



Patricia Azevedo Pessoa

**Impressão de materiais de base  
polimérica para aplicações  
termoelétricas**

Universidade do Minho  
Escola de Ciências







Universidade do Minho

Escola de Ciências

Patricia Azevedo Pessoa

**Impressão de materiais de base  
polimérica para aplicações  
termoelétricas**

Dissertação de Mestrado

Mestrado em Ciências e Tecnologias do Ambiente-Energia

Trabalho efetuado sob a orientação do

**Investigador júnior Armando José de Barros Ferreira**  
**Investigador pós-doutorado Pedro Filipe Ribeiro da Costa**

Dezembro de 2022

## **DIREITOS DE AUTOR E CONDIÇÕES DE UTILIZAÇÃO DO TRABALHO POR TERCEIROS**

Este é um trabalho académico que pode ser utilizado por terceiros desde que respeitadas as regras e boas práticas internacionalmente aceites, no que concerne aos direitos de autor e direitos conexos.

Assim, o presente trabalho pode ser utilizado nos termos previstos na licença abaixo indicada.

Caso o utilizador necessite de permissão para poder fazer um uso do trabalho em condições não previstas no licenciamento indicado, deverá contactar o autor, através do RepositórioUM da Universidade do Minho.



**Atribuição**  
**CC BY**

<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

## **Agradecimento**

Agradeço ao professor Doutor Senentxu Lanceros-Méndez pela oportunidade em fazer parte deste grupo, com pessoas simpáticas, inteligentes e de grande maestria profissional, tornando o ambiente sempre agradável.

Meus sinceros agradecimentos ao Doutor Pedro Filipe Ribeiro da Costa e ao Mestre Tiago Marinho pelo empenho em todo o processo na formulação desse trabalho. Tenho um grande respeito e admiração por ambos, pela sabedoria, assistência e paciência comigo. Obrigada, ao Armando José de Barros Ferreira por todo suporte. Parabéns pelos grandes profissionais que são.

Gratidão principalmente a DEUS e a minha família, meus pais e irmãs, pelo suporte e todo o amor ao longo de toda a minha trajetória. Ao meu melhor amigo, não tenho palavras para descrever todo meu agradecimento por tudo que você representa na minha vida, nas minhas conquistas e em meu crescimento pessoal e profissional. Aos demais amigos, obrigada pelo apoio e torcida.

## **DECLARAÇÃO DE INTEGRIDADE**

Declaro ter atuado com integridade na elaboração do presente trabalho académico e confirmo que não recorri à prática de plágio nem a qualquer forma de utilização indevida ou falsificação de informações ou resultados em nenhuma das etapas conducente à sua elaboração. Mais declaro que conheço e que respeitei o Código de Conduta Ética da Universidade do Minho.

## Resumo

Vivemos numa rápida revolução decorrente da quantidade de energia que é produzida e consumida tanto na nossa vida quotidiana como na indústria, tornando de grande importância a sustentabilidade dos sistemas de geração de energia. O desenvolvimento da energia termoelétrica está entre as tecnologias mais estudadas, contudo, a eficiência e a produção desta energia é limitada, em relação a outras formas de gerar energia elétrica a partir de fontes renováveis, como a hídrica ou a solar.

Compósitos desenvolvidos a partir de materiais termoelétricos e/ou condutores numa matriz polimérica isoladora têm sido bastante estudados devido a sua variação na resposta elétrica e térmica do compósito, assim como as suas excelentes propriedades mecânicas. O uso de compósitos baseados nas matrizes poliméricas apresentam novas perspectivas para uma ampla gama de aplicações.

Este trabalho com o tema “Impressão de materiais de base polimérica para aplicações termoelétricas”, relata o desenvolvimento de nanocompósitos de base polimérica com potencial aplicabilidade na área dos materiais termoelétricos. Os nanocompósitos são compostos pelo termoplástico poli (fluoreto de vinilideno), “PVDF” do inglês poly (vinylidene fluoride), e o termoplástico elastómero estireno-butadieno/etileno-estireno, “SEBS”, do inglês, styrene-ethylene/butylene-styrene. Como reforço termoelétrico são usadas as partículas de sulfeto de bismuto,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , o telureto de bismuto,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , e o antimônio de telúrio,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . Estas partículas são usadas como tipo n e p. Além disso, apresenta a correlação entre a resistividade elétrica e o efeito termoelétrico, para os diferentes compósitos.

A matriz polimérica desempenha uma excelente função nas propriedades mecânicas. A inclusão dos nanomateriais permite modificar as propriedades mecânicas, térmicas e elétricas.

A partir do método de impressão por serigrafia, poder-se-á obter materiais microgeradores de energia elétrica a partir do efeito termoelétrico.

Palavras-chave: Polímeros, Energia, Termoelétrica, Impressão.

## **Abstract**

We are experiencing a rapid revolution arising from the amount of energy that is produced and consumed both in our daily life and in industry, making the sustainability of energy systems of great importance. The development in thermoelectric energy is among the most studied technologies, however, the efficiency and energy production are limited, compared to other energy harvesting devices, such as the hydroelectric or solar electrical energy generation.

Composites developed by conducting materials in a non-conducting matrix have been studied extensively due to their variation in the electrical response of the composite. The use of composites based on polymeric matrices presented new perspectives in the analysis of the behavior of materials.

This work with the theme "Printing of polymer-based materials for thermoelectric applications", reports the development of nanocomposites with potential application in the development of thermoelectric generators. The nanocomposites are based on the thermoplastic poly (vinylidene fluoride), "PVDF", and the thermoplastic elastomer styrene-butadiene/ethylene-styrene, "SEBS". As reinforce materials were used the bismuth sulfide,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , the bismuth telluride,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , and the antimony telluride,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . Therefore, these fillers are type n and p. The polymer matrix plays a good role in providing mechanical properties and the nanofillers allow to tune the mechanical, thermal and electrical conductivity.

Those materials will allow the development of printable thermoelectric devices.

Palavras-chave: Polymer, Energy, Thermoelectric, Print

## Índice

<b>Direitos de autor e condições de utilização do trabalho por terceiros.....</b>	<b>i</b>
<b>Agradecimento .....</b>	<b>ii</b>
<b>Declaração de integridade.....</b>	<b>iii</b>
<b>Resumo.....</b>	<b>iv</b>
<b>Abstract.....</b>	<b>v</b>
<b>Índice .....</b>	<b>vi</b>
<b>índice de figuras.....</b>	<b>viii</b>
<b>Índice de tabelas.....</b>	<b>xi</b>
<b>Acrônimos.....</b>	<b>xii</b>
<b>Lista de símbolos .....</b>	<b>xiii</b>
<b>1.Introdução.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1. Enquadramento .....</b>	<b>1</b>
<b>1.2. Objetivos.....</b>	<b>5</b>
<b>1.3. Estrutura da Tese .....</b>	<b>5</b>
<b>2. Estado da Arte.....</b>	<b>7</b>
<b>2.1. Efeito termoelétrico e Seebeck .....</b>	<b>7</b>
<b>2.1.1. Técnicas de Impressão .....</b>	<b>11</b>
<b>2.1.2. Serigrafia .....</b>	<b>11</b>
<b>2.1.3. Impressão a jato de tinta .....</b>	<b>12</b>
<b>2.1.4. Impressão rolo a rolo.....</b>	<b>13</b>
<b>2.1.5. Impressão a jato de aerosol .....</b>	<b>14</b>
<b>3. Materiais e métodos .....</b>	<b>15</b>
<b>3.1. Materiais .....</b>	<b>15</b>
<b>3.1.1. Polímeros .....</b>	<b>15</b>
<b>3.1.2. Solventes .....</b>	<b>16</b>
<b>3.1.3. Partículas de Reforço .....</b>	<b>18</b>
<b>3.2. Preparação de Amostras.....</b>	<b>18</b>

<b>3.3. Técnicas de Caracterização.....</b>	<b>22</b>
<b>3.3.1. Microscopia eletrônica de varrimento. ....</b>	<b>22</b>
<b>3.3.2. Espectroscopia de energia dispersiva de raios-x.....</b>	<b>22</b>
<b>3.3.3. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier</b> <b>.....</b>	<b>23</b>
<b>3.3.4. Calorimetria diferencial de varrimento .....</b>	<b>24</b>
<b>3.3.5. Condutividade Elétrica.....</b>	<b>25</b>
<b>3.3.6. Condutividade elétrica com temperatura .....</b>	<b>25</b>
<b>3.3.7. Constante Dielétrica .....</b>	<b>27</b>
<b>3.3.8. Condutividade Térmica.....</b>	<b>29</b>
<b>3.3.9. Propriedades Mecânicas.....</b>	<b>29</b>
<b>3.3.10. Propriedades Termoelétricas.....</b>	<b>32</b>
<b>4. Resultados e discussão.....</b>	<b>33</b>
<b>4.1. Características Morfológicas.....</b>	<b>33</b>
<b>4.2. Espectroscopia de energia dispersiva de raios-x.....</b>	<b>38</b>
<b>4.3. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier .....</b>	<b>42</b>
<b>4.4. Calorimetria diferencial de varrimento .....</b>	<b>44</b>
<b>4.5. Condutividade elétrica .....</b>	<b>46</b>
<b>4.6. Propriedades Dielétrica .....</b>	<b>49</b>
<b>4.7. Condutividade Térmica .....</b>	<b>51</b>
<b>4.8. Propriedades Mecânica .....</b>	<b>53</b>
<b>4.9. Propriedades Termoelétrica.....</b>	<b>56</b>
<b>5. Conclusão .....</b>	<b>59</b>
<b>6. Trabalhos futuros .....</b>	<b>62</b>
<b>7. Referências.....</b>	<b>63</b>

## Índice de figuras

Figura 1.1 - Gastos globais por ano desde 2004 em energias renováveis.....	2
Figura 1.2 - Diagrama das diversas fontes de energia.....	2
Figura 1.3 - Representação sobre a importância das amarras eletrodinâmicas e amarras livres.....	3
Figura 3.1 - Ilustração esquemática do procedimento para o desenvolvimento dos compósitos SEBS e PVDF.....	19
Figura 3.2 - Extensor usado para produção dos filmes poliméricos. Exemplo de como fica após evaporado.....	20
Figura 3.3 - Medição da resistividade elétrica (A) THMSE 600 - LINKAM usado para aquecer e arrefecer a amostra (B) .....	26
Figura 3.4 - Quadtech (1929 Precision LCR Meter), usado para medição de propriedades dielétricas de uma determinada amostra.....	28
Figura 3.5 - Máscara utilizada para deposição de elétrodos de ouro em volume (A); Suporte utilizado para a deposição de elétrodos de ouro (B).....	28
Figura 3.6 - Curva típica de tensão-deformação e onde pode-se observar a parte elástica, o ponto de cedência e a região plástica, tendo no final o seu ponto de rutura.....	30
Figura 3.7- Representação esquemático de um ensaio de tração (A); Ilustração da amostra com as dimensões à escala real (comprimento x largura x altura) (B); Amostra junto à seta.....	32
Figura 3.8 - Dispositivos Peltier (TEC 1-12705, 12V; 5A Qcma; 30W $\Delta t_{max}$ 61 °C).....	32
Figura 4.1 - Imagens de SEM em corte transversal e superfície do nanocompósito PVDF, para as amostras A) e B) PVDF, C) e D) PVDF/50Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , E) e F) PVDF/80Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> . Tendo a uma ampliação de 2 500× (A, C, E) e de 10 000× (B, D, F) .....	35

Figura 4.2 - Imagens de SEM em corte transversal e superfície dos nanocompósitos de PVDF, para as amostras A) e B) PVDF/50Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> , C) e D) PVDF/50Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> , com diferentes ampliações e materiais de reforços, PVDF ×10 000 (A, C), ×2500 (B, D).....	36
Figura 4.3 - Imagens de SEM em corte transversal e superfície dos nanocompósitos SEBS, para as amostras A) e B) SEBS, C) e D) SEBS/50Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , com diferentes ampliações e materiais de reforços, PVDF x10000 (A, C), x200 (B), x100 (D).....	37
Figura 4.4 - Imagens de EDX em corte transversal e superfície dos nanocompósitos de PVDF/50Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> e PVDF/80Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , respetivamente com diferentes ampliações e materiais de reforços, de 10 000× (A, D), 5 000× (B, C, E, F) .....	39
Figura 4.5 - Imagens de EDX em corte transversal e superfície dos nanocompósitos de PVDF/50Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> com diferentes ampliações e materiais de reforços, de 10 000x (A, D), 5 000x (B, C, E, F) .....	40
Figura 4.6 - Imagens de EDX em corte transversal e superfície dos nanocompósitos de PVDF/50Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> com diferentes ampliações e materiais de reforços, PVDF 10 000x (A, D), 5 000x (B, C, E, F) .....	41
Figura 4.7 - Imagens de EDX em corte transversal e superfície dos nanocompósitos de SEBS/50Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> com diferentes ampliações e materiais de reforços, SEBS 10 000x (A, D), 5 000x (B, C, E, F).....	42
Figura 4.8 - Espectro do FTIR relativamente aos diferentes materiais estudados, em a) observa-se o PVDF, PVDF/50Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> e PVDF/80Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , no b) PVDF/50Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , PVDF/50Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> e PVDF/50Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> .....	43
Figura 4.9 - Espectro do FTIR para o SEBS e o compósito de SEBS/50Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> .....	44
Figura 4.10 - Gráficos de DSC com a respetiva temperatura de fusão para o PVDF e SEBS, respetivamente, e os respetivos compósitos, em a) observa-se os compósitos PVDF, PVDF/50Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , PVDF/50Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> , PVDF/50Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> e em b) SEBS, SEBS/50Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> .....	45
Figura 4.11 - Condutividade elétrica em superfície do PVDF e respetivos compósitos em função dos diferentes materiais estudados .....	46

Figura 4.12 - Condutividade elétrica do PVDF, SEBS e respectivos compósitos, medidos em superfície.....	48
Figura 4.13 - Gráfico da condutividade elétrica (em superfície, mas com a espessura) em função da temperatura.....	49
Figura 4.14 - Constante dielétrica em função da frequência (Hz), dos nanocompósitos e respectivos materiais de reforços PVDF e SEBS .....	50
Figura 4.15 - Condutividade térmica (W/(m.K)) em função da temperatura °C dos nanocompósitos.....	53
Figura 4.16 - Tensão em função da percentagem de deformação para o PVDF a) e SEBS b), e os diferentes compósitos .....	54
Figura 4.17 – A partir do efeito termoelétrico, foram medidos o efeito Seebeck, a figura de mérito e o fator potência.....	57
Figura 4.18 – Termopar (PVDF/50Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> – PVDF/50Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> ).....	58

## Índice de tabelas

Tabela 1.1 - Vantagens e desvantagens das técnicas de impressão.....	4
Tabela 2.1 - Figuras de mérito de diferentes materiais poliméricos, descritos com sua condutividade elétrica, coeficiente de Seebeck, condutividade térmica e ZT.....	10
Tabela 2.2 - Alguns materiais termoelétricos utilizados para o desenvolvimento deste tipo de compósito.....	11
Tabela 3.1 - Lista para a escolha de solventes, destinado a indústrias e laboratórios acadêmicos de investigação .....	17
Tabela 3.2 - características do solvente DMF e CPME.....	17
Tabela 3.3 - Características dos polímeros usados na atividade experimental.....	21
Tabela 3.4 - Temperaturas ao longo da análise.....	26
Tabela 3.5 - Dimensões das amostras estudadas para os ensaios mecânicos.....	31
Tabela 4.1 - Características dos polímeros utilizados no decorrer da atividade experimental em função da Constante dielétrica (1 kHz) .....	51
Tabela 4.2 – Determinação do módulo de Young dos diferentes materiais utilizados .....	55

## **Acrônimos**

<b>CPME</b>	Éter ciclopentil metílico
<b>DMF</b>	Dimetilformamida
<b>DSC</b>	Calorimetria diferencial de varrimento
<b>EDX</b>	Espectroscopia de energia dispersiva de raios-x
<b>FTIR</b>	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
<b>PVDF</b>	Polifluoreto de vinilideno
<b>SEBS</b>	Estireno-etileno-butileno-estireno

## Lista de símbolos

A	Corrente
$A_\alpha$	Absorbância máxima característica da fase $\alpha$
$A_\beta$	Absorbância máxima característica da fase $\beta$
$c_p$	Capacidade de calor específica
Cf	Concentração molar de cada fase
Cd	Condensador com um dielétrico
$C_0$	Condensador sem um dielétrico
cm	Centímetro
$E$	Módulo de Young
$E_F$	Energia de Fermi
g	Gramas
I-V	Curva de intensidade de corrente elétrica-diferença de potencial
$\kappa$	Condutividade térmica
Ka	Coefficiente de absorção
$l_0$	Comprimento inicial entre as amarras
L	Espessura da amostra
ml	Mililitro
mm	milímetro
Hz	Hertz
nm	Nanómetro
N	Newton
$\rho$	Densidade
qc	Fluxo de calor
q	Carga básica do portador
R	Resistência no transporte de carga
S	Coefficiente de Seebeck
T	Temperatura absoluta
V	Voltagem
Z	Competência termoelétrica

ZT	Figura de Mérito
°C	Grau Celsius
$\Delta l$	Variação do comprimento da amostra
$\text{tang } \delta$	Tangente do ângulo
$\epsilon$	Deformação mecânica
$\epsilon'$	Permissividade
$\epsilon''$	Permissividade imaginária
$\epsilon_0$	Permissividade do Vácuo
$\mu\text{m}$	Micrómetro
$\rho_E$	Resistividade elétrica
$\sigma$	Tensão
$\sigma(E)$	Condutividade elétrica
$\sigma$	Tensão mecânica
Wt%	Peso em Percentagem
$\alpha$	Alfa
$\beta$	Beta

## **1. Introdução**

Apresenta-se nesse capítulo um enquadramento teórico da elaboração do trabalho, ressaltando a importância do mesmo, descrevendo o foco principal deste trabalho assim como as técnicas de impressão utilizadas, caracterização e posteriormente os principais resultados. Os objetivos serão apresentados e descritos de forma como se encontra estruturada por cada capítulo da tese.

