Figura 27 Análise TGA da pasta T80:20

Esta pasta, T80:20 é constituída por étil celulose e por terpineol. O terpineol é um solvente que tem na sua constituição carbono, hidrogénio e oxigénio. De seguida será apresentada uma tabela, onde para cada pasta será dado o valor de ML, que significa a perda de massa da pasta em cada zona de degradação, em percentagem, e o valor de R, que é o resíduo final da pasta em percentagem, ou seja, a quantidade de pasta que restou depois do tratamento TGA ter terminado. A fórmula de cálculo de ML e de R será explicada de seguida.

$$ML = \frac{ms - mi}{ms} \times 100 \quad (4.1)$$

ms: massa, em miligramas, na temperatura final de cada zona de degradação

mi: massa, em miligramas, na temperatura inicial de cada zona de degradação

$$R = \frac{mf}{ms} \times 100 \quad (4.2)$$

mf: massa, em miligramas, na temperatura final da última zona de degradação

ms: massa, em miligramas, antes do aquecimento

Tabela 6 - Perdas de massa em cada zona de degradação e resíduo das diferentes pastas

Pasta	ML1(%)	ML2(%)	ML3(%)	R(%)
F80:20	22,5	57,2	-	8,1

Q70:30	68,4	22,8	7,6	0,76
O70:30	83,2	-	-	-0,12
T80:20	36,9	51,9	5,8	-0,55

Observando as figs.24, 25, 26 e 27, verifica-se que na pasta F80:20 existem duas zonas de degradação de massa e que da primeira para a segunda zona ocorre uma perda de massa de 22.5%, ficando a pasta com resíduo. Na pasta Q70:30 já existem três zonas de degradação de massa, verificando-se uma perda de massa acentuada essencialmente da primeira para a segunda zona (68,4%). No final obtêm-se resíduo. No que diz respeito à pasta O70:30, verifica-se que só existe uma zona de degradação de massa com variação de 83,2%. Já na pasta T80:20, observam-se três zonas de degradação de massa. Ocorre uma acentuada perda de massa essencialmente na primeira e na segunda zona e a pasta também fica com um resíduo negativo. O facto das pastas O e T apresentarem um valor de resíduo negativo pode-se dever a oscilações do próprio equipamento e o verdadeiro valor do resíduo ser 0, significando que no intervalo de temperatura estudado as pastas foram totalmente degradadas. Observa-se que as pastas possuem diferentes zonas de degradação demonstrando que a constituição das pastas é bastante diferente quimicamente. No entanto, o objetivo não passou por identificar os mecanismos mas verificar a integridade das pastas para diferentes temperaturas de operação sem se degradar.

Feita esta análise, conclui-se que a melhor pasta a ser utilizada é a pasta Q70:30, pois só se degrada para temperaturas de operação superiores a 150°C.

4.6) Difração de Raios-X

Foi analisado por difração de raios-X os diferentes pós de Bi_2Te_3 utilizados e as pastas O65:35, O80:20 e Q70:30. Os pós foram produzidos na FCUP. No CeNTI foi feito um processo de limpeza das partículas para remover óxidos residuais. Foi feita esta caracterização, de modo a verificar se os pós não tinham oxidado, apurando se o bismuto e o telúrio ainda estavam presentes. Os resultados da respetiva análise por difração de raios-X são mostrados de seguida através do gráfico de $I/I_{\max}(2\theta)$, representado na fig.28.

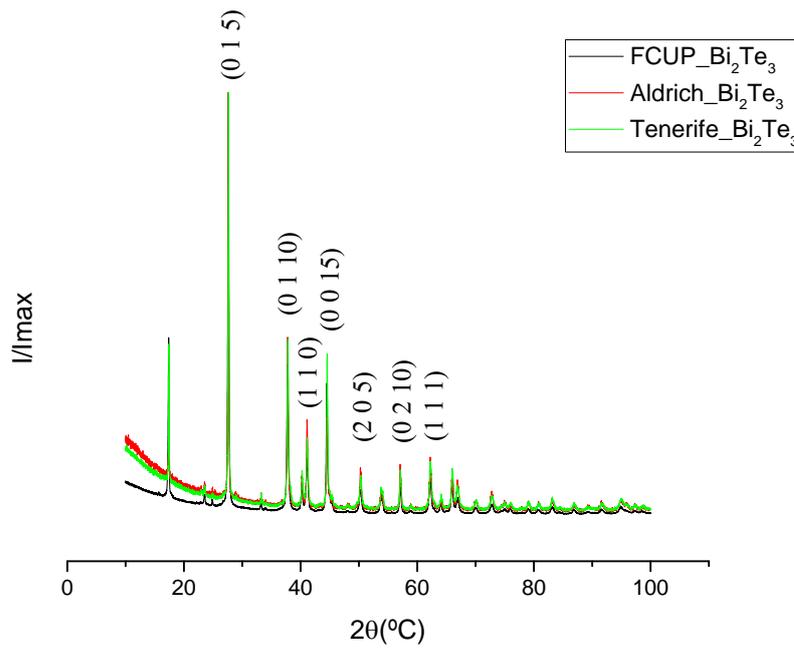


Figura 28 Raios-X dos diferentes pós utilizados

Foram analisados três pós de Bi_2Te_3 . Dois desses pós foram comprados e um deles é produzido na FCUP. Verificam-se que os picos relevantes, correspondentes a reflexões de Bragg se sobrepõem, o que era esperado, pois trata-se do mesmo composto, mas nos pós comprados, esses picos são mais acentuados demonstrando que possuem uma maior cristalinidade. Também se verificou a existência de reflexões correspondentes a óxidos de bismuto e de telúrio nas reflexões de Bragg (0 1 5), (0 1 10), (1 1 0), (0 0 15), (2 0 5), (0 2 10) e (1 1 1).

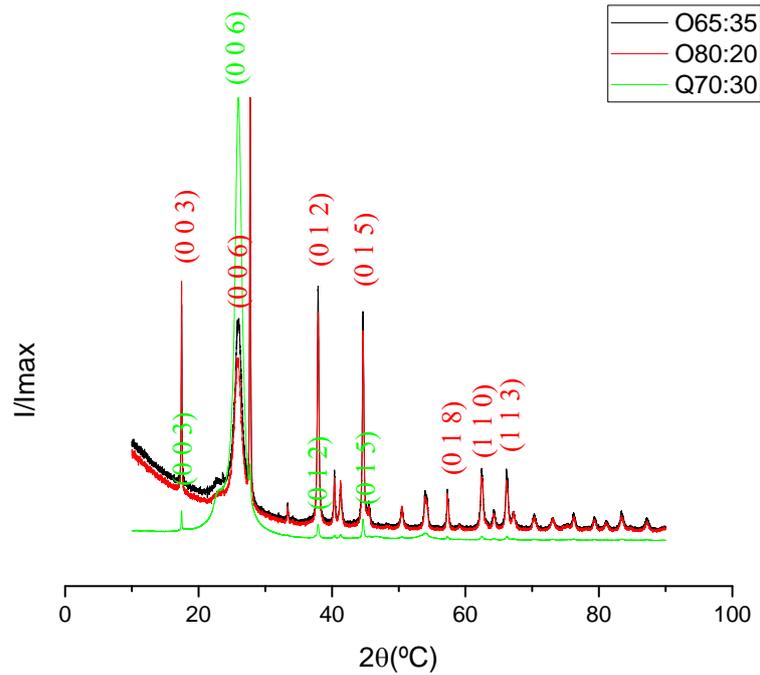


Figura 29 - Raios-X das pastas O65:35, O80:20 e Q70:30

Como se constata na fig.29, foram também analisados três filmes dos compósitos, nomeadamente das pastas O65:35, O80:20 e Q70:30. Na pasta Q verificou-se que para além das reflexões características do Bi_2Te_3 verificou-se reflexão relativa a existência de PVC a $2\theta=(003)$ e (006) pois os picos correspondentes às reflexões de Bragg dessa pasta coincidem com os picos de reflexão de Bragg do PVC. Já na pasta O, as reflexões de Bragg mais relevantes correspondem aos picos $(0\ 0\ 3)$, $(0\ 0\ 6)$, $(0\ 1\ 2)$ e $(0\ 1\ 5)$.

4.7) Propriedades de Transporte das Pastas

Foi feito o estudo das propriedades de transporte das diferentes pastas, para diferentes proporções. As referidas propriedades estudadas foram a resistividade elétrica, coeficiente de *Seebeck* assim determinando o respetivo fator de Potência (*Power Factor*).

4.7.1) Pasta O

Para determinar o coeficiente de *Seebeck*, traçou-se o gráfico da diferença de potencial em função da diferença de temperatura como representado na figura 30a. Como esperado, existe uma correlação linear entre o ΔT e o ΔV e de acordo com a equação 1.1 o seu declive o valor do referido coeficiente de *Seebeck*.

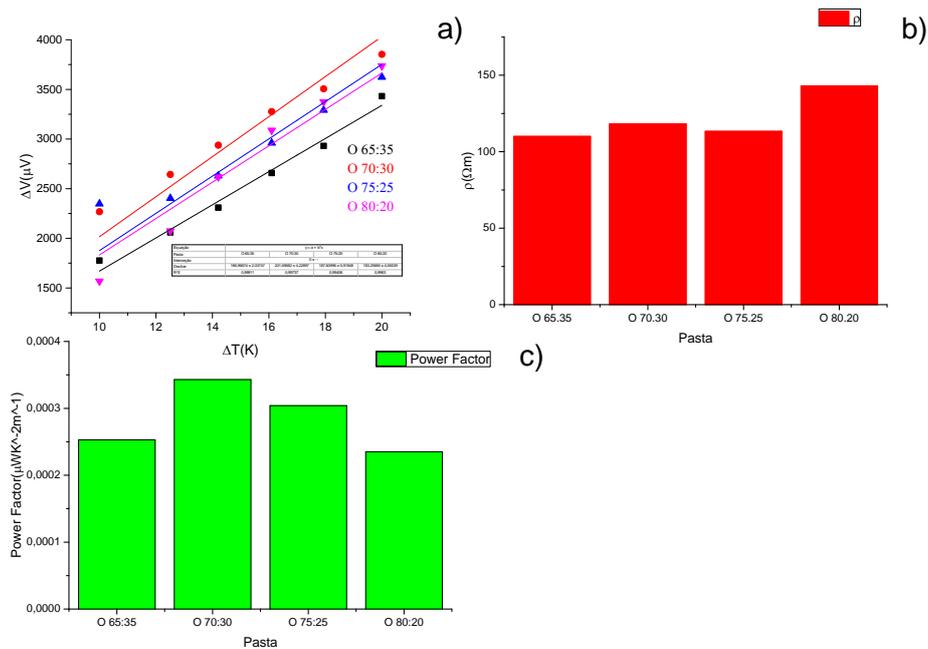


Figura 30 a) Determinação do coeficiente de *Seebeck*, b) resistividade elétrica e c) power factor da pasta O.

Na pasta O foi estudado o coeficiente de *Seebeck* para quatro proporções (65:35, 70:30, 75:25 e 80:20 relação de material inorgânico:pasta em massa) obtendo-se os valores no intervalo de $-166,96 \pm 2,03 \mu\text{V/K}$ a $-201,59 \pm 4,22 \mu\text{V/K}$. O melhor coeficiente de *Seebeck*, em módulo, para esta pasta, foi obtido na proporção 70:30. Relativamente às proporções utilizadas na pasta O, as que têm menor valor da resistividade elétrica são as que apresentam as proporções 65:35 e 75:25, cujos valores são relativamente próximos. Apesar de estas pastas apresentarem baixos valores de resistividade elétrica quando contabilizado o valor de S também apresentam baixos valores de fator de potência (PF), sendo a amostra de 70:30 a que possui um maior valor de PF, de $3,43 \times 10^{-4} \mu\text{WK}^{-2}\text{m}^{-1}$. De um ponto de vista observador, verifica-se que a amostra 70:30 apresenta um menor número de fissuras o que demonstra que o processo de evaporação de solventes é mais apropriado para esta razão.