### **1.1. Enquadramento**

Para haver desenvolvimento de um sistema de energia sustentável, reduzindo o consumo de energia não-renovável, interesses relacionados com a segurança, procura por energias renováveis ou desperdiçadas, utilização de materiais recicláveis e o mais “verde” possível, quer para o polímero, materiais de reforço ou solventes envolvidos no processamento sejam facilmente recicláveis e não-tóxicos. No cenário atual, é imprescindível destacar a importância da sustentabilidade em sistemas de energia para atender a esta procura, obtendo uma melhor performance econômica, ecológica e social aperfeiçoada para um contexto nacional [1].

O mundo está a viver uma “revolução” acelerada na maneira como a energia é produzida e consumida na indústria e na sociedade atual [2, 3]. As produções convencionais de energia adaptam-se de acordo com as necessidades ambientais e os interesses relativos à sustentabilidade, em contrapartida, o modelo baseado no consumo de energia tem sido bastante alterado nos últimos tempos, conforme o aumento na procura de energia elétrica [3].

Outro fator a destacar, são incentivos para mudança na economia de carbono zero, obtendo um aumento de 9% nos investimentos em relação a 2019. Embora os problemas causados pela pandemia afetaram a economia global e os investimentos em energias renováveis aumentaram 2% [4]. Em 2020, o gasto global em transição energética alcançou uma soma recorde de 500 mil milhões de dólares, como pode ser visto na figura 1.1:

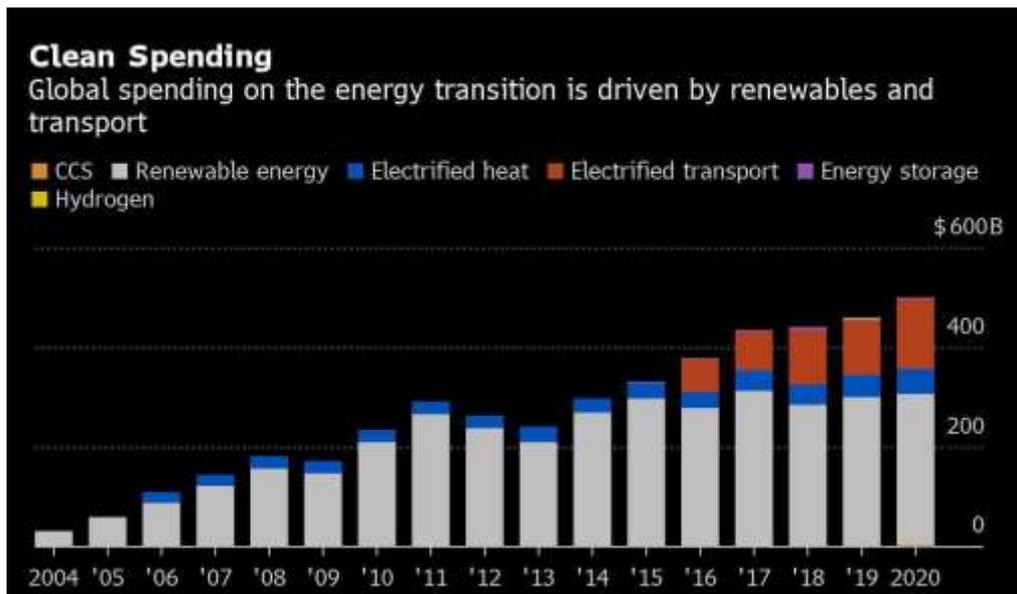


Figura 1.1- Gastos globais anuais desde 2004 em energias renováveis, adaptado de [4].

Existem diferentes fontes de energia ambiente, como as indicadas na figura 1.2, são elas: eletromagnético (solar e indução), mecânica (movimento humano, ondas, vento e vibrações) e termodinâmica (energia térmica, como o calor) [5].

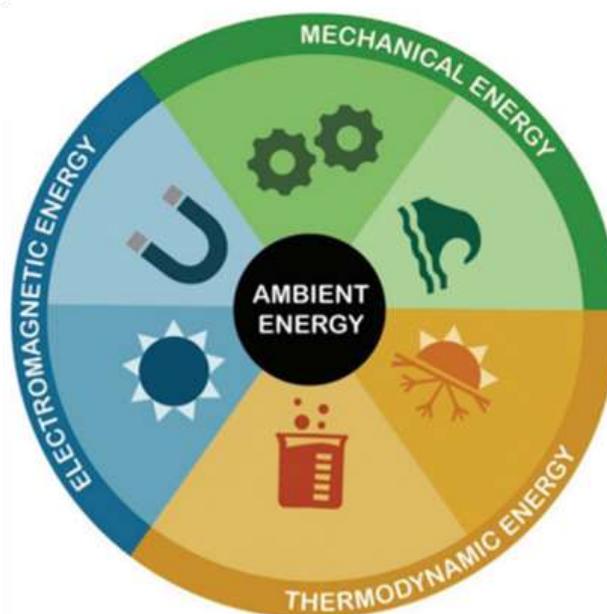


Figura 1.2 – Diagrama das diversas fontes de energia, adaptado de [5].

O calor é uma enorme fonte de energia global, de fácil acesso, mas é constantemente desperdiçada. Assim sendo, recuperar uma percentagem desta energia é uma grande expectativa

para uma sociedade mais sustentável [6]. Alguns exemplos de como se pode recuperar a energia térmica estão representados na figura 1.2.

Observa-se na figura 1.3, uma comparação de dispositivos nos quais é fornecida eletricidade por meio de uma tomada ou baterias (robôs, eletrônicos convencionais, monitores) comparado com a o lado direito da figura 1.3, onde se pode utilizar esta energia a partir de fontes de energia ambiente, que de outra forma seria desperdiçada.

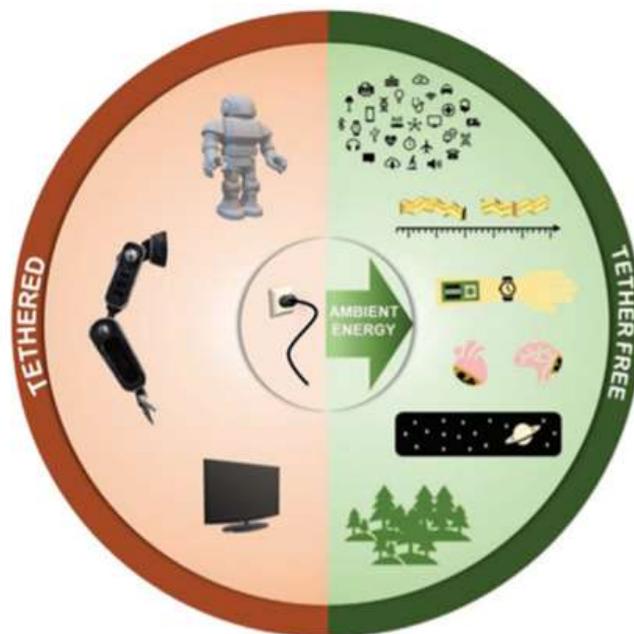


Figura 1.3 – Representação sobre a importância das amarras eletrodinâmicas e amarras livres, adaptado de [5].

Baseado na procura por avanços na investigações de energias limpas, a impressão de materiais é bastante utilizada, visto que não permite apenas uma produção e implementação mais ecológica, proporciona várias vantagens em relação a outros métodos de produção de grande escala, especificamente produção de alta velocidade e baixo custo, capacidade de padronização, compatibilidade com processo à temperatura ambiente e adequação a grandes áreas e substratos flexíveis [7]. Alguns exemplos de técnicas de impressão para este tipo de materiais e aplicações estão representados na Tabela 1.1.

Tabela 1.1 – Vantagens e desvantagens das técnicas de impressão.

	<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>
<b>Serigrafia</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Substratos flexíveis ou rígidos.</li> <li>❖ Adequado para produção em massa, constituindo uma padronização para substratos de grandes áreas [8].</li> <li>❖ Camadas homogêneas são possíveis (&gt; 10 µm) [9].</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Apenas tintas altamente viscosas ou pastas podem ser utilizadas.</li> <li>❖ Configurações e preparações complexas antes da impressão e alto custo inicial [10].</li> <li>❖ Baixa resolução [9, 11].</li> </ul>
<b>Impressão a jato de tinta</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Baixas possibilidades de contaminação e danos ao componente impresso [12].</li> <li>❖ Economia de materiais [9].</li> <li>❖ Os substratos usados podem ser flexíveis ou rígidos [9].</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Múltiplas camadas devem ser impressas para atingir a espessura desejada [13].</li> <li>❖ Incapaz de operar em frequências extremamente altas [14].</li> </ul>
<b>Impressão rolo a rolo</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Permite a produção de bandas finas, flexíveis e contínuas baseada em filme [15].</li> <li>❖ O processamento contínuo de materiais consiste na alta velocidade e automação [16].</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Os processos de fabricação normalmente são complexos e com muitas operações de componentes [17].</li> <li>❖ Problemas estáticos são comuns [17].</li> </ul>
<b>Impressão a jato de aerossol</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Amplas opções de materiais como os dielétricos e grafeno [14].</li> <li>❖ Impressão de alta resolução [14, 18].</li> <li>❖ Permite projetos de impressão multimateriais e multicamadas [18].</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ O gás de bainha é necessário no processo de impressão e isso pode aumentar o custo operacional [19, 20].</li> <li>❖ Taxa de transferência inferior em comparação com o convencional nas técnicas de impressão [10].</li> </ul>

A impressão é uma técnica versátil que transforma tintas de nanopartículas semicondutoras em dispositivos funcionais e flexíveis [21]. Condição indispensável para melhorar a eficiência de energia, é aumentar o coeficiente de Seebeck,  $S$ , e a condutividade elétrica [22]. A propagação do elétron e lacuna, são baseados no efeito Seebeck dos materiais semicondutores, nesse caso, dispositivos termoelétricos, do tipo n e do tipo p, podem converter energia térmica (que pode ser aproveitada pelo calor humano, sol ou equipamentos industriais) em energia elétrica útil [23].

Existe um forte empenho na comunidade científica na geração de energia termoelétrica para recuperação de calor residual, ocorrendo constantemente avanços na investigação pelo desenvolvimento deste tipo de materiais, melhorando as figuras de mérito dos materiais, ZT [24-26].

## **1.2. Objetivos**

Este trabalho foi realizado com o propósito de compreender e explorar o efeito termoelétrico em materiais compósitos poliméricos e posteriormente, se possível, em materiais de base polimérica impressos, como também, as características, propriedades e aplicações dos materiais utilizados, como o polifluoreto de vinilideno, PVDF, e no SEBS a seguir, estireno-etileno-butileno-estireno, como matriz e o sulfeto de bismuto,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , telureto de bismuto,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  e telureto de antimônio,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , como materiais de reforço no efeito termoelétrico.

Foram investigadas as técnicas de caracterização morfológica como microscopia eletrônica de varrimento e espectroscopia de energia dispersiva de raios-x, química como a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, e térmica como calorimetria diferencial de varrimento, a condutividade elétrica à temperatura ambiente e em função da temperatura, condutividade térmica, propriedades dielétricas, e finalmente as propriedades mecânicas. No final, o efeito termoelétrico foi estudado analisando o efeito Seebeck e a voltagem gerada pelos diferentes materiais. É imprescindível ressaltar a necessidade de desenvolver e avaliar os materiais compósitos com propriedades elétricas, mecânicas e/ou térmicas, na qual não se pode encontrar num único material.

Para produzir os compósitos, foram utilizados como materiais poliméricos o termoplástico PVDF, e o termoplástico elastômero SEBS, ambos como matriz polimérica com distintas propriedades mecânicas, o PVDF como termoplástico e o SEBS como elastômero.

## **1.3. Estrutura da Tese**

Foram estabelecidos cinco capítulos para estruturar a tese.

O primeiro capítulo descreve o enquadramento teórico da parte experimental do trabalho, demonstrando as suas principais propriedades e aplicações.

O segundo capítulo apresenta o estado da arte, onde, toda parte de fundamentação teórica auxilia na estrutura dos compósitos que foram desenvolvidos por meio de base polimérica. Será também descrito o desenvolvimento ao longo do tempo das técnicas de impressão, descrevendo a sua composição, resposta e aplicação dos compósitos utilizados.

O terceiro capítulo descreve os materiais e métodos utilizados neste trabalho. Serão descritos os procedimentos utilizados para desenvolver os nanocompósitos de base polimérica, onde apresentam os materiais, a preparação destes e as técnicas de caracterização.

O quarto capítulo apresenta os principais resultados alcançados neste trabalho com a caracterização das propriedades morfológicas, químicas, elétricas, dielétricas, térmicas e mecânicas dos diferentes compósitos produzidos.

O quinto e último capítulo, explana as conclusões de todo o trabalho.

## 2. Estado da Arte

### 2.1. Efeito termoelétrico e Seebeck

Neste capítulo vamos introduzir o efeito Seebeck e posteriormente o efeito termoelétrico, iniciando com a parte teórica deste efeito e depois com os materiais apropriados para maximizar a energia elétrica gerada utilizando este mesmo efeito [27].

Decorrente do efeito Seebeck, descoberto pelo cientista alemão Thomas Johann Seebeck em 1821 [28], os materiais termoelétricos, representam a conversão direta do calor em energia elétrica e vice-versa [29].

Os dispositivos constituídos de materiais termoelétricos têm muitas vantagens, pelo reduzido tamanho, não produzir som ou gás e ter uma alta estabilidade [30, 31]. Estes materiais incluem principalmente materiais termoelétricos inorgânicos [32, 33], polímeros condutores [34] e compósitos baseados em polímeros inorgânicos [35, 36]. Contudo, o principal motivo que limita a utilização disseminada de geradores de energia e refrigeradores termoelétricos é a sua baixa eficiência de conversão [37].

A investigação sobre materiais termoelétricos de base polimérica, procuram enfatizar o seu aumento na condutividade elétrica e no efeito termoelétrico para gerar energia elétrica [38]. No que se refere aos materiais/dispositivos termoelétricos flexíveis (FTE), estes contribuem para uma distribuição de energia confiável, à medida que a sua flexibilidade possibilita o armazenamento de energia de superfícies quentes com geometrias complexas, inclusive, mediante a energia liberada do corpo humano [27].