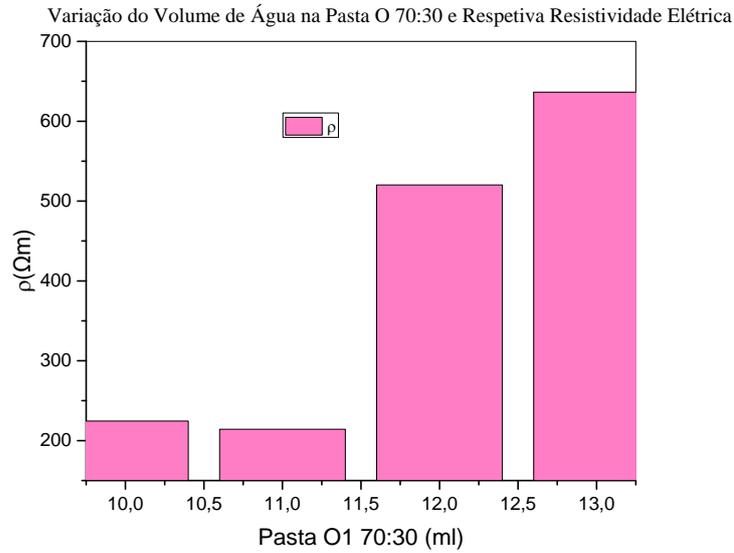


Figura 31 Resistividade Elétrica da pasta O70:30 com diferentes volumes de água

Posteriormente dado o valor máximo de fator de potência, foi ainda testada a resistividade elétrica da pasta O 70:30 para diferentes volumes de água, nomeadamente para 10ml, 11ml, 12ml e 13ml (Fig. 31). A introdução de água faz com que a celulose, o glicerol e o perclorato de lítio se dissolvam. Verifica-se que à medida que o volume de água aumenta, a resistividade elétrica também aumenta. Isto pode-se dever ao facto de ao existir maior volume de água se dissolva maior quantidade de perclorato de lítio, diminuindo a quantidade de perclorato de lítio na pasta final, aumentando assim a sua resistividade elétrica.

4.7.2) Pasta Q

Foi determinado o coeficiente de *Seebeck* para esta pasta da mesma forma que foi obtido para a pasta O. Dado os resultados anteriores, passou-se a trabalhar apenas em 2 concentrações dos materiais passando para os fatores 70:30 e 80:20.

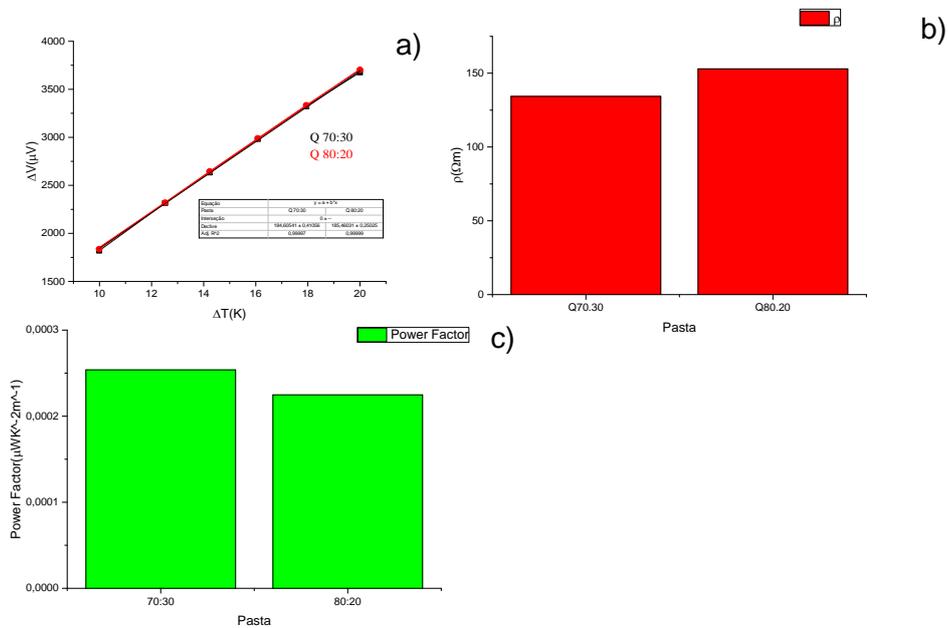


Figura 32 a) Determinação do coeficiente de Seebeck, b) resistividade elétrica e c) power factor da pasta Q

Na pasta Q, as proporções estudadas foram as 70:30 e 80:20. Verificou-se que em ambos os casos, o coeficiente de *Seebeck*, em módulo, para esta pasta, é idêntico. No entanto, a proporção que tem menor valor da resistividade elétrica foi a que apresenta a proporção 70:30 obtendo-se um valor máximo de *power factor* de $2,53 \times 10^{-4}$ $\mu W K^{-2} m^{-1}$.

4.7.3) Pasta F

No caso das pastas F, a mesma metodologia foi realizada como previamente utilizada nas pastas O e Q.