Decorrente a equação  $ZT = \frac{S^2 \sigma T}{k}$  (2.1), materiais eficientes termoelétricos que levam à construção de dispositivos de conversão desta energia de excelência, devem apresentar um alto coeficiente de Seebeck ( $S$ ), elevada condutividade elétrica ( $\sigma$ ) e baixa condutividade térmica ( $k$ ). Até os dias atuais as investigações sobre os semicondutores/semimetais são bem-sucedidas. Os valores de  $ZT$  acima da unidade foram determinados para materiais termoelétricos inorgânicos, tais como o telureto de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ), telureto de chumbo ( $\text{PbTe}$ ) e seleneto de estanho ( $\text{SnSe}$ ), a elevadas temperaturas, citados na tese, sendo eles, uma classe de compósito baseados em matrizes poliméricas, termoelétricos não estruturais, na qual, contém cargas inorgânicas descontínuas [39]. Outro fator a destacar, são os diversos estudos que incluem

materiais condutores, por apresentar aumento na condutividade elétrica e por conseguinte, aumentam a performance destes compósitos, tendo como exemplo de material condutor, as partículas de prata [40]. Como resultados da sua composição, estrutura e método de preparação, os compósitos termoelétricos não estruturais, obtêm uma grande variação da sua performance, entre os diversos materiais termoelétricos, dado ao fato da variabilidade do ZT [41].

Os materiais de reforço podem ser uniformemente distribuídos como matriz isoladora [42] ou podem ser revestidos no substrato escolhido, seja qual for a geometria, conforme sua aplicação [43]. No caso da prata [44] e do grafeno [45], são exemplos de materiais de reforço, na qual, tem sido bastante relatado devido à sua condutividade térmica [46].

É fundamental para o campo de materiais termoelétricos, a necessidade de otimização de uma variedade de propriedades conflitantes. Para maximizar a figura termoelétrica de mérito (ZT) de um material, necessita de uma grande termopotência (valor absoluto do coeficiente de Seebeck), alta condutividade elétrica e baixa condutividade térmica. Como essas características de transporte de cargas dependem de propriedades materiais inter-relacionadas, um diverso número de parâmetros precisa ser otimizados para maximizar o ZT dos compósitos.

Materiais como bismuto, o telúrio e o antimônio são frequentemente utilizados por seu alto desempenho para produção de materiais. Estão amplamente disponíveis e são usados predominantemente para aplicações localizadas de aquecimento/arrefecimento, e recentemente, tornaram-se disponíveis, dispositivos termoelétricos comerciais para recuperação de calor residual em grande escala [47]. Devido a isto, os investigadores estudam materiais similares que viabilizem uma forma mais comercial e verde para esses materiais termoelétricos. Entretanto são os materiais no mercado com melhor figura de mérito no efeito termoelétrico e são muito utilizados na investigação. Os polímeros (materiais inorgânicos) também desempenham uma importante função no desenvolvimento dos materiais termoelétricos e pode ser utilizado como alternativa decorrente ao seu baixo peso, flexibilidade, facilidade de síntese e sua abundância (fontes de carbono). Existem diversos materiais termoelétricos de base polimérica desenvolvidos, contudo, a figura de mérito destes é baixa devido a sua baixa condutividade elétrica e o coeficiente Seebeck, como mostrado na tabela 2.1 [48].

Existem alternativas para alterar a figura de mérito (ZT) em polímeros por dopagem com materiais adequados para melhorar o desempenho elétrico condutividade (ver as duas últimas linhas da tabela 2.1). As figuras de mérito de materiais observados na tabela 2.1, não são suficientes para uma conversão eficiente em eletricidade [49]. Dado isto, é necessário continuar a investigar materiais como uma melhor figura dos valores de mérito, aplicando tecnologias mais recentes e diferentes tipos de abordagens.

Os polímeros são macromoléculas geradas por unidades que se repetem, denominadas unidades monoméricas. O poliacetileno [50], mostrado na tabela 2.1 com os mais representativos polímeros condutores, é um polímero protótipo de cadeia conjugada, na qual, quando a densidade dos portadores de carga nesses estados é muito elevada, o material torna-se um condutor elétrico.

Entre os restantes polímeros condutores, o polipirrol (PPy) é especialmente promissor para aplicações comerciais devido à sua boa estabilidade ambiental, síntese fácil e maior condutividade do que muitos outros polímeros condutores.[51]

Tabela 2.1 – Figuras de mérito de diferentes materiais poliméricos, descritos com sua condutividade elétrica, coeficiente de Seebeck, condutividade térmica e ZT.

<b>Polímero</b>	<b><math>\sigma</math> (S/cm)</b>	<b>S (<math>\mu</math>V/K)</b>	<b><math>\kappa</math> (W/m K)</b>	<b>Figura de mérito (ZT)</b>	<b>Ref</b>
<b>Poliacetileno</b>	4.990-11.560	11.4-28.4	0.7	0.47-0.38	[52]
<b>Polipirrol</b>	100	12	0.1-0.2	0.002	[53]
<b>iwPolianilina</b>	7.000	7	0.1-0.2	0.051	[54]
<b>Politiofeno</b>	100	21	0.1-0.2	0.0066	[55]
<b>Poliparafenileno</b>	$10^5$	12	0.1-0.2	$2.1 \times 10^{-10}$	[56]
<b>Poli-p-fenilenovinileno</b>	$10^5$	7	0.1-0.2	$7.2 \times 10^{-11}$	[56]
<b>Policarbazolenovinileno</b>	0.005	230	0.1-0.2	$8 \times 10^{-5}$	[57]
<b>PEDOT:PSS</b>	55	13	0.1-0.2	0.0014	[58]
<b>PEDOT:PSS</b>	900	75	0.24	0.42	[59]

Na Tabela 2.2 estão representados alguns materiais termoelétricos mais utilizados na literatura no desenvolvimento de materiais termoelétricos flexíveis (FTEGs), e é possível observar o fator de potência, o ZT, número de pares termoelétricos,  $\Delta T$  e a potencia máxima gerada para cada um dos materiais escolhidos [27].

Tabela 2.2 - Alguns materiais termoeletricos utilizados para o desenvolvimento deste tipo de compósitos.

<b>Materiais</b>	<b>Fator de potência (PF) (<math>\mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}</math>)</b>	<b>Figura de mérito (ZT)</b>	<b>Número de pares termoeletricos</b>	<b><math>\Delta T</math> (K)</b>	<b>Potência máxima gerada (<math>\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}</math>)</b>	<b>Ref</b>
<b><math>\text{Bi}_2\text{Te}_3</math></b>	4870	1	-	-	-	[60]
<b><math>\text{Sb}_2\text{Te}_3</math> (tipo p)</b> <b><math>\text{Bi}_2\text{Te}_3</math> (tipo p)</b>	4045(p) 2030(n)	0,67 (p) 0,53 (n)	100	40	0,032	[61]
<b><math>\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3</math> (tipo p)</b>	3000	1	4	80	54	[21]
<b>PEDOT:PSS</b>	0,04	$9,5 \times 10^5$	5	75,2	0,012	[58]
<b>PEDOT:PSS (tipo p)/grafeno dopado com azoto (tipo n)</b>	-	-	-	10	-	[29]

### 2.1.1. Técnicas de Impressão

#### 2.1.2. Serigrafia

Atualmente podemos encontrar uma grande variedade nas técnicas de impressão de última geração usadas para dispositivos e aplicações eletrônicas ou termoeletricas, entre muitas outras técnicas [62]. Destaca-se entre esses diferentes métodos, a impressão de dispensador [63], impressão a jato de tinta continua [47], serigrafia [47], impressão rolo a rolo [17] e impressão a jato de aerossol [64]. Na tabela 1.1, anteriormente apresentada, foram descritas as maiores vantagens e desvantagens de cada técnica.

A técnica de serigrafia é muito utilizada nos processos de impressão comercial e recentemente foi implementada maioritariamente nas aplicações eletrônicas [65]. Por ser mais rápido e versátil em relação as outras ferramentas de impressão, a serigrafia une simplicidade, acessibilidade, velocidade e adaptabilidade ao processo de fabricação [66-68].

Molde ou malha padronizada são utilizados frequentemente como modelo, onde a tinta com uma viscosidade entre (100–100.000 cP) [69] é forçada sobre a malha usando um instrumento

similar a um rodo, podendo determinar a deposição e espessura de acordo com a viscosidade da tinta usada, da densidade da malha ou do número de passagens [70].

Com a enorme diversidade de substratos (polímeros transparentes ou resistentes à água entre muitos outros), tintas disponíveis e adequadas para utilização na impressão da tela, beneficia escolher este método em relação aos restantes. Dessa forma, a viscosidade da tinta é importante para que ocorra a distribuição completa da tinta pela máscara da tela, atingindo assim uma alta rugosidade da superfície [11].

Em consideração as propriedades e viscosidade da tinta, apresentam-se valores definidos entre 50-100  $\mu\text{m}$  decorrentes as resoluções de impressões, aumentado por muitas vezes o tempo de secagem [71]. A partir disso, possibilita-se a impressão de camadas mais espessas, propiciando impressões de estrutura com baixa resistência elétrica, também com polímeros condutores, contribuindo para uma resistividade menor em volume em virtude de uma camada mais espessa e homogeneização da estrutura [72].

### **2.1.3. Impressão a jato de tinta**

A impressão por jato de tinta é caracterizada por sua padronização sem contato, livre de problemas mecânicos, tem baixa resolução, não há contaminações decorrentes do contato direto da superfície por meio de alguma ferramenta, é flexível e adaptável, e dessa forma, facilita o processo, reduz o consumo de materiais e energia [73].

A partir de gotículas de tinta dispensada sobre os substratos, essa impressão produz uma imagem digital [74]. O volume da gota pode variar entre 2 e 40 ml, dependendo do tamanho do orifício e da forma de onda de condução. Conforme uma gota atinge a superfície do dispositivo, ela pode se espalhar dentre 20 a 200  $\mu\text{m}$ , necessitando avaliar o volume da gota e a viscosidade da tinta na superfície [73]. Utilizam-se tintas condutoras baseados em diferentes materiais, por exemplo, a tinta à base de nanopartículas de prata, obtém excelente condutividade e é bastante utilizada [74].

Outro fator, é a sua velocidade de impressão extremamente alta para grandes volumes de produção, mesmo ela já sendo um método de impressão em série. Isso pode ser obtido

aumentando a frequência de jato de tinta para mais de 50 kHz e a quantidade de injetores em uma cabeça de impressão [73].

Dentro do princípio geral desta técnica encontram-se dois métodos diferentes, jato contínuo e gota sob demanda. A técnica de jato contínuo é usada inicialmente para a impressão de imagens, onde, a compreensão e o controle adequados da formação do jato e do movimento subsequente dos materiais lançados requerem estudos físicos das propriedades do material, tendo esse como exemplo a ser utilizado nessa técnica, polímeros, tecido, papel, vidro, plástico, entre outros [75, 76].

As impressoras a jato de tinta sob demanda só dispensam gotas de tinta se for necessário, não havendo em seu sistema a deflexão e reciclagem. Entretanto, apenas de duas formas se força a tinta a sair por meio da abertura de impressão, a por efeito térmico ou piezoelétrico [77].

Com sua forma de impressão versátil, o método de impressão por jato de tinta mostra-se rentável em termos de custo e facilidade de impressão, obtendo uma variedade de dispositivos e fornecendo impressão de diversos tipos de materiais/substratos, como exemplo, os polímeros [78], polímeros estruturais [79], cerâmicos [80], nanopartículas [81], metais [82], entre outros.

Um fator a acrescentar é a superfície do substrato, a limitação de utilização dessa tecnologia, decorrente a sua viscosidade e solubilidade da tinta [83]. Dentro dos métodos de impressão encontram-se outros exemplos, como o de rotação de revestimento [84], gravura química [85], barra de revestimento [86], flexografia [87], impressão litográfica [88], entre outros.

#### **2.1.4. Impressão rolo a rolo**

A impressão rolo a rolo tem sido ativamente investigada para a fabricação de vários dispositivos eletrônicos. Esse estilo de impressão é baseada em gravação, que utiliza uma tecnologia de impressão popular para dispositivos fotovoltaicos orgânicos [89], gravando a imagem desejada num carimbo de padronização num rolo e, em seguida, a tinta é transferida para o substrato. Uma lâmina raspa o cilindro antes de entrar em contato com o substrato, removendo o excesso de tinta das áreas não imprimíveis e deixando a quantidade certa de tinta nas células [29].

Normalmente, dispositivos flexíveis de grande área, incluindo eletrônicos embutidos em roupas, grandes monitores flexíveis, entre outros compostos de transistores de filme fino, que podem ser facilmente padronizados por esses métodos de impressão rolo a rolo. O tamanho pode ser aumentado para alguns metros de largura e 50 km de comprimento a uma fração do custo dos métodos tradicionais de fabricação de semicondutores de dispositivos termoelétricos baseados em ligações p-n específicas [29].

### **2.1.5. Impressão a jato de aerosol**

A impressão a jato de tinta é um processo de deposição baseado em solução, sem contato, aditivo e sem máscara, no qual, os materiais são padronizados em resolução e alta velocidade, sendo ela linear, de poucos metros por segundo, e que são normalmente geradas em frequências de 1 a 20 kHz [90]. É uma tecnologia bem conhecida e amplamente estabelecida com dois tipos principais, contínua e com bastante procura. As impressoras a jato de tinta contínuo usam eletrodos de placa para carregar seletivamente gotas individuais num jato, onde, sairão carregadas e desviadas por um campo elétrico para um substrato, enquanto as gotas não carregadas caem num sistema de paralelo para reciclagem [47]. Nos sistemas de jato de tinta ejetadas sob demanda, ocorre a aplicação de pulsos de tensão, ejetando as gotas de tinta por uma onda de pressão, desenvolvidas por movimentos mecânicos de desempenhos cerâmicos piezoelétrico, diminuindo assim, o desperdício e irá ajudar numa série de objetivos para um desenvolvimento sustentável [91].

No jato de tinta de gota térmica sob demanda, pequenos elementos térmicos causam a formação de bolhas de vapor dentro da cabeça de impressão perto do orifício de saída. A rápida expansão e colapso das bolhas causa a ejeção das gotas. Em cabeças de impressão acionadas por piezoelétricas, gotas são expelidas por ondas acústicas que são induzidas pela deformação mecânica do canal de tinta por um elemento piezoelétrico. O transdutor piezoelétrico é controlado por um sinal de tensão elétrica otimizado para o volume, velocidade e frequência de gotas. As tintas para impressão a jato de tinta térmica são limitadas por seu ponto de ebulição - os elementos de aquecimento devem vaporizá-las - então o jato de tinta acionado por piezoelétrico domina em aplicações para tintas funcionais não tradicionais, como materiais termoelétricos [47].

Propriedades críticas para tintas em impressão sob demanda vai de acordo com a densidade da tinta, viscosidade e tensão superficial. A ejeção de gotículas resulta da superposição de ondas acústicas consecutivas que transmitem pulsos de pressão grandes o suficiente para superar a dissipação viscosa e a energia para criar uma nova superfície. A velocidade do som na tinta depende de sua densidade [47].

A viscosidade atua para amortecer o excesso de ondas acústicas e o movimento do fluido para redefinir o fluido antes do próximo pulso. A viscosidade também se equilibra com a tensão superficial no jato de fluido ejetado para criar, idealmente, uma única gota [92]. A dinâmica envolvida na ejeção de gotículas pela cabeça de impressão piezoelétrica envolve um acoplamento altamente complexo de domínios elétricos, acústicos e fluidos em escalas de comprimento variáveis [93].

### **3. Materiais e métodos**

Abordaremos nesse capítulo toda a parte experimental desenvolvida, tendo ênfase nos materiais e métodos de processamento utilizados, nas técnicas de caracterização e por fim da impressão destes compósitos.

#### **3.1. Materiais**

##### **3.1.1. Polímeros**

Na elaboração deste trabalho experimental utilizou-se o polímero PVDF com a referência 6010 da empresa Solvay com a referência Solef 6010 e com uma densidade de  $1.75 \text{ g/cm}^3$ , já para o polímero SEBS, da empresa DynasolElastomer Company com a referências 6120, com um rácio de 68/32 de estireno/butileno-etileno.

Foram utilizados como materiais o SEBS e o PVDF, como matrizes poliméricas para entender e comparar compósitos mais flexíveis com outros quimicamente mais estáveis. A escolha do PVDF decorre por meio de suas características ao nível de equilíbrio térmico a elevadas temperaturas, eficiente resistência química e excelentes propriedades elétricas e mecânicas [94]. É mais estável quimicamente, sendo ele semicristalino, apresenta uma boa resistência química e ambiental devido às forças de coesão intermoleculares associadas às estruturas cristalinas [95].

Este polímero é versátil, na medida em que, de acordo com as condições de preparação, permite a obtenção de quatro estruturas cristalinas diferentes, representadas sob a forma de fases ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\delta$ ) [96]. É evidente que o PVDF seja uma alternativa interessante, ainda que necessite de atenção pelo uso de solventes tóxicos, como o N-metil pirrolidona (NMP) [97]. Contudo, já é uma realidade a aposta em novos materiais poliméricos que contribuam no melhoramento das propriedades, além de possibilitarem o recurso a solventes menos perigosos [98].

O SEBS é elastomérico e tem melhores propriedades mecânica, isto é, com uma grande capacidade de deformação e recuperação imediata após a remoção da carga aplicada. Como ele não é tóxico, acaba não apresentando efeitos ao nível de citotoxicidade [98]. Entre suas características, apresenta incrível propriedade decorrente a resistência ao calor, tal como a sua facilidade de processamento, compatibilidade com os polímeros e um bom movimento entre resistência à força e à compressão [99].

### **3.1.2. Solventes**

No caso do PVDF o solvente utilizado é a dimetilformamida, DMF, do inglês, dimethylformamide e no SEBS é o éter ciclopentilmetílico, CPME, do inglês, cyclopentyl methyl ether. A escolha de um solvente, baseado no conceito de química verde ou sustentável para o CPME, tem como objetivo desencadear na comunidade científica acadêmica e industrial o interesse no desenvolvimento e implementação de produtos químicos, com redução e eliminação de substâncias perigosas, protegendo e beneficiando as pessoas, a economia e o meio ambiente, evitando assim, a poluição [100].

A Tabela 3.1 denota diversos tipos de solventes regularmente utilizados na produção industrial e na investigação científica laboratorial, caracterizados em três esferas diferentes, conforme necessidade de uso e interesse: preferíveis, usáveis e indesejáveis.

Tabela 3.1 – Lista para a escolha de solventes, destinado a indústrias e laboratórios acadêmicos de investigação, adaptado de [101].

<b>Preferíveis</b>	Água, acetona, etanol, isopropanol, 1-propanol, acetato de etilo, acetato de isopropilo, metanol, butanona, 1-butanol, tercbutanol.
<b>Usáveis</b>	Ciclohexano, heptano, tolueno, metilciclohexano, éter metil-tercbutílico, isooctano, 2-metiltetrahidrofurano, ciclopentil metil éter, xilenos, dimetilsulfóxido, ácido acético, etilenoglicol.
<b>Indesejáveis</b>	Pentano, hexanos, éter diisopropílico, éter etílico, diclorometano, dicloroetano, clorofórmio, metilpirrolidona, piridina, dimetilacetamida, acetronitrilo, tetrahidrofurano, dioxano, dimetoxietano, benzeno, tetracloreto de carbono.

O DMF é conhecido como uma das amidas mais simples, apresenta uma vasta utilização na química, na rede farmacêutica, entre outros. Uma das suas propriedades únicas é que este é completamente solúvel com a água em várias proporções, tornando-o um solvente bastante utilizado [102], onde se podem observar algumas das suas características na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Características dos solventes DMF e CPME.

<b>Solvente</b>	<b>Estrutura química</b>	<b>Ponto de ebulição (°C)</b>
<b>DMF</b>	$\text{H-CO-N}(\text{CH}_3)_2$	153
<b>CPME</b>	$\text{C}_6\text{-H}_{12}\text{-O}$	106

O solvente ciclopentil metil éter é considerado um solvente “verde”, usado em reações químicas de síntese, ao invés do uso de solventes perigosos. Dentre as suas ótimas características, a adequação estável das condições ácidas e básicas, a baixa formação de peróxidos e um pequeno intervalo baseado nos limites de explosividade, desenvolve uma forma segura para solventes convencionais à base de éter. Correlaciona também, que por ser um solvente facilmente recuperável, pode ser evidenciado por uma baixa solubilidade na água, além de determinar um baixo nível de energia para a sua vaporização, em razão do seu ponto de ebulição de 106 °C [103].

A sua demanda vem crescendo na indústria farmacêutica, bem como nas indústrias eletrônicas e de fragrâncias, pois possui excelentes propriedades únicas e é amplamente aplicável como substituto de outros solventes [104].

### **3.1.3 Partículas de reforço**

Foram utilizados diferentes materiais de reforço (semicondutores como o  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  e  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  (PVDF) e  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ /SEBS) da Sigma Aldrich, e diferentes percentagens dos mesmos. As percentagens dos materiais de reforço utilizadas são 50% e 80% para os materiais semicondutores, sendo eles dos polímeros PVDF e SEBS. Todas estas percentagens são em massa nos respectivos compósitos.

A conexão entre a partícula de reforço e sua ligação à matriz são de extrema relevância, na qual, influenciam as propriedades finais dos compósitos [105]. As melhorias associadas a rigidez, resistência e tenacidade (energia mecânica) [106], atribuiu em sua parcela o volume de partícula, tamanho de partícula e propriedades de interação da partícula ou matriz [107].

Nos últimos tempos, materiais com tamanho de partícula abaixo de 100 nm, denominado nanomateriais, vem surgindo com uma grande diversidade, cujo objetivo, tem sido seu uso como reforço para os compósitos poliméricos [108]. A performance ideal dos nanocompósitos poliméricos, ocorre quando os nanocompósitos são dispersos na matriz polimérica sem acarretar aglomerações [105].

## **3.2. Preparação de Amostras**

A preparação das amostras começou pelos polímeros sem adição de nenhum tipo de partículas. Desta forma, 1 g do PVDF foi pesado numa balança analítica de laboratório, modelo Semimicro MS-TS, logo após, com o auxílio de uma pipeta foi medido 6 ml de DMF, adicionado no copo de vidro, anteriormente limpo e seco, com 25 ml de volume. Juntamente com um agitador magnético, tapou-se a solução com parafilme, e posicionado numa placa de agitação magnética durante 3 horas, em temperatura ambiente, até o PVDF dissolver completamente, como é ilustrado na Figura 3.1.

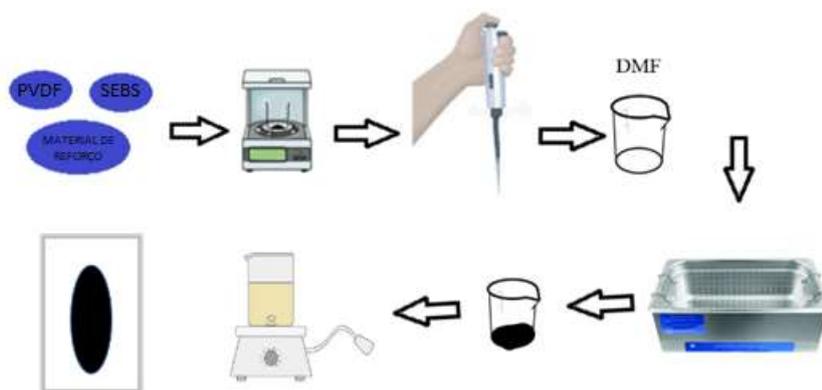


Figura 3.1 - Ilustração esquemática do procedimento para o desenvolvimento dos compósitos SEBS e PVDF.

Decorrente a dissolução completa do PVDF, usou-se um vidro (com uma área de 30×20 cm) anteriormente limpo com álcool, para colocar a solução de PVDF/DMF. Utilizou-se o espaçador para realização do filme, com cerca de 450 µm de espessura, espalhando com cuidado sobre o vidro, a fim de evitar aglomerações na amostra, como demonstrado na etapa final da Figura 3.2. Posteriormente, o vidro com o filme PVDF foi colocado no forno, a uma temperatura de 210 °C, por cerca de 15 minutos, para que evaporasse todo o solvente e o PVDF cristalizasse na fase apolar denominada de fase  $\alpha$ , que é mecanicamente mais estável. Os compósitos de PVDF reforçados com  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  e  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , foram preparados adicionando inicialmente o DMF com a respectiva quantidade de nanopartículas e colocando nos ultrassons (ATU, Modelo ATM40-3LCD) por 2 h para dispersar e desaglomerar as partículas de reforço. As percentagens do material de reforço em 50 e 80% para o  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , e 50% para  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  e  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , respectivamente, como identificado na Tabela 3.1. Após este passo inicial, o 1 g de PVDF foi adicionada à solução DMF/partículas de reforço durante 3 h no agitador magnético à temperatura ambiente para completa dissolução do PVDF. A finalização do procedimento para obter a amostra é similar ao PVDF puro, onde a solução é despejada num vidro e levada ao forno a 210 °C por 15 min, para completa evaporação do solvente e funde o PVDF na fase  $\alpha$ .

Para produção de amostras de SEBS o processo é similar. Começa por ter sido pesado na balança analítica 1 g de SEBS num copo de vidro, anteriormente limpo e seco com 25 ml de volume, de seguida, utilizando uma pipeta, onde foram medidos 6 ml de CPME. De seguida a solução CPME/SEBS é colocada numa placa de agitação magnética por 3 h até completa dissolução do SEBS. Finalmente a solução é colocada num vidro, previamente limpo, e com a ajuda do espaçador, é feito com 450 µm de espessura o filme com a solução. A solução é deixada

à temperatura ambiente, durante 12 horas, para completa evaporação do solvente. Para processar o compósito, previamente foram pesadas e dispersadas as nanopartículas num banho de ultrassons (ATU, Modelo ATM40-3LCD) por 2 horas juntamente com 6 ml de CPME, sendo feita a mudança da água regularmente, para que se mantivesse entre as temperaturas abaixo de 30 °C. Seguidamente, foi adicionada 1 g de SEBS e dissolvido no agitador magnético por 2 horas para completa dissolução, foi deixado a temperatura ambiente, durante 12 horas, para completa evaporação do solvente. O compósito  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , foi elaborado a partir da dissolução do CPME, obtendo a percentagem do material de reforço em 50%, também identificado na tabela 3.1.

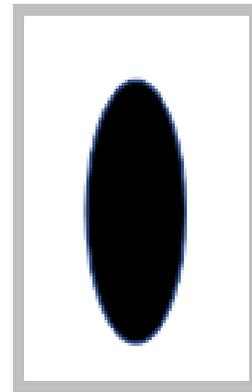
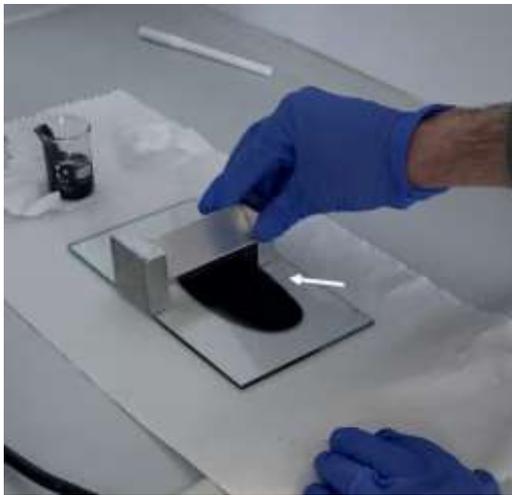


Figura 3.2 - Extensor usado para produção dos filmes poliméricos. Exemplo de como fica após evaporado.

Tabela 3.3- Características dos polímeros usados na atividade experimental.

<b>Polímero</b>	<b>Material de reforço</b>	<b>Nomenclatura</b>	<b>Porcentagem do material de reforço em peso (%)</b>
<b>PVDF</b>	Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	-	0
		50Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> /PVDF	50
		80Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> /PVDF	80
	Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	-	0
		50Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> /PVDF	50
		-	0
<b>SEBS</b>	Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	50Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> /PVDF	50
	Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	-	0
		50Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> /SEBS	50

Foram usados o termoplástico PVDF devido à sua resistência química e boas propriedades mecânicas, para além de ser um polímero que apresenta uma maior constante dielétrica e por ser bastante utilizado em dispositivos termoelétricos por isso mesmo [109], como exemplificados na Tabela 3.4. Ao PVDF foram adicionadas partículas do tipo p e do tipo n. O uso do SEBS foi essencial por ser um substrato macio e elástico, caracterizado por sua sensibilidade à pressão, onde irá aumentar significativamente, permanecerá com alta condutividade e ótimo desempenho termoelétrico [110].

O Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> e os seus componentes Sb, S, Se, são os materiais termoelétricos mais usados comercialmente por várias décadas, sendo estes os primeiros materiais termoelétricos descobertos há cerca de 70 anos, esses semicondutores são muito abundantes, tendo um pico da figura de mérito de 1,2 à temperatura ambiente, o que torna esses materiais úteis para resfriamento e geração de energia [111], com isso, caracteriza-se por ser um segmento de baixo custo e alto rendimento, referido por,

$$Z = \frac{S^2 T}{\rho_E k} \approx 1 \quad (3.1)$$

onde, S é o coeficiente de Seebeck,  $\rho_E$  resistividade elétrica, k condutividade térmica e T temperatura absoluta [24].

### **3.3. Técnicas de Caracterização**

#### **3.3.1. Microscopia eletrônica de varrimento**

Os feixes de elétrons são utilizados na técnica da SEM, do inglês scanning electron microscopy, onde, é usado para desenvolver imagens de um vasto número de materiais, permitindo assim, alcançar uma resolução nas imagens até três ordens de grandeza, caso comparado com o uso de radiação visível [112].

Com esta técnica, é possível observar e caracterizar a superfície das amostras de modo a gerar informações baseado em sua morfologia microestrutural e da composição como demonstrado nas figuras em 4.1 a 4.3 (caracterizadas nas propriedades morfológicas 4.1). O objetivo do feixe de elétrons é focar num ponto específico, onde, será guiado até a superfície da amostra. A relação entre o feixe com a superfície ocasiona a emissão de elétrons, onde, são usados para criar uma imagem, na qual, a resolução vai de acordo com o diâmetro do feixe de elétrons, não podendo ser observado, se o objeto tiver uma dimensão inferior [113].

Utiliza-se a técnica de SEM para verificar amostras condutoras, se caso essa amostra não obter resultados, é realizado um pré-tratamento da amostra, na qual, são revestidas por uma superfície condutora, que normalmente é um filme metálico, com intuito de impedir aglomerações de carga na superfície da amostra, que dificulte com que o feixe de elétrons entre em contacto coma a amostra [114].

Os elementos básicos permitem o funcionamento e aplicações dos fundamentos da técnica SEM, mostrando também, suas respectivas funções [114]. Nas figuras em 4.1 a 4.3, tem-se uma ótima resolução da estrutura em corte transversal e de superfície, onde, apresentam-se cada um dos componentes básicos descritos anteriormente.

#### **3.3.2. Espectroscopia de energia dispersiva de raios-x**

Os princípios de EDX, do inglês, energy dispersive x-ray spectroscopy, é preparado para detectar elementos que possuam um número atômico maior do que o boro, por meio do microscópio eletrônico de varredura, onde essa concentração é de pelo menos 0,1% [115]. O uso de EDX é necessário quando precisa avaliar e identificar materiais, contaminação, seleção de

controle de qualidade e possibilitando analisar, detecção de pontos em regiões menores que 10 cm de diâmetro.

Para conseguir gerar os raios-x característicos, ocorre uma colisão com o feixe da microscopia eletrônica de varrimento, onde as amostras iram se interagir com o feixe. De acordo com o princípio, não existem elementos com o mesmo espectro de emissão de raios-X, eles conseguem-se distinguir e medir baseado na sua concentração na amostra [115].