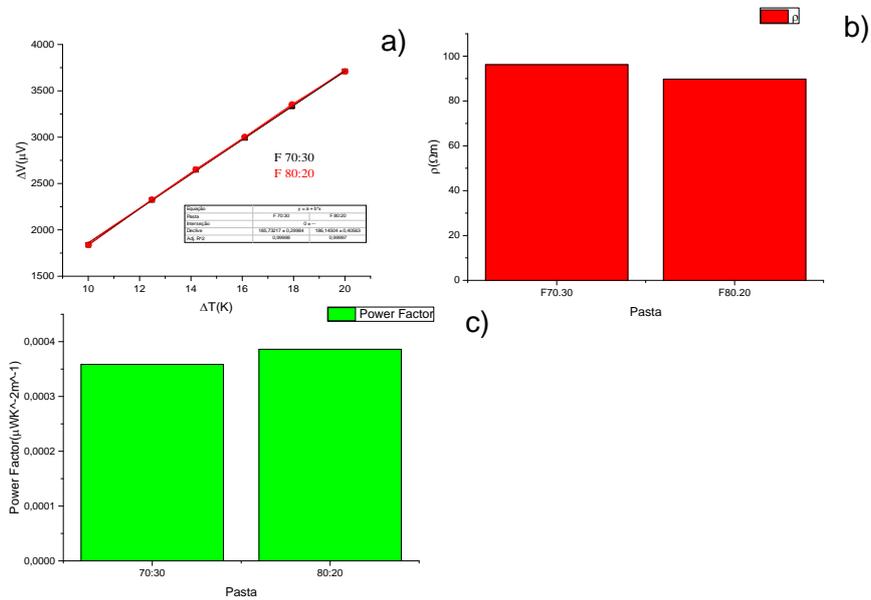


Figura 33 a) Determinação do coeficiente de Seebeck, b) resistividade elétrica e c) power factor da pasta F

Tal como na pasta Q foram seleccionadas as proporções 70:30 e 80:20. O Seebeck foi essencialmente o mesmo para as duas proporções estudadas com um valor de S de $-185,73 \pm 0,29 \mu V/K$ e $-186,14 \pm 0,40 \mu V/K$, respetivamente. Por outro lado, ambas as proporções apresentam alguma flexibilidade, no entanto com uma resistência elevada da ordem dos $M\Omega$ o que reduz significativamente o valor do fator de potência para um valor de $3,58 \times 10^{-4} \mu W K^{-2} m^{-1}$.

Comparando ambas as pastas, de acordo com o PF, verifica-se que a pasta melhor é a 80:20, que apresenta um valor de PF de $3,86 \times 10^{-4} \mu W K^{-2} m^{-1}$.

4.7.4) Pasta T

Da mesma forma que se obteve para as restantes pastas, também se obteve para esta pasta o seu coeficiente de Seebeck.

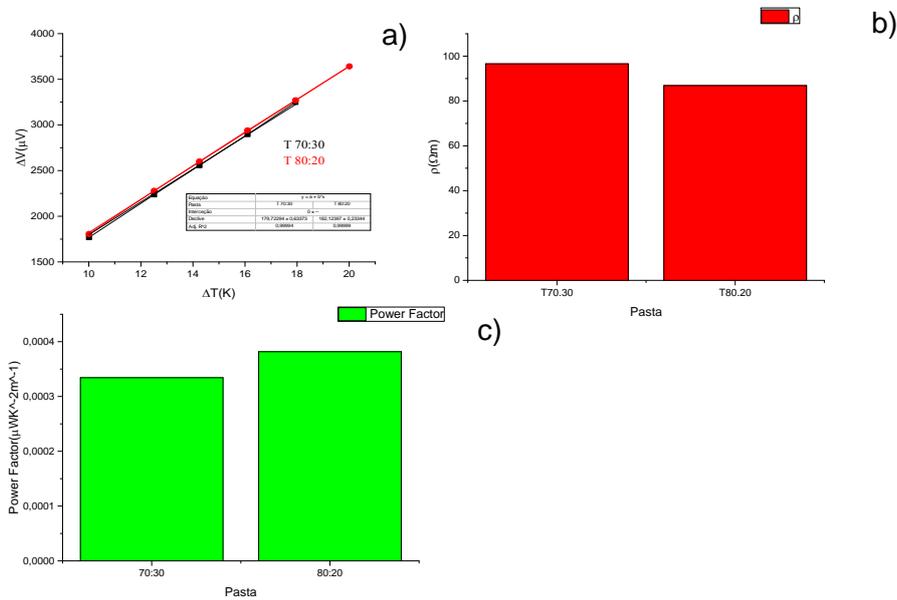


Figura 34 a) Determinação do coeficiente de Seebeck, b) resistividade elétrica e c) power factor da pasta T

Na pasta T foi estudado o seu coeficiente de Seebeck para duas proporções, as proporções 70:30 e 80:20. Verifica-se mais uma vez que o coeficiente de Seebeck é praticamente o mesmo para ambas as proporções.

Constata-se que a proporção que tem melhor valor da resistividade elétrica tendo em conta a maximização do valor de *PF* é a proporção 80:20.

Já na pasta T como na pasta F, a melhor pasta obtida foi na proporção 80:20, uma vez que foi nesta proporção que se obteve melhor valor de *power factor*.

Por fim, será apresentado na tabela 7, o resumo dos resultados das propriedades de transporte das diferentes proporções de pasta utilizadas.

Tabela 7 – Propriedades de transporte das pastas utilizadas

Pasta	Proporção	$S(\mu V K^{-1})$	$\rho(\Omega m)$	$\sigma(S m^{-1})$	$S^2\sigma(\mu W K^{-2} m^{-1})$
F	70:30	-185,7	96,2	$1,04 \times 10^{-2}$	$3,58 \times 10^{-4}$
	80:20	-186,1	89,7	$1,11 \times 10^{-2}$	$3,86 \times 10^{-4}$
O (contém hidroxietilcelulose, água, perclorato de lítio e glicerol)	65:35	-166,9	110,07	$9,08 \times 10^{-3}$	$2,53 \times 10^{-4}$
	70:30	-201,5	118,18	$8,46 \times 10^{-3}$	$3,43 \times 10^{-4}$
	75:25	-187,6	113,35	$8,46 \times 10^{-3}$	$3,04 \times 10^{-4}$
	80:20	-183,2	142,99	$8,82 \times 10^{-3}$	$2,35 \times 10^{-4}$
Q (contém PVC)	70:30	-184,6	134,4	$7,44 \times 10^{-3}$	$2,53 \times 10^{-4}$
	80:20	-185,4	152,9	$6,54 \times 10^{-3}$	$2,22 \times 10^{-4}$
T (contém étil celulose e terpineol)	70:30	-179,7	96,6	$1,03 \times 10^{-2}$	$3,34 \times 10^{-4}$
	80:20	-182,1	86,9	$1,15 \times 10^{-2}$	$3,81 \times 10^{-4}$