A partir do feixe primário de elétron, ocorrerá um contacto do núcleo com o átomo da amostra resultando o raio-x [116]. Exemplificam-se dois tipos de emissão de raio-x: o contínuo, no qual, é gerado causando a desaceleração do elétron e que não é necessário para identificação dos elementos na amostra, mas é preciso identificar para conseguir a diferenciação. Em contrapartida, os raios-x característicos geram uma resposta do elétron na camada superior, onde, preenche a abertura desse elétron na camada do núcleo e fará a relação do espectrômetro dispersivo de energia, ocasionando a medição fundamental para a amostra [116], como mostrado nas figuras em 4.4 a 4.8.

### **3.3.3. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier**

O FTIR, do inglês, fourier transform infrared spectroscopy, é um estilo de espectroscopia, em que, a radiação incide sobre a amostra, a outra parte é absorvida e o que resta, passará sobre a mesma sendo transmitida. O infravermelho é usado na região do espectro eletromagnético, podendo ser utilizada para demonstrar os picos de absorção equivalente as frequências, vibrações e/ou rotações das ligações moleculares do material. Conforme for menor a massa do átomo, mais forte será a sua ligação, e conseqüentemente, a frequência de vibração também será maior, havendo um intervalo no número de onda 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  [117].

À vista disso, pode-se citar o PVDF, onde, suas fases cristalinas possuem vibrações moleculares específicas, por obterem estruturas moleculares divergentes e também diferentemente proporcionais cristalinas em cada fase, se beneficiando ou limitando alguns tipos de vibrações dos grupos de átomos componentes das cadeias poliméricas. Deste modo, a cada fase cristalina, denota características das bandas de absorção, possibilitando identificar de forma clara nas figuras 4.9 e 4.10 [118].

A lei de Lambert-Beer é atribuída para absorção do infravermelho, sendo utilizado para designar a fração volumétrica do PVDF. Esse mecanismo é representado conforme as amostras do compósito, onde,  $A_{\alpha}$  é a absorbância máxima característica da fase  $\alpha$  e  $A_{\beta}$  é a absorbância máxima característica da fase  $\beta$  [118], sendo representada pela equação 3.2:

$$A_{\alpha,\beta} = \log \frac{I_{0\alpha,\beta}}{I_{\alpha,\beta}} = K a_{\alpha,\beta} \cdot C f_{\alpha,\beta} \cdot L \quad (3.2)$$

No qual, o  $K a$  é o coeficiente de absorção a um determinado número de onda,  $C f$  é a concentração molar de cada fase e  $L$  é a espessura da amostra [118].

### **3.3.4. Calorimetria diferencial de varrimento**

O DSC, do inglês, differential scanning calorimetry, é um método que mede a diferença de energia disponibilizada a substância para ser verificada, como também, utiliza a verificação do material de referência em função da temperatura, tendo exemplo, a fase cristalina do polímero possibilitando a evolução controlada da temperatura. À vista disso, mencionam-se dois tipos de medições por DSC, a calorimetria diferencial de varrimento com compensação de potência e a calorimetria diferencial com fluxo de calor [119].

Em 1964, por meio da empresa Perkin-Elmer Co, foi desenvolvido o DSC por compensação de energia. Nessa técnica, a amostra e a referência estão em espaços separados com fornos individuais, sendo analisada a temperatura e energia, gerando filamentos de platina similares, agindo assim, como termômetros de resistência ou aquecedores [119].

A partir desta técnica, foram realizadas experiências baseadas na faixa de temperatura entre 30-210°C, com um intervalo de temperatura de 2°C/min, dentre aquecimento e arrefecimento, possibilitando avaliar as transformações, em virtude da energia ser equivalente à energia envolvida na reação [120].

De forma que os picos de DSC não se baseiam somente na fase cristalina do polímero, as características morfológicas são descritas também pelos seus defeitos e tamanho cristalino [121].

### 3.3.5. Condutividade Elétrica

A diferença da passagem de corrente elétrica (I) de um dado material é determinada pela sua resistência elétrica (R) e pode ser afetada por diversos fatores, como a resistividade intrínseca ( $\rho$ ) do material e a sua geometria (comprimento, espessura ou área) [122].

Segundo a lei de Ohm, o sistema é bastante simples, onde a tensão elétrica (V) é determinada por  $V = R \times I$  [123]. Isso implica, que a tensão elétrica é proporcional à corrente elétrica com um fator de correção que é a resistência do material, obtendo-se assim a lei de Ohm. Pode-se calcular a resistência através da curva I-V (curvas de intensidade de corrente elétrica-diferença de potencial) [124].

Para determinar a resistividade, utiliza-se valores da resistência dos materiais, e a geometria como a sua área dos elétrodos (A.) e a espessura da amostra (L). A condutividade elétrica ( $\sigma$ ) relaciona-se ao inverso da resistividade elétrica e é utilizada para definir o carácter elétrico do compósito [124]. A resistividade e a condutividade elétrica determinam-se usando a equação 3.3.

$$\rho = 1/\sigma = R \frac{A}{L} \quad (3.3)$$

### 3.3.6. Condutividade elétrica com temperatura

Para medir a condutividade elétrica com a temperatura foram utilizadas as curvas corrente-tensão representativas para os compósitos PVDF e SEBS, com diferentes cargas, sendo medida a temperatura pela máquina Keithley 487 Picoammeter/fonte de tensão.

Os materiais de reforço utilizados são o  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  embebidos nas matrizes de PVDF ou SEBS, 2 vezes num intervalo de 2 minutos para cada amostra em 4 diferentes temperaturas, 50, 70, 110 e 150 °C. As realizações desses ensaios têm como propósito estudar a influência da variação de temperatura em cada amostra e como varia a sua condutividade elétrica [125].

Tabela 3.4 - Temperaturas ao longo da análise.

<b>Patamar de estabilidade</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
<b>Temperatura (°C)</b>	50	70	110	150

Para caracterizar a resistividade elétrica das amostras, como ilustra a figura 3.5, foram utilizados dois eletrodos retangulares paralelos com tinta de prata (da Agar Scientific com a referência AGG3790) para garantir um bom contato elétrico. As suas dimensões foram entre 6 e 9 mm de largura com uma distância entre 9 e 13 mm e uma espessura entre 20 e 53 mm da amostra, aproximadamente, onde a tensão foi aplicada e a corrente medida pelo mesmo picoamperímetro, mencionado no texto acima. Observa-se também, na figura 3.3B, o equipamento linkam com a referência THMSE 600, usada para controlar a temperatura das amostras.

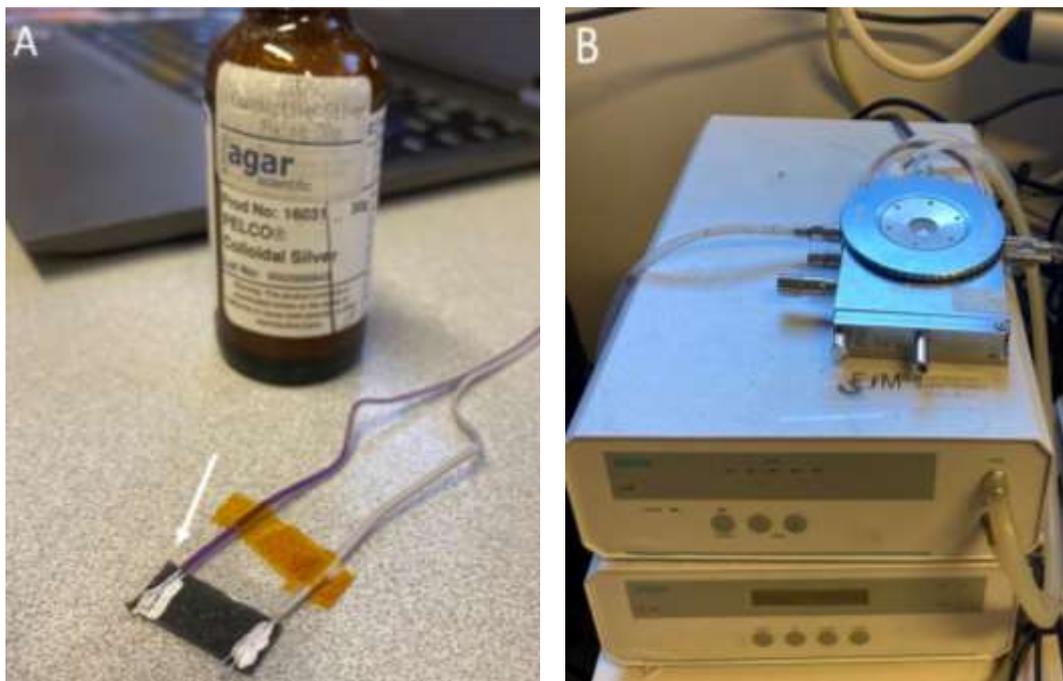


Figura 3.3 - Medição da resistividade elétrica (A) THMSE 600 - LINKAM usado para aquecer e arrefecer a amostra (B).

### 3.3.7. Constante Dielétrica

O princípio dielétrico inclui a parte objetiva da permissividade dielétrica ( $\epsilon'$ ), caracterizada pela capacidade de armazenar carga elétrica nos materiais, a parte imaginária da permissividade ( $\epsilon''$ ), configura a energia indispensável para formar dipolos, que é proporcional ao equilíbrio, e ainda há a perda dielétrica, que é um fator de dissipação [126], onde, foram medidos e calculados nesta tese.

É importante destacar os fatores a serem analisados decorrentes a perda dielétrica de um material a ser utilizado, pois, o respetivo material poderá aquecer em razão do consumo por parte da energia elétrica. Calcula-se os parâmetros dielétricos pelas equações 3.5 e 3.6 [127, 128],

$$C = \epsilon' \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (3.5)$$

onde,  $d$  é a espessura entre os elétrodos,  $A$  é a área do elétrodo,  $\epsilon_0$  é a permissividade do vácuo ( $8,85 \times 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$ ) [129],  $\epsilon'$  é a parte real da constante dielétrica, determinando os fundamentos entre a capacidade de um condensador com um dielétrico  $C_d$ , entre as placas e sem um dielétrico  $C_0$  e entre as suas placas  $\frac{C_d}{C_0}$ . Tendo a constante dielétrica  $\epsilon$ , determinada pela função complexa,

$$\epsilon = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (3.6)$$

onde,  $\epsilon''$  é a perda dielétrica da energia média, estabelecida pela direção dos dipolos, caracterizando a parte imaginária.

A  $\tan \delta$  (tangente do ângulo), é frequentemente utilizada para medir a perda dielétrica, sendo calculada por:

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (3.7)$$

As medidas foram realizadas usando um Quadtech (1929 Precision LCR), para medição de propriedades dielétricas de uma determinada amostra, como apresenta a figura 3.4. A frequência altera-se entre 20 Hz a 1 MHz, em temperatura e pressão ambiente e a voltagem aplicada é de 1 V.



Figura 3.4 – Quadtech (1929 Precision LCR Meter), usado para medição de propriedades dielétricas de uma determinada amostra.

Nas amostras preparadas por dissolução, foram depositados elétrodos de ouro, tendo este (>99% de pureza), com uma espessura média de 20 nm e posteriormente, condicionadas na máscara, como mostra a figura 3.5<sup>a</sup>, pela técnica de pulverização catódica (sputtering), com o equipamento Polaron (SC502 sputter coater) e o suporte que auxilia para deposição dos elétrodos de ouro, como mostra a figura 3.5B, respetivamente.



Figura 3.5 – Máscara utilizada para deposição de elétrodos de ouro em volume (A); Suporte utilizado para a deposição dos elétrodos de ouro (B).

### 3.3.8. Condutividade Térmica

Similarmente à condutividade elétrica, a condutividade térmica é uma importante característica destes materiais compósitos para a investigação do efeito termoelétrico. O aumento na condutividade térmica, acentuará características dos compósitos a altas temperaturas, dado que, a dispersão do calor será mais eficaz, prevenindo a degradação e garantindo uma melhor aplicação e processamento do polímero [130].

Em composições semelhantes, a difusividade térmica ( $\alpha$ ) e a condutividade térmica ( $\kappa$ ) são correlacionadas pela densidade  $\rho$  ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) e capacidade de calor específica  $c_p$  de acordo com a equação 3.4:

$$\kappa = \alpha \times \rho \times c_p \quad (3.4)$$

Onde o  $\rho \times c_p$  juntos, podem ser indicados como a capacidade de calor volumétrico ( $\text{J}/(\text{m}^3 \cdot \text{K})$ ) [131].

A medida que a difusividade térmica avalia o processo de equilíbrio térmico, a condutividade térmica representa a capacidade de um corpo de transportar calor. Contudo, nem todo resultado de um valor mais alto irá caracterizar que o calor será melhor dissipado, já que a pressão constante é relacionada entre a condutividade térmica e a capacidade volumétrica de calor [132].

### 3.3.9. Propriedades Mecânicas

Podemos avaliar a ação do material decorrente as suas propriedades mecânicas, quando este for passível a cargas externas (esforços). Esta análise é baseada pela eficiência dos materiais resistirem ou conduzirem esses esforços não havendo modificação ou deformação de modo desordenado.

Classificam-se algumas propriedades mecânicas, como a elasticidade, onde ocorre a aplicação de uma força no material e ele consegue voltar ao seu formato e dimensões iniciais [133]. E a plasticidade, na qual acontece à medida que uma força é aplicada no material, ele não tem mais capacidade de retornar ao seu formato e dimensão inicial, isso deve-se ao fato de ter ultrapassado o seu limite elástico [133].

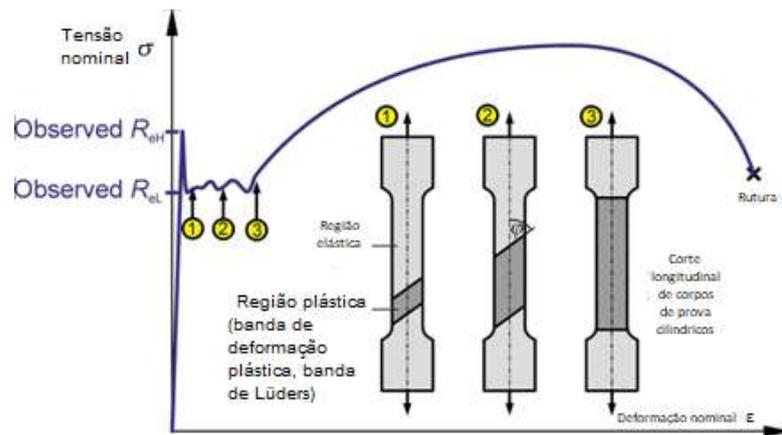


Figura 3.6 – Curva típica de tensão-deformação e onde pode-se observar a parte elástica, o ponto de cedência e a região plástica, tendo no final o seu ponto de rutura, adaptado de [134].

Para um comportamento utilizando variados esforços, é analisado mediante ensaios mecânicos. Classificam-se como principais exemplos de esforços a tração, compressão, corte, torção e flexão. Para uma escolha correta de qual ensaio mecânico mais se adequa a análise proposta, deve-se observar as suas propriedades e aplicabilidade. Contudo, só é possível avaliar o esforço dos materiais mediante sua estrutura química, temperatura, tempo e condições no qual o polímero foi processado [133].

Utilizou-se a máquina universal de ensaios mecânicos, Shimadzu AG-IS com a célula de carga de 50 N. Foram realizados 3 ensaios para cada amostra, até sua rutura, tendo em suas dimensões os valores aproximados de largura, entre 6 e 11 mm, entre as garras, entre 10 e 20 mm, e em espessura, aproximadamente de 30 a 40 micrómetros, obtendo 5 mm/min de velocidade no PVDF 1 mm/min de velocidade.

Tabela 3.5 - Dimensões das amostras estudadas para os ensaios mecânicos.

<b>Amostra</b>	<b>Largura (mm)</b>	<b>Distancia entre garras (mm)</b>	<b>Espessura (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
<b>PVDF</b>	7,2 / 9,4	20,4 / 27,1	49 / 46
<b>PVDF/50Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub></b>	8,75 / 9,15	13,4 / 15,8	54 / 48
<b>PVDF/80Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub></b>	9,0 / 9,65	20,7 / 22,4	39 / 33
<b>PVDF/50Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub></b>	9,2 / 9,6	19,9 / 13,4	58 / 63
<b>PVDF/50Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub></b>	9,6 / 10,7	31,8 / 26,1	42 / 43
<b>SEBS/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub></b>	9,0 / 9,6	14,6 / 16,4	34 / 30

Para analisar as propriedades mecânicas de um material foram realizados ensaios quasi-estáticos, na qual o material é deformado a uma velocidade constante e avalia-se a força necessária para produzir essa deformação [135].

Diante esse ensaio, é retirado os valores da força e da deformação, para assim obter a tensão, sendo calculado por,

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (3.8)$$

e a deformação,

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (3.9)$$

onde, o F é a carga total de tração, A, é a área,  $l_0$  é o comprimento inicial entre as garras e  $\Delta l$  é a variação de comprimento da amostra durante os ensaios mecânicos.

Em pequenas deformações, o material pode ser operado apenas na porção linear inicial (região elástica) pelo declive da curva tensão-deformação. Para os compósitos, essas regiões podem-se deformar (estender, contrair ou distorcer), contudo, a deformação desaparece quando a carga é removida. Nessa perspectiva, a tensão será diretamente proporcional à deformação. A partir disso, o módulo Young, E, será calculado a partir da aplicação da lei de Hooke [136].

$$\sigma = E \times \varepsilon \quad (3.10)$$

Onde  $\sigma$  é a tensão, correspondendo apenas para sistemas em extensão.

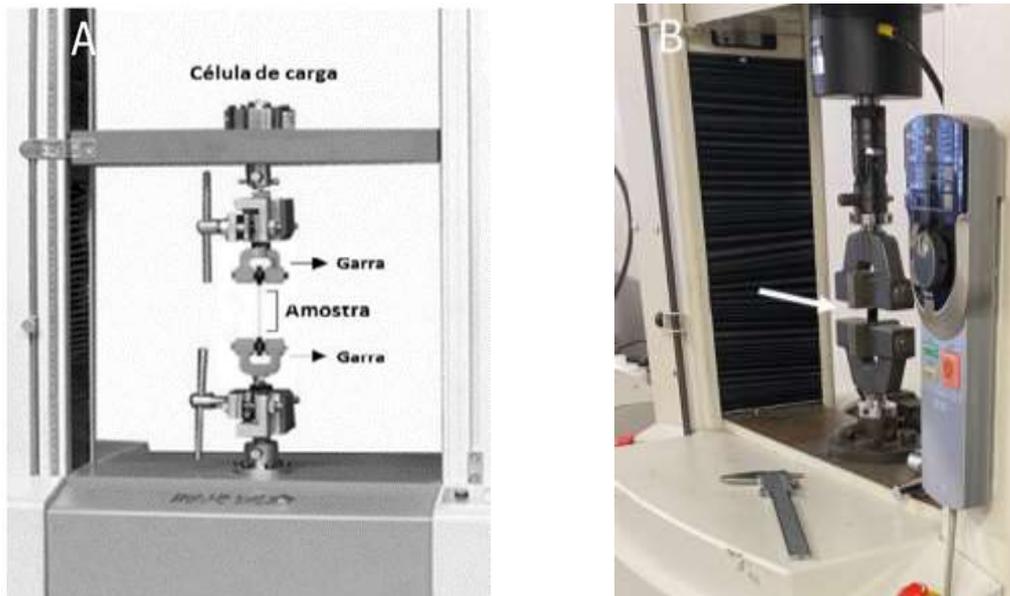


Figura 3.7 – Representação de um ensaio de tração (A); Ilustração da amostra com as dimensões à escala real (comprimento x largura x altura) (B); Amostra junto à seta.

### 3.3.10. Propriedades Termoelétricas

Nessa parte experimental foram medidos o efeito Seebeck e a figura de mérito, onde utilizaram-se 2 Peltiers, para obter um controle térmico que possui efeitos de aquecimento e o arrefecimento, e obteve-se o gradiente de temperatura média que foi  $\Delta T = 58 \text{ }^\circ\text{C}$  a uma distância de 10 e 30 centímetros. Desta forma pode-se determinar qual a voltagem gerada pelas diferentes materiais e qual o ideal para gerar a energia elétrica. Posteriormente numa junção de materiais p-n, podemos avaliar a geração de energia elétrica do melhor par de materiais.

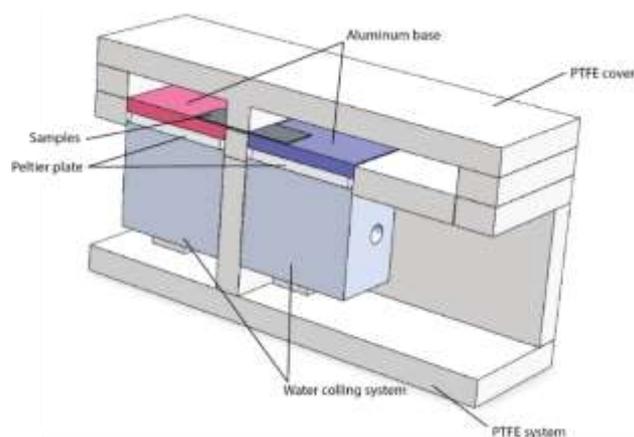


Figura 3.8 – Dispositivos Peltier (TEC1-12705, 12V; 5A Qcma; 30W  $\Delta t_{\text{max}} 61 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

## **4. Resultados e discussão**

Neste capítulo apresentamos os resultados obtidos durante este projeto. Serão apresentados os principais resultados observados nas propriedades morfológicas, químicas, térmicas, mecânicas, elétricas e dielétricos, e finalmente realizar as impressões por serigrafia e a respetiva variação onde a energia utilizando este tipo de materiais poliméricos reforçados com partículas de tipo p e do tipo n.

### **4.1. Características morfológicas**

Na figura 4.1, observa-se as imagens de SEM em corte transversal e superfície para os nanocompósitos de PVDF reforçados com as partículas do tipo p e do tipo n. O que acontece nestas partículas é que o seu diâmetro não é uniforme e é difícil de controlar o tamanho médio das partículas. O efeito da uma grande concentração de partículas na matriz de PVDF faz com que a estrutura mecânica do compósito se altere. Até 50% em massa das partículas o polímero apresenta uma estrutura homogênea como seria de esperar pela literatura [137], com maior quantidade de material de reforço essa estrutura é alterada.

Para o compósito PVDF, apresenta-se uma estrutura homogenia em superfície, sem qualquer tipo de defeito ou falha na sua composição. Este comportamento é similar para todas as amostras realizadas com dissolução por solvente. É uma diferença muito clara da morfologia da figura 4.1B, quando comparado com a figura 4.1F, onde o filme PVDF puro tem mais profundos e mais números de poros fechados, em comparação com as outras amostras.

Nas imagens SEM em superfície, não se observa tantos aglomerados, pois ficam envolvidos na matriz polimérica, sendo mais observada nas imagens em corte transversal [138]. Sabe-se, que as modificações na estrutura da membrana estejam associadas à alteração das propriedades termodinâmicas e cinéticas do sistema [139].

A figura 4.1A, vemos a amostra de PVDF em corte transversal, onde se observa que esta não foi partida num estado vítreo completo, podendo se avaliar pequenos traços de polímero que foram estirados durante o corte, com diâmetro de 1  $\mu\text{m}$ . Na figura 4.1B relativa à superfície do PVDF, é

possível observar que a amostra foi bem dissolvida e estruturada, sem qualquer tipo de defeito (buraco ou falha).

As figuras 4.1C e 4.1E, referente ao corte do compósito de PVDF/50Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> e PVDF/80Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, com diâmetro de 2 µm, respectivamente, é notório que foram totalmente dispersas, como observamos em superfície, mas apresentando partículas de grandes dimensões, dado que o tamanho das partículas semicondutoras não ser homogêneo, contribuindo assim, em pedaços consideravelmente maiores que a maioria. Na figura 4.1D, apresenta aglomerados de grandes dimensões (com tamanho de cerca de 10 µm de diâmetro, a uniformidade da amostra também está presente. Na figura 4.1F, refere-se à superfície do compósito PVDF/80Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, onde é possível observar uma amostra bastante porosa, uniformemente distribuídos e tendo seu diâmetro em 1-2 µm. Diante disso, podemos observar que as amostras com maior percentagem de material de reforço, que é o caso do compósito PVDF/80Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, apresenta uma superfície com poros, coisa que não é observada em outros compósitos, e que pode dever-se à grande percentagem de filler e não deixa o PVDF ficar com uma estrutura homogênea, como nos outros materiais. A menor quantidade de polímero e solvente, para a grande percentagem de material de reforço, influencia a sua estrutura, como observamos na figura 4.1.

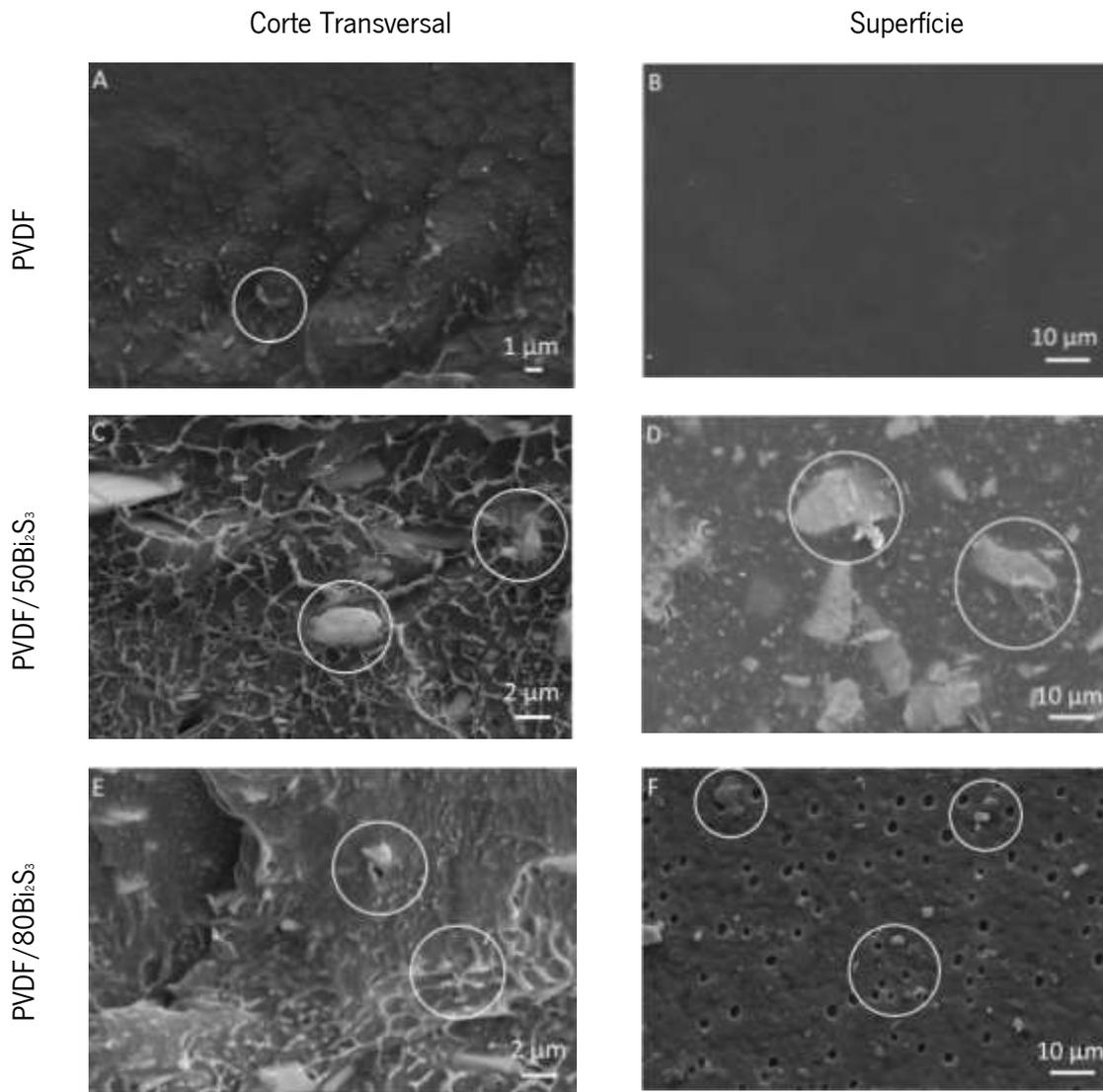


Figura 4.1 - Imagens de SEM em corte transversal e superfície do nanocompósito PVDF, para as amostras A) e B) PVDF, C) e D) PVDF/50Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, E) e F) PVDF/80Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Tendo a uma ampliação de 2 500× (A, C, E) e de 10 000× (B, D, F).

A análise SEM, fornece informações sobre o tamanho e morfologia das amostras. Em geral, a uniformidade do polímero na superfície da membrana é geralmente crucial para controlar a eficiência da amostra [140]. A morfologia da superfície e a rugosidade das amostras de PVDF e respectivos compósitos, podem ser observadas na figura 4.2, tendo como material de reforço o Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> e Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> com 50% em peso, em corte transversal e de superfície, respectivamente. Os aglomerados têm tamanhos aproximados de 2 micrómetro (μm) em corte transversal e 10 micrómetro (μm) em superfície, aproximadamente, e uma distribuição de tamanho relativamente ampla.

Na figura 4.2A observa-se um corte transversal pela superfície da amostra PVDF/50Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, com diâmetro de 2 μm, sendo possível observar diversos aglomerados. A figura 4.2B, também da mesma amostra, mas em superfície e com diâmetro de 10 μm, é possível analisar a presença de poros e de partículas.

A figura 4.2C, da amostra PVDF/50Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> com corte transversal, evidencia a existência de partículas entre 1 e 2 μm, onde não se apresenta uniformidade, remetendo assim para que a amostra tenha partículas com tamanhos diferentes. Já a figura 4.2D, de superfície da mesma amostra, observa-se que a dispersão é uniforme, mas com pequenos aglomerados, com diâmetros compreendidos entre 1 e 5 μm.

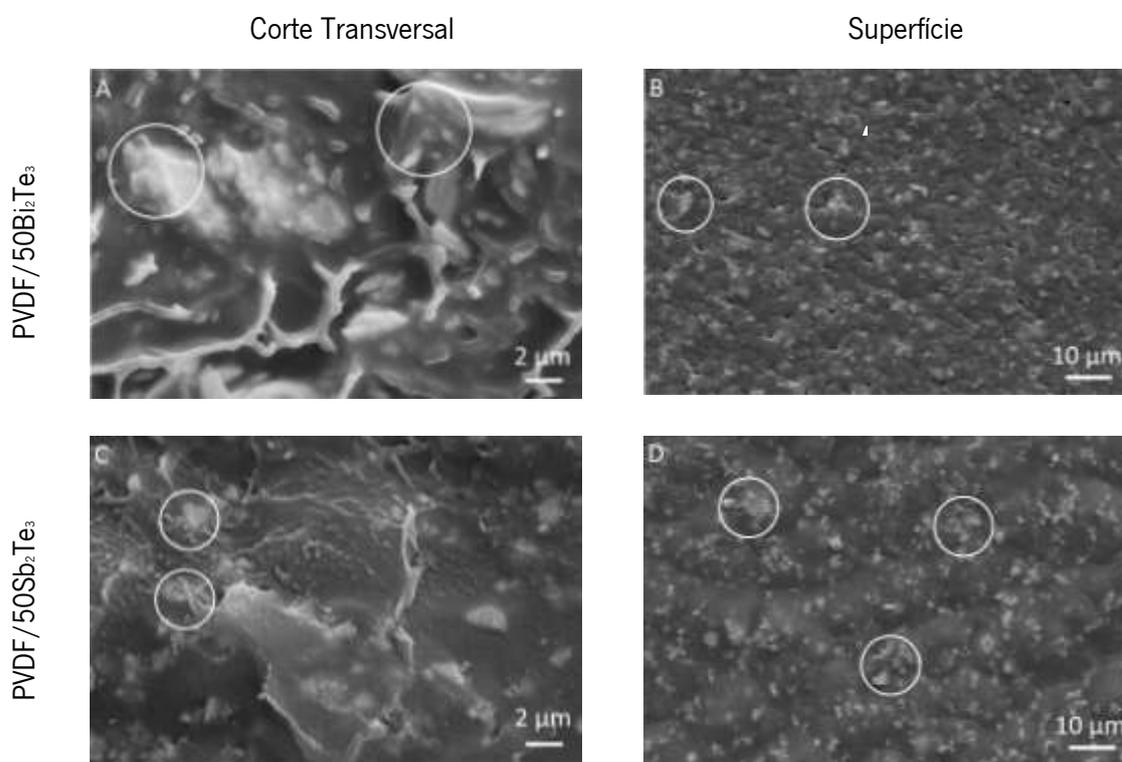


Figura 4.2 - Imagens de SEM em corte transversal e superfície dos nanocompósitos de PVDF, para as amostras A) e B) PVDF/50Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, C) e D) PVDF/50Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, com diferentes ampliações e materiais de reforços, PVDF ×10 000 (A, C), ×2500 (B, D).