Verifica-se que com a adição de outros constituintes ao pó de Bi_2Te_3 se obtêm pastas com melhores valores, em módulo, de coeficiente de *Seebeck* do que o de pó de Bi_2Te_3 , que é de $-160 \mu V K^{-1}$, como se verifica na tabela 5. A pasta que atinge o melhor valor de coeficiente de *Seebeck*, em módulo, é a pasta O70:30, com um valor de $-201,5 \mu V K^{-1}$.

Apesar de se atingirem melhores valores, em módulo, de coeficiente de *Seebeck* nas pastas, observa-se que as mesmas possuem piores valores de condutividade elétrica e *power factor*. O pó de Bi_2Te_3 possui uma condutividade elétrica de $113,51 S m^{-1}$ e um valor de *power factor* de $2,29 \mu W K^{-2} m^{-1}$, ref.[38]. Já a pasta que possui melhor valor de condutividade elétrica é a pasta T80:20 com um valor de $1,15 \times 10^{-2} S m^{-1}$ e a pasta que possui melhor valor de *power factor* é a pasta F80:20 com um valor de $3,86 \times 10^{-4} \mu W K^{-2} m^{-1}$.

5) Dispositivo Termoelétrico

De acordo com o trabalho desenvolvido ao longo destes meses, de otimização das propriedades termoelétricas de diferentes pastas, usando proporções de pó diferentes, foi iniciada a construção de um dispositivo termoelétrico, utilizando a pasta Q na proporção 70:30. Foi usada esta pasta, pois as medidas de termogravimetria evidenciaram que a referida pasta é a que apresenta uma maior temperatura de decomposição uma vez que apresenta apenas degradação para temperaturas superiores a 150 °C e apresenta boas propriedades termoelétricas. Este resultado é uma indicação de que esta pasta é a que apresenta viabilidade para temperaturas de operação mais altas. Primeiro, fez-se a impressão dos elétrodos de prata usando *screen-printing* com o substrato de PET, sendo depois curados a 120°C. Depois, fez-se a impressão do dispositivo por *screen-printing*, mas verificou-se que através dessa técnica, a sua resistência elétrica total era muito elevada, o que tornava impossível a medição de propriedades termoelétricas. Posto isto, fez-se a impressão da pasta termoelétrica pelo método de *stencil-printing* usando uma folha de vinil como máscara. Com o negativo do padrão desejado ligado ao substrato, a pasta foi espalhada usando uma espátula. Quando a camada depositada curou, apenas o padrão desejado permaneceu no substrato.

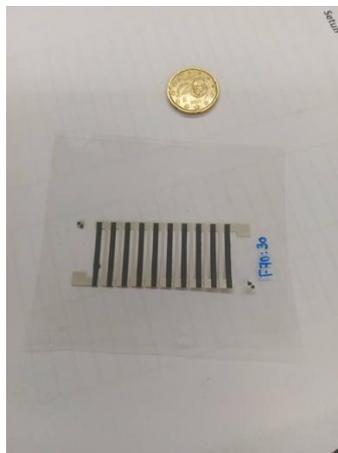


Figura 35 Dispositivo termoelétrico final

O desempenho do dispositivo foi determinado usando um sistema constituído por dois módulos Peltier comerciais com uma configuração oposta, um num dos topos como lado frio e outro no outro topo como o lado quente, para estabelecer um gradiente de temperatura controlado. Dois termopares foram usados e colocados em ambas as extremidades do dispositivo para determinar o gradiente térmico. Um dissipador de

calor foi colocado sob o módulo Peltier quente na parte inferior, para promover dissipação de calor controlada num gradiente estável no aparelho de medição.

A primeira medição foi a tensão de saída em circuito aberto para diferentes gradientes de temperatura. É observado um comportamento linear com um declive de $1,5\text{mVK}^{-1}$ e que interceta a origem, como esperado, pois sem gradiente térmico não há tensão gerada, como se verifica na fig.36.

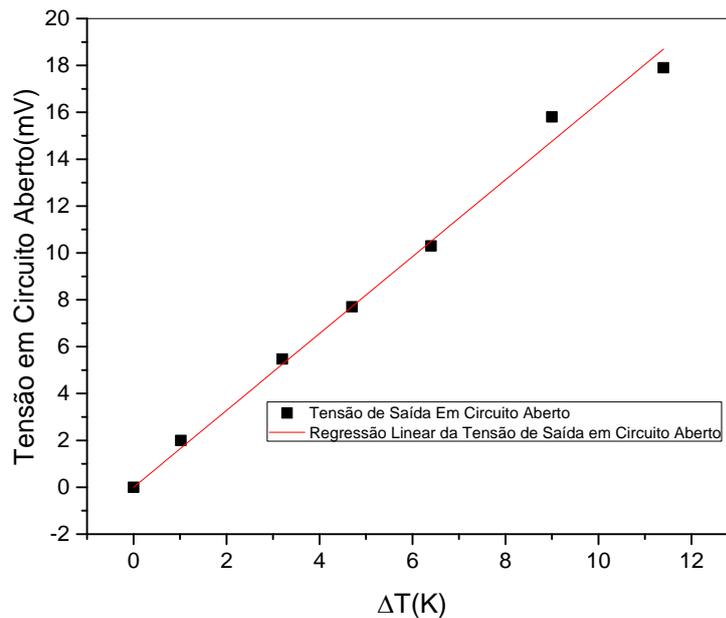


Figura 36 Tensão de saída em circuito aberto

Para estimar e estudar as características de saída sob diferentes resistências de carga, foi utilizada uma placa de circuito com uma gama de resistências de 100Ω a $1\text{G}\Omega$ e uma resistência de prova. Este circuito foi montado em duas configurações diferentes: uma para determinar a tensão através do dispositivo e foi medida a tensão de resistência do dispositivo e da resistência variável em série, como se observa na fig.37. O outro foi usado para determinar a corrente, medindo a queda de tensão nos terminais de uma resistência de prova, com a resistência variável em série com o dispositivo, como se verifica na fig.38. A corrente foi então estabelecida pela Lei de Ohm, $I = \frac{V}{R}$, sendo a resistência de prova de 50Ω . As medições foram realizadas para $\Delta T = 3,3\text{K}$ e $\Delta T = 7,7\text{K}$.

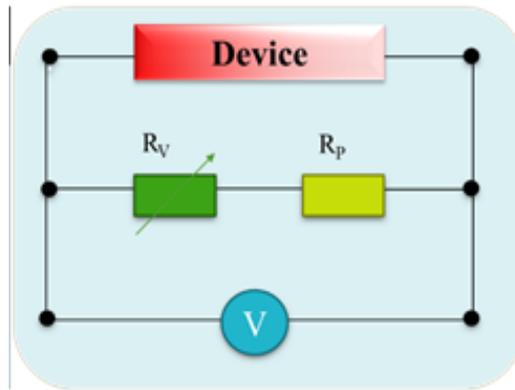


Figura 37 Determinação da Tensão em Circuito Fechado

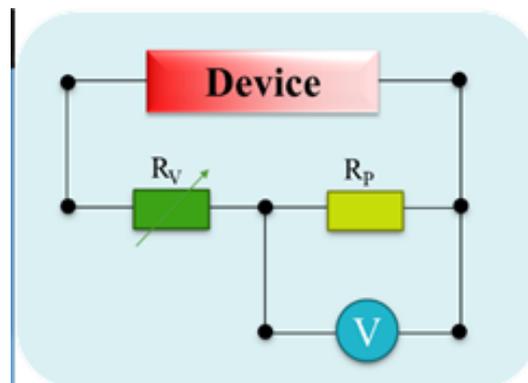


Figura 38 Determinação da Corrente em Circuito Fechado

Usando a expressão $P=VI$, foi possível estabelecer uma potência máxima de saída de $5,92 \times 10^{-11} \text{W}$ para $\Delta T=3,3\text{K}$ e de $1,74 \times 10^{-10} \text{W}$ para $\Delta T=7,7\text{K}$, como se observa na fig.40.

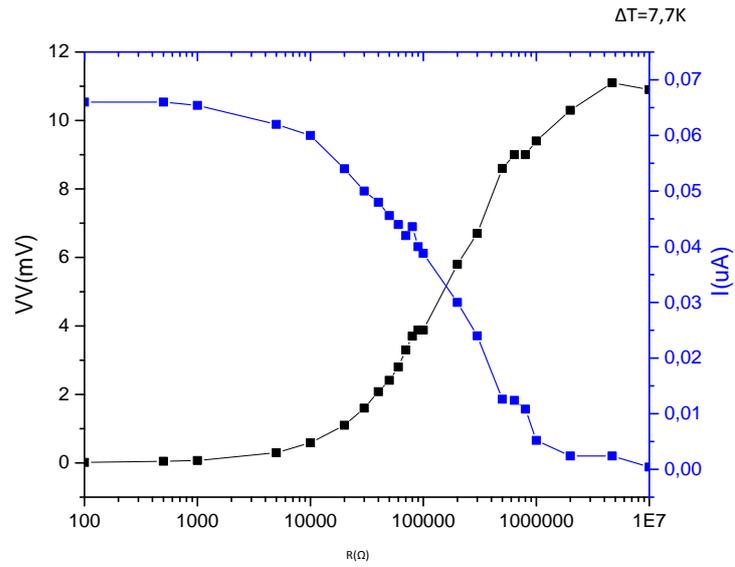


Figura 39 Estudo e determinação das caraterísticas de saída do dispositivo com o conjunto disponível de resistências

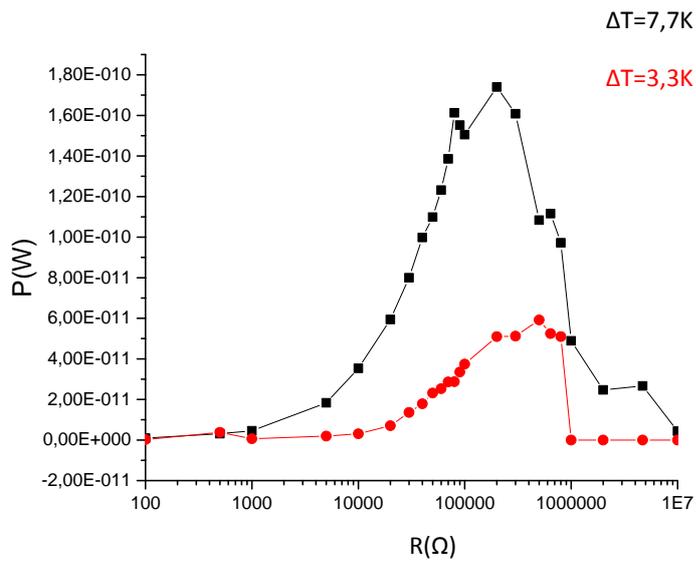


Figura 40 Determinação da potência máxima de saída do dispositivo nas diferenças de temperatura usadas

6) Conclusão e Perspetivas Futuras

O presente trabalho estuda o desenvolvimento de novos dispositivos capazes de transformar energia térmica em energia elétrica à temperatura ambiente. Para tal recorreu-se ao efeito termoelétrico, com o objetivo de reaproveitar as perdas de calor dissipadas para o meio ambiente.