Avaliando agora o elastômero, na figura 4.3, referente ao corte do compósito de SEBS (A e C) e SEBS/50Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (B e D), é possível verificar uma estrutura homogênea do SEBS em corte e superfície (com pequenas impurezas) e a presença de uma dispersão homogênea de aglomerados do nanocompósito de SEBS. Nas figuras 4.3B e 4.3D, atribuída a superfície, com a mesma

referência dos compósitos acima citados, com tamanho e forma irregulares das nanopartículas semicondutoras para o efeito termoelétrico.

Os resultados obtidos para o nanocompósito SEBS, com material de reforço em 50% de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , mostram também uma distribuição de partículas com tamanhos entre 2 e 10  $\mu\text{m}$ , não apresentando poros, em corte transversal e de superfície, respectivamente.

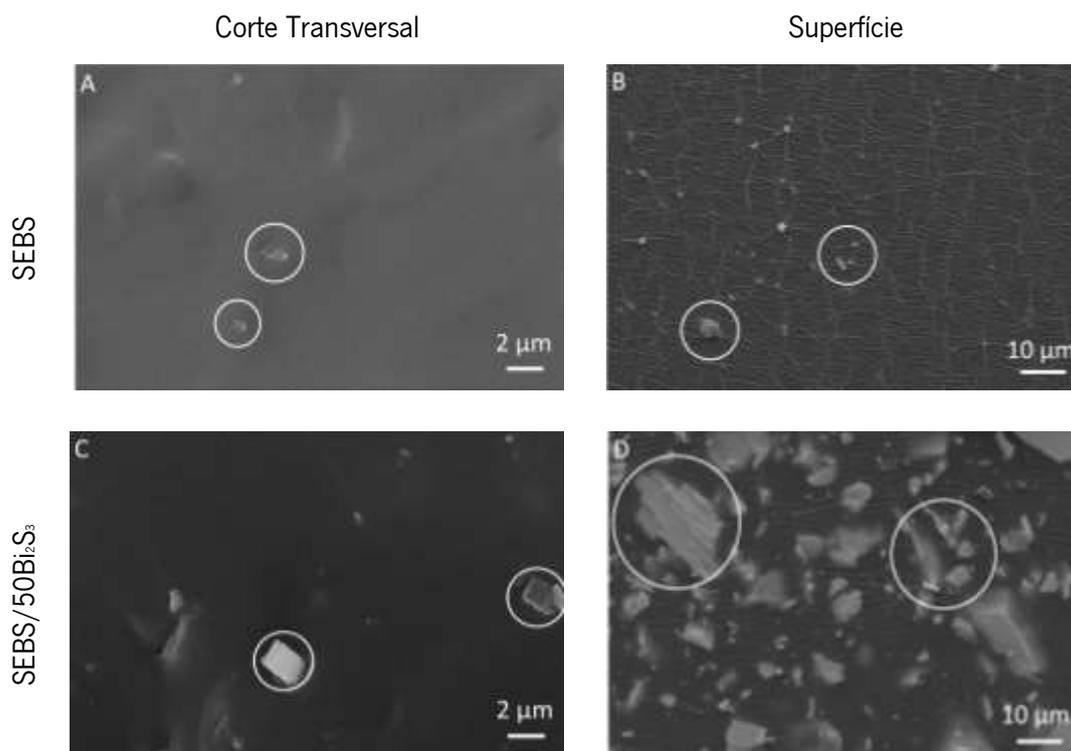


Figura 4.3 - Imagens de SEM em corte transversal e superfície dos nanocompósitos SEBS, para as amostras A) e B) SEBS, C) e D) SEBS/50 $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , com diferentes ampliações e materiais de reforços, PVDF x10000 (A, C), x200 (B), x100 (D).

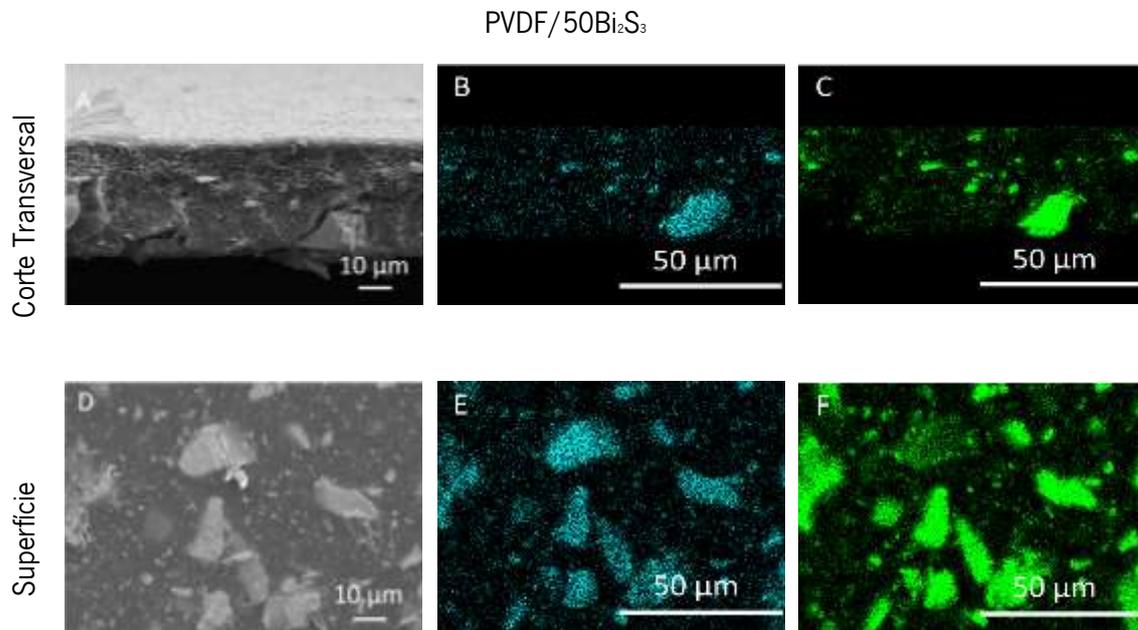
De acordo com as imagens de SEM, verificou-se que as partículas semicondutoras influenciam de uma forma crítica a morfologia dos compósitos quando relacionado com o PVDF puro. Seguiram-se de uma estrutura homogênea para uma estrutura porosa à superfície devido à incorporação de micropartículas cerâmicas ( $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  e  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ), independentemente da concentração e à evaporação do solvente. No entanto, no compósito PVDF/50 $\text{Bi}_2\text{S}_3$  não foi possível observar devido a um maior tamanho das partículas, pois este não era sempre constante e neste compósito concentraram-se as partículas de maior tamanho. Já para o SEBS, quanto maior for a

quantidade de reforço, maior será o número de pequenos aglomerados na matriz, sendo o tamanho dos aglomerados similar.

#### 4.2. Espectroscopia de energia dispersiva de raios-x

Utilizando a análise de EDX podemos verificar a dispersão das partículas de reforço na matriz polimérica, como se observa nas figuras 4.4 a 4.8 através da localização dos respectivos átomos das partículas de reforço dispersas na matriz polimérica.

Para o compósito de PVDF/ $50\text{Bi}_2\text{S}_3$  é possível observar que a morfologia de corte transversal, imagem B e C, contém os elementos bismuto e enxofre, respectivamente. É possível avaliar poucos aglomerados, com tamanho até  $15\text{-}20\ \mu\text{m}$ . Contudo, nas figuras E e F, em superfície, é possível observar com clareza os aglomerados na amostra, com uma maior concentração dos elementos acima mencionados, facilitando a observação das nanoestruturas, que não têm uma forma bem definida de uma elipse.



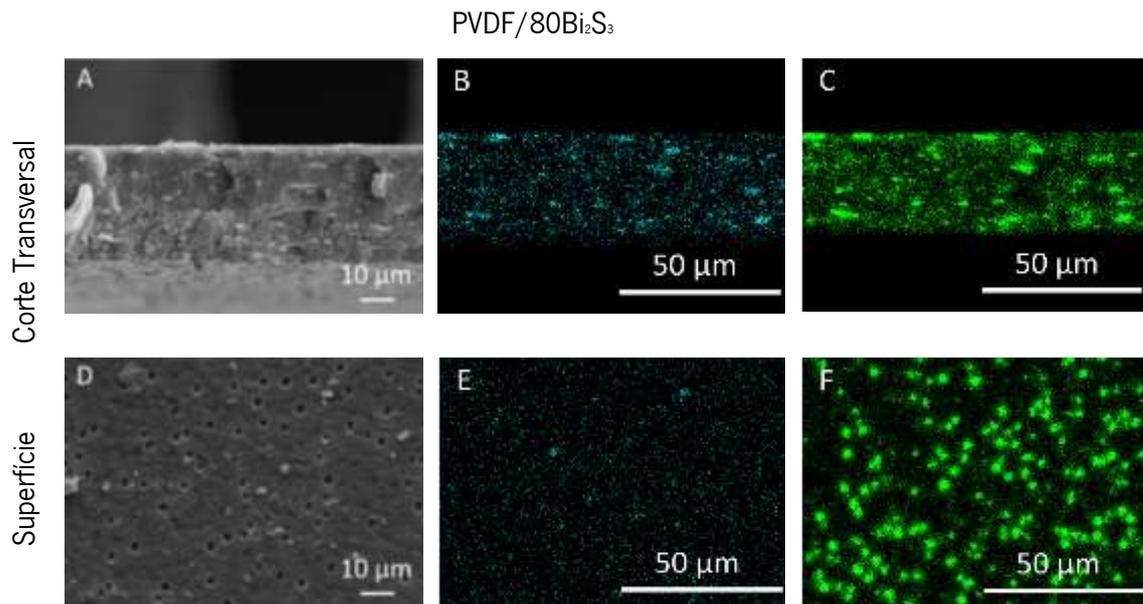


Figura 4.4 - Imagens de EDX em corte transversal e superfície dos nanocompósitos de PVDF/50Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> e PVDF/80Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, respetivamente com diferentes ampliações e materiais de reforços, de 10 000x (A, D), 5 000x (B, C, E, F).

Já no compósito PVDF/80Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, o bismuto está presente, apresentando a estrutura mais homogénea nas figuras 4.4B e 4.4E. É evidente um aumento da concentração do elemento enxofre nas figuras C e D, sendo mais incorporado a amostra e tornando uma observação nítida dos aglomerados em corte transversal e em superfície, respetivamente.

A figura 4.5 mostra o compósito PVDF/50Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, aplicado com bismuto, figura E, em superfície, é mais homogéneo que a figura F, possuindo mais aglomerados e de fácil observação por conter telúrio, nessa análise de EDX, como seria de esperar pela literatura [141].

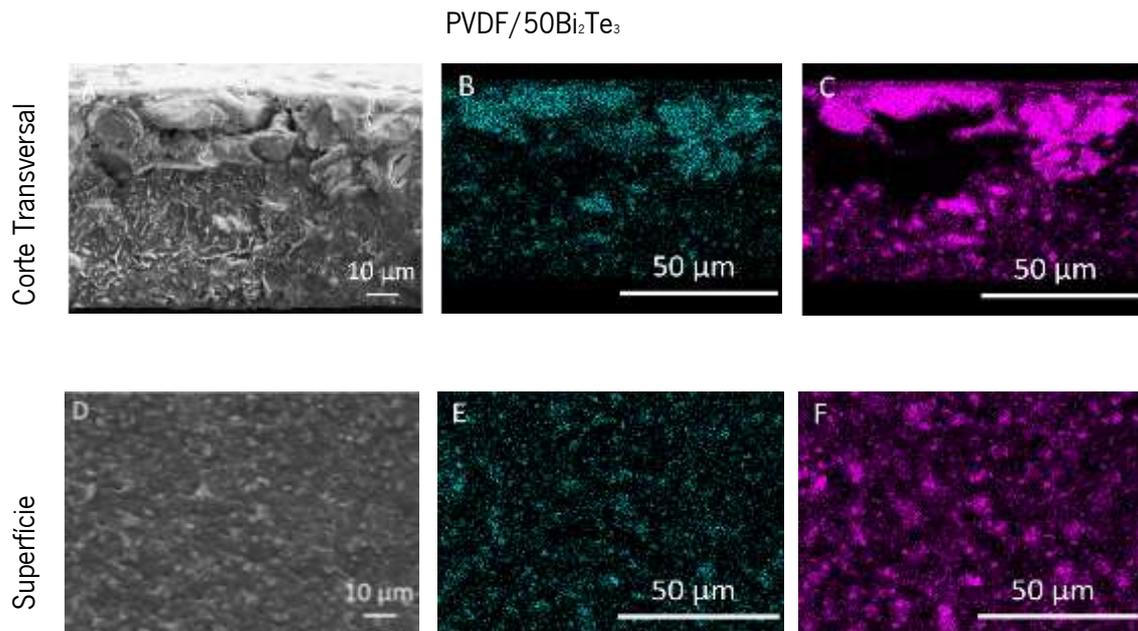


Figura 4.5 - Imagens de EDX em corte transversal e superfície dos nanocompósitos de PVDF/50Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> com diferentes ampliações e materiais de reforços, de 10 000x (A, D), 5 000x (B, C, E, F).

Na figura 4.6 mostra os mapeamentos em EDX dos elementos antimônio (Sb) e telúrio (Te), podendo observar que estão homogeneamente distribuídos, aplicado com antimônio e telúrio, em corte transversal, figura B e C, e em superfície, figura E e F demonstrando distribuição uniforme das partículas do compósito PVDF/50Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Existem alguns vazios nos compósitos, que podem ser causados pela volatilização da solução do solvente DMF e retração da amostra após o processo de secagem. A espessura da amostra é 50 μm.

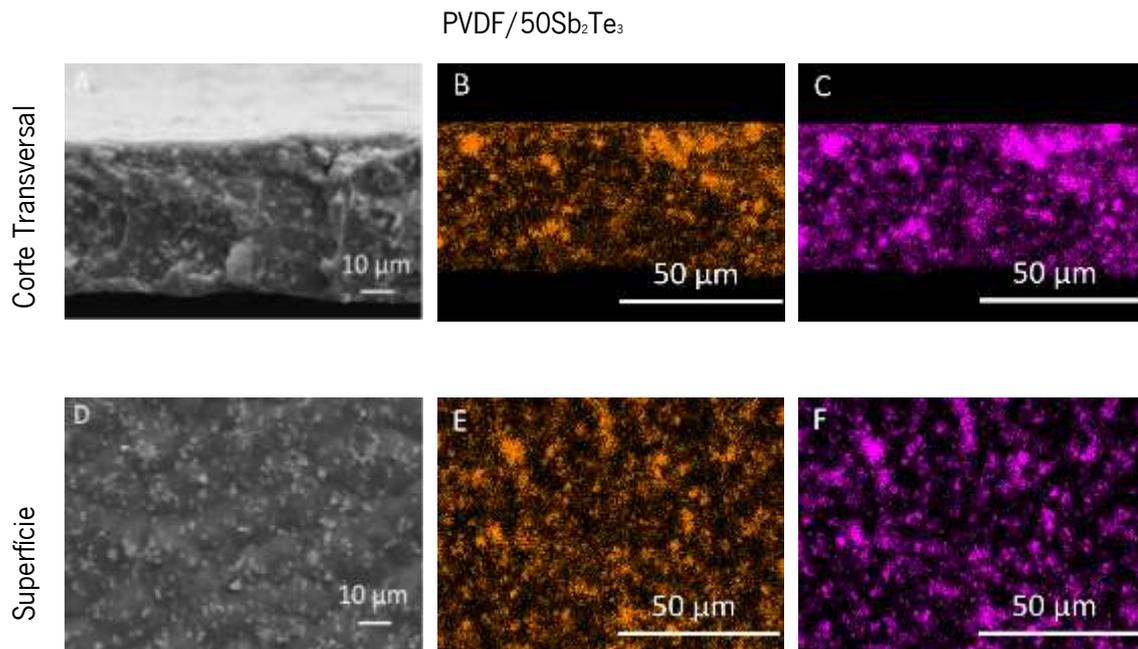


Figura 4.6 - Imagens de EDX em corte transversal e superfície dos nanocompósitos de PVDF/50Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> com diferentes ampliações e materiais de reforços, de 10 000x (A, D) e de 5 000x (B, C, E, F).