Verificou-se que a utilização das pastas F e Q (comerciais) e O e T (não-comerciais) misturadas com micropartículas de Bi_2Te_3 formam pastas de impressão para *screen-printing*, podendo ser aplicadas em PET apresentando boa aderência. A nível estrutural, esta mistura não alterou a estrutura atômica confirmada por difração de raios-X.

As medidas de termogravimetria evidenciaram que a pasta Q é a que apresenta uma maior temperatura de decomposição uma vez que apresenta apenas degradação para temperaturas superiores a 150 °C. Este resultado é uma indicação que a pasta Q é a pasta que apresenta viabilidade para temperaturas de operação mais altas. No entanto, considerando as propriedades termoelétricas, obteve-se o melhor coeficiente de *Seebeck* na pasta O usando a proporção 70:30, sendo o valor obtido de $-201,5\mu V\kappa^{-1}$ e o respetivo *power factor* de $3,43 \times 10^{-4} \mu W\kappa^{-2}m^{-1}$. Apesar da pasta O apresentar o melhor coeficiente de *Seebeck*, a combinação do *Seebeck* com a condutividade elétrica (fator de potência) é maior para a pasta F80:20 com o seu valor de $3,861 \times 10^{-4} \mu W\kappa^{-2}m^{-1}$.

Assim, baseado nos resultados experimentais obtidos, nomeadamente a integridade do material com a temperatura, foi construído um protótipo de um material termoelétrico usando a técnica de *stencil-printing*. O dispositivo apresenta uma configuração planar. A performance obtida em diferença de potencial a circuito aberto foi de 18mV para uma diferença de temperatura de 12K. No cálculo da eficiência do dispositivo, obteve-se um valor da diferença de potencial de 11,8mV para uma diferença de temperatura de 7,7K e um valor de $I_{m\acute{a}x}$ de 0,067μA.

Para o dispositivo em causa foi obtido um valor de $P_{m\acute{a}x}$ de 0,17nW para uma diferença de temperatura de 7,7K e de 0,06nW para uma diferença de temperatura de 3,3K. Obteve-se um valor da resistência elétrica de 38KΩ correspondente ao máximo de potência, na diferença de temperatura de 7,7K.

Como perspetivas futuras, várias novas metodologias deveriam ser realizadas, nomeadamente:

- Realizar mais estudos detalhados para diferentes concentrações para perceber o tipo de mecanismo de compactação do material inorgânico e orgânico que se está a realizar, aumentando o fator de potência;
- Medir a condutividade térmica dos filmes espessos para avaliar a sua figura de mérito (ZT);
- Utilização de nanopartículas de Bi_2Te_3 para obter confinamento quântico e assim aumentar a sua eficiência;
- Fabricação de dispositivos por técnicas mais comerciais como por exemplo *screen-printing*;
- Realizar mais testes de eficiência num período espacial e em condições de ambiente reais com diferentes humidades e diferentes temperaturas.

Referências

- [1] V. Humel, “Potenciais aplicações de módulos termoelétricos,” p. 47, 2014.
- [2] A. E. S. dos S. Fernandes, “Conversão de Energia com Células de Peltier,” p. 119, 2012.
- [3] G. Neeli, D. K. Behara, and M. K. Kumar, “State of the Art Review on Thermoelectric Materials,” *Int. J. Sci. Res. ISSN (Online Index Copernicus Value Impact Factor)*, vol. 14, no. 10, pp. 2319–7064, 2013.
- [4] J. Tervo, A. Manninen, R. Ilola, and H. Hänninen, *State-of-the-art of Thermoelectric Materials - Processing, Properties and Applications*, no. January. 2009.
- [5] S. . Riffat and X. Ma, “Thermoelectrics: a review of present and potential applications,” *Appl. Therm. Eng.*, vol. 23, no. 8, pp. 913–935, Jun. 2003.
- [6] G. Neeli, D. K. Behara, and M. K. Kumar, “State of the Art Review on Thermoelectric Materials,” *Int. J. Sci. Res. ISSN (Online Index Copernicus Value Impact Factor)*, vol. 14, no. 10, pp. 2319–7064, 2013.
- [7] A. Rose, “Considerations in Formulation and Manufacturing of Thick Film Inks,” *Electrocompon. Sci. Technol.*, vol. 9, no. 1, pp. 43–49, 1981.
- [8] J. D. Petty, J. N. Huckins, and A. David, “(12) Patent Application Publication (10) Pub . No .: US 2002/0187020 A1,” vol. 1, no. 19, 2002.
- [9] K. Biswas *et al.*, “High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures,” *Nature*, vol. 489, no. 7416, pp. 414–418, Sep. 2012.
- [10] J. Yang *et al.*, “On the tuning of electrical and thermal transport in thermoelectrics: an integrated theory–experiment perspective,” *npj Comput. Mater.*, vol. 2, no. 1, p. 15015, Nov. 2016.
- [11] G. J. Snyder and E. S. Toberer, “Complex thermoelectric materials,” *Nat. Mater.*, vol. 7, no. 2, pp. 105–114, 2008.
- [12] S. L. M. Michael Orrill, “Printed thermoelectric materials and devices: Fabrication techniques, advantages, and challenges,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 134, no. 3, 2017.
- [13] R. Aucklah, “Ink Formulation and Rheological Characterisation of Zirconia Screen Printing Inks,” p. 157, 2011.

- [14] S. Kong, F. Application, and P. Data, "(12) United States Patent," vol. 2, no. 12, pp. 12–15, 2011.
- [15] M. A. Kamarudin, S. R. Sahamir, R. S. Datta, B. D. Long, M. F. Mohd Sabri, and S. Mohd Said, "A review on the fabrication of polymer-based thermoelectric materials and fabrication methods," *The Scientific World Journal*. 2013.
- [16] B. Zhang, J. Sun, H. E. Katz, F. Fang, and R. L. Opila, "Promising Thermoelectric Properties of Commercial PEDOT:PSS Materials and Their Bi₂Te₃ Powder Composites," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 2, no. 11, p. 3170, 2010.
- [17] J. Liu, X. Wang, D. Li, N. E. Coates, R. A. Segalman, and D. G. Cahill, "Thermal conductivity and elastic constants of PEDOT:PSS with high electrical conductivity," *Macromolecules*, vol. 48, no. 3, pp. 585–591, 2015.
- [18] Q. Wei, M. Mukaida, K. Kiriwara, Y. Naitoh, and T. Ishida, "Recent progress on PEDOT-based thermoelectric materials," *Materials (Basel)*., vol. 8, no. 2, pp. 732–750, 2015.
- [19] T. Feczko, K. Samu, K. Wenzel, B. Neral, and B. Voncina, "Textiles screen-printed with photochromic ethyl cellulose-spirooxazine composite nanoparticles," *Color. Technol.*, vol. 129, no. 1, pp. 18–23, 2013.
- [20] S. J. Kim, J. H. We, J. S. Kim, G. S. Kim, and B. J. Cho, "Thermoelectric properties of P-type Sb₂Te₃ thick film processed by a screen-printing technique and a subsequent annealing process," *J. Alloys Compd.*, vol. 582, pp. 177–180, Jan. 2014.
- [21] Z. Cao, E. Koukharenko, R. N. Torah, and S. P. Beeby, "EXPLORING SCREEN PRINTING TECHNOLOGY ON THERMOELECTRIC ENERGY HARVESTING WITH PRINTING COPPER-NICKEL AND BISMUTH-ANTIMONY THERMOCOUPLES The University of Southampton , Southampton , UK Material synthesis Printed Thick-films and Device Characterization," *2013 Transducers Eurosensors XXVII 17th Int. Conf. Solid-State Sensors, Actuators Microsystems*, no. June, pp. 478–481, 2013.
- [22] Z. Cao, E. Koukharenko, M. J. Tudor, R. N. Torah, and S. P. Beeby, "Screen printed flexible Bi₂Te₃-Sb₂Te₃ based thermoelectric generator," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 476, p. 12031, 2013.

- [23] Z. Cao, E. Koukharenko, R. N. Torah, J. Tudor, and S. P. Beeby, "Flexible screen printed thick film thermoelectric generator with reduced material resistivity," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 557, p. 12016, Nov. 2014.
- [24] S. J. Kim, J. H. We, and B. J. Cho, "A wearable thermoelectric generator fabricated on a glass fabric," *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 6, p. 1959, 2014.
- [25] K. Kato, H. Iwata, and K. Miyazaki, "Thermoelectric Properties of Printed Bismuth Telluride Films," p. 300.
- [26] H. B. Lee, J. H. We, H. J. Yang, K. Kim, K. C. Choi, and B. J. Cho, "Thermoelectric properties of screen-printed ZnSb film," *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 16, pp. 5441–5443, 2011.
- [27] K. Kato, H. Hagino, and K. Miyazaki, "Fabrication of Bismuth Telluride Thermoelectric Films Containing Conductive Polymers Using a Printing Method," *J. Electron. Mater.*, vol. 42, no. 7, pp. 1313–1318, Jul. 2013.
- [28] Z. Cao, E. Koukharenko, M. J. Tudor, R. N. Torah, and S. P. Beeby, "Flexible screen printed thermoelectric generator with enhanced processes and materials," *Sensors Actuators A Phys.*, vol. 238, pp. 196–206, Feb. 2016.
- [29] D. Madan, A. Chen, P. K. Wright, and J. W. Evans, "Dispenser printed composite thermoelectric thick films for thermoelectric generator applications," *J. Appl. Phys.*, vol. 109, no. 3, p. 34904, Feb. 2011.
- [30] A. Chen, D. Madan, P. K. Wright, and J. W. Evans, "Dispenser-printed planar thick-film thermoelectric energy generators," *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 21, no. 10, p. 104006, Oct. 2011.
- [31] H. B. Lee, H. J. Yang, J. H. We, K. Kim, K. C. Choi, and B. J. Cho, "Thin-film thermoelectric module for power generator applications using a screen-printing method," *J. Electron. Mater.*, vol. 40, no. 5, pp. 615–619, 2011.
- [32] C. Navone, M. Soulier, M. Plissonnier, and A. L. Seiler, "Development of (Bi,Sb)₂(Te,Se)₃-Based Thermoelectric Modules by a Screen-Printing Process," *J. Electron. Mater.*, vol. 39, no. 9, pp. 1755–1759, Sep. 2010.
- [33] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, and B. O'quinn, "Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit," *Nat. www.nature.com*, vol. 413, no. 11, 2001.

- [34] E. Jewell, B. Philip, and P. Greenwood, “Improved manufacturing performance of screen printed carbon electrodes through material formulation,” *Biosensors*, vol. 6, no. 3, 2016.
- [35] J. H. We, S. J. Kim, and B. J. Cho, “Hybrid composite of screen-printed inorganic thermoelectric film and organic conducting polymer for flexible thermoelectric power generator,” *Energy*, vol. 73, pp. 506–512, Aug. 2014.
- [36] A review on nanostructures of high-temperature thermoelectric materials for waste heat recovery
- [37] L. Krishna and C. A. Koh, “Inorganic and methane clathrates: Versatility of guest–host compounds for energy harvesting,” *MRS Energy Sustain.*, vol. 2, p. E8, 2015.
- [38] “ACS_Article_Printed-Flexible-Thermoelectric-Device.”
- [39] P. In and D. Delivery, “Polímeros na obtenção de sistemas de liberação de fármacos,” vol. 3, no. 1, pp. 29–35, 2006.