A análise de mapeamento elemental EDX, no compósito SEBS/50Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, na figura 4.7, apresenta uma estrutura mais homogênea, em corte transversal, contendo alguns aglomerados na parte inferior, como observado nas imagens A, B e C. Contudo, nas imagens em superfície, E e F, principalmente, mostra claramente aglomerados por toda a amostra. O bismuto (Bi) é observado em figura E, mas não é tão evidente visualmente, quanto o enxofre S, em imagem F.

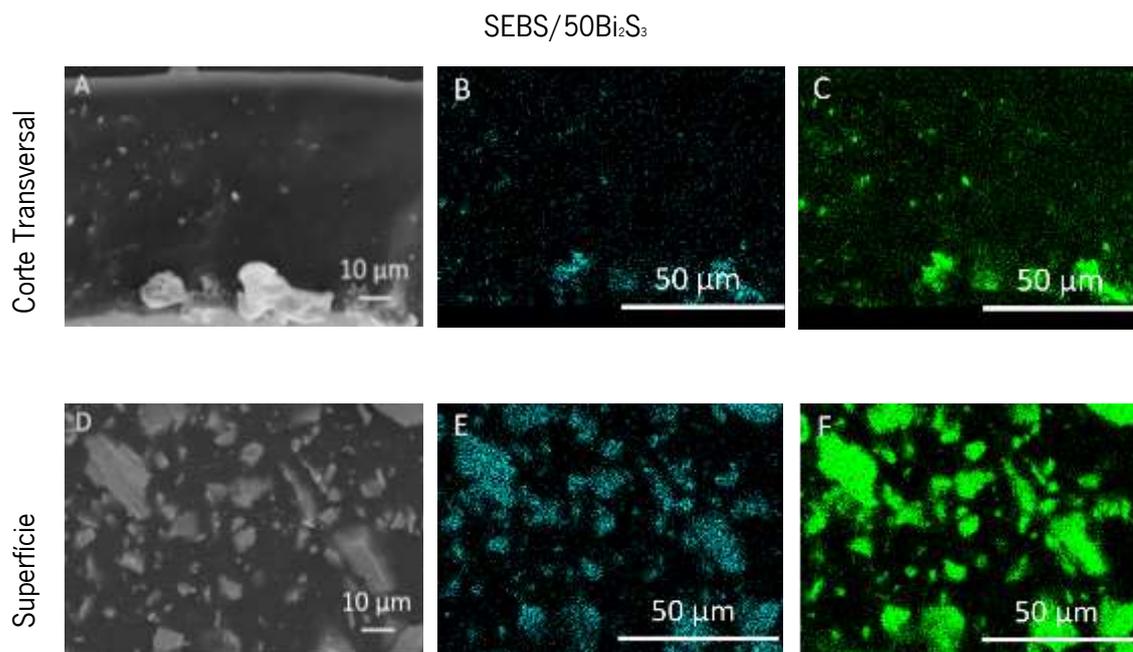


Figura 4.7 - Imagens de EDX em corte transversal e superfície dos nanocompósitos de SEBS/50Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> com diferentes ampliações e materiais de reforços, SEBS 10 000x (A, D), 5 000x (B, C, E, F).

### 4.3. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

Nas figuras 4.8 e 4.9 observa-se os espectros de FTIR obtidos para os nanocompósitos de PVDF (figura 4.8), e SEBS (figura 4.9), apresentando diferentes materiais de reforços desenvolvidos nesse trabalho. Com esta análise química pretende-se estudar as ligações químicas dos polímeros e possíveis alterações químicas estruturais dos nanocompósitos com a introdução dos materiais de reforços na matriz polimérica.

Os picos de absorção de FTIR para os três principais polímeros, alfa ( $\alpha$ ), beta ( $\beta$ ) e gama ( $\gamma$ ) de PVDF, podem ser classificados em três categorias principais: (1) picos comuns que aparecem em todas as três fases; (2) picos exclusivos que aparecem apenas em uma das três fases; e (3) picos duplos que podem vir de duas fases diferentes, sendo a  $\beta$  e  $\alpha$ , as primeiras fases a serem descobertas, pois são notadamente identificadas pelo FTIR [142].

Os espectros FTIR na figura 4.8, dos compósitos PVDF, PVDF/50Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, PVDF/50Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, PVDF/50Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> e PVDF/80Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. O PVDF 6010 utilizado neste trabalho, baseado na forma que

processamos, especificamente, os picos exclusivos para a fase  $\alpha$  (bandas características da fase  $\alpha$ ) estão em torno de  $766\text{ cm}^{-1}$ , já os picos exclusivos para as fases  $\beta$  e  $\gamma$  estão em torno de  $840$  e  $833\text{ cm}^{-1}$ , respetivamente. Em contraste, o pico na faixa de  $833\text{ cm}^{-1}$ , a sua absorbância para a fase  $\gamma$  é muito mais forte que a da fase  $\alpha$ . As bandas entre  $600$ ,  $614\text{ cm}^{-1}$  é comumente atribuída as fases  $\alpha$  e  $\beta$  por alguns autores [143, 144], não sendo as melhores para caracterizar o PVDF. Observa-se que a banda de  $833\text{ cm}^{-1}$ , mostrada na fase  $\gamma$  de cristalização de alta temperatura, são mais raras, comparadas com outras amostras de dominação da fase  $\gamma$  [145, 146]. Aqui o objetivo era essencialmente obter as melhores propriedades mecânicas do PVDF, nem tanto estar na fase cristalina do mesmo.

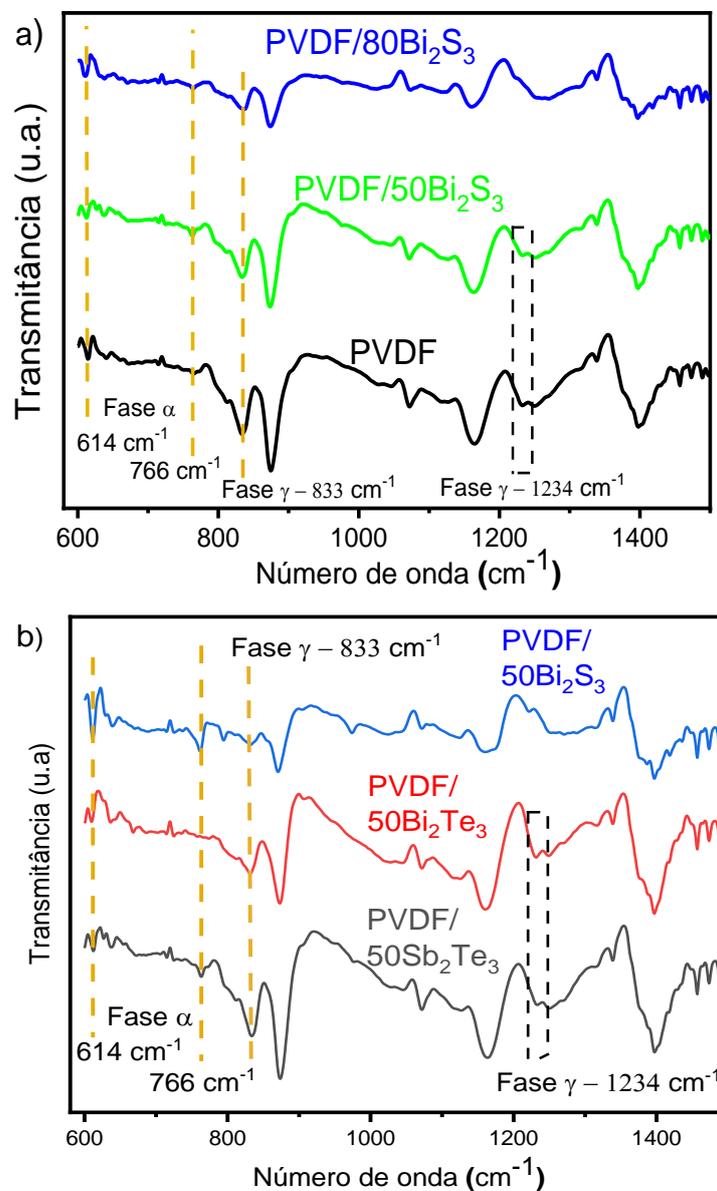


Figura 4.8 - Espectro do FTIR relativamente aos diferentes materiais estudados, em a) observa-se o PVDF, PVDF/50Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> e PVDF/80Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, no b) PVDF/50Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, PVDF/50Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> e PVDF/50Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>.

Após analisada a figura 4.9, espectro de SEBS, o compósito que se vê é o pico do estireno a  $699\text{ cm}^{-1}$ , mas não se vê o de butadieno a  $966\text{ cm}^{-1}$ , pois é saturado com o etileno e não se observa, igualmente para o compósito. Também se observa que o SEBS é ideal pois além das propriedades mecânicas, pois não se degrada com a radiação UV.

Para o SEBS e o compósito SEBS/50Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> vemos na figura 4.9 o espectro típico de FTIR. Podemos observar, que os picos de transmitância típicos são a fase do estireno  $699\text{ cm}^{-1}$  e butadieno  $966\text{ cm}^{-1}$ , ocorrendo neste último, uma diminuição na absorbância das bandas características do butadieno, devido a cadeias insaturadas de butadieno [147].

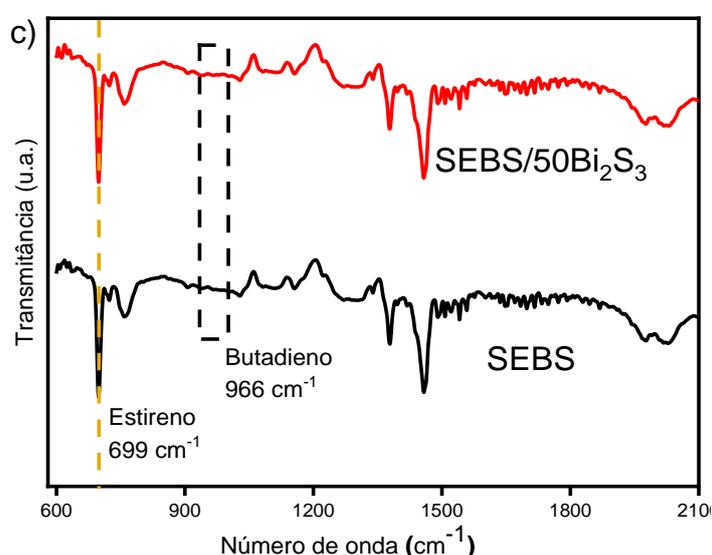


Figura 4.9 - Espectros do FTIR para o SEBS e o compósito de SEBS/50Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

#### 4.4. Calorimetria diferencial de varrimento

A análise térmica foi realizada pela técnica de DSC, onde podemos analisar a transição vítrea dos polímeros e respectivos compósitos. Com essa análise pode-se observar o comportamento do fluxo de calor em função da temperatura. As figuras 4.10 mostram os espectros de DSC para amostras de PVDF e de SEBS com diferentes materiais de reforço, mas com 50% deste em cada matriz polimérica. Cada amostra foi condicionada a uma evolução controlada da temperatura, apresentando um resultado de um único pico endotérmico do PVDF no máximo entre 171 e 173 °C, aproximadamente.

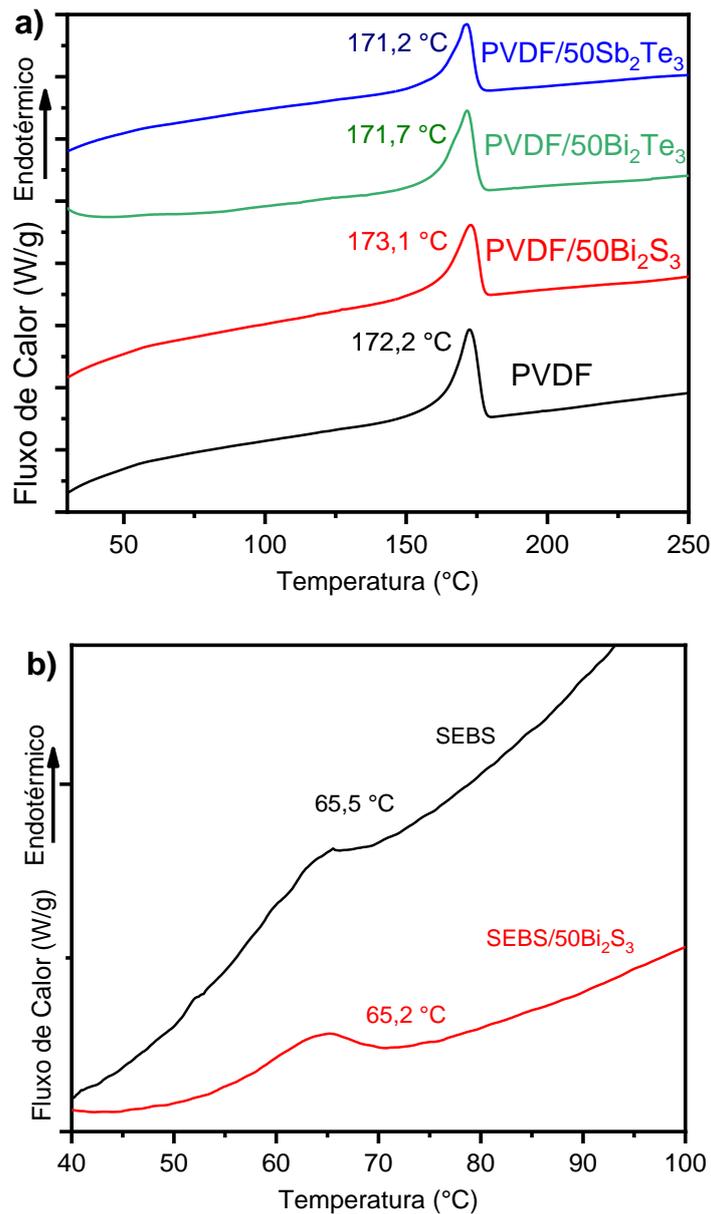


Figura 4.10 – Gráficos de DSC com a respetiva temperatura de fusão para o PVDF e SEBS, respetivamente, e os respetivos compósitos, em a) observa-se os compósitos PVDF, PVDF/50Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, PVDF/50Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, PVDF/50Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> e em b) o SEBS e o SEBS/50Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

As amostras de SEBS e SEBS/50Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> também foram avaliadas por DSC, apresentando um resultado de único pico do SEBS no máximo entre 65.2 e 65.5 °C a, aproximadamente.

A partir dos resultados de DSC, observa-se que a introdução das partículas de reforço semicondutoras não afeta a temperatura vítrea dos compósitos em relação ao polímero, quer para o PVDF [148], quer para o SEBS, semelhante ao que está relatado na literatura [149, 150]. Termicamente o PVDF pode ser considerado melhor pois pode funcionar até maiores temperaturas

sem mudar de estado, ao contrário do SEBS, que a cerca de 65 °C já não está no estado vítreo. Em ambas as matrizes poliméricas a variação é residual entre o polímero e os compósitos com 50% em massa de material de reforço.

#### 4.5. Condutividade Elétrica

Através de ensaios de corrente-tensão elétrica, avaliamos as propriedades elétricas de ambos os polímeros e respectivos compósitos. Para o PVDF e para o SEBS as curvas corrente-tensão são apresentadas na figura 4.11 são definidas para a tensão (variam entre por meio da corrente (A), aumentando assim a voltagem (V) entre -100 e +100 V, e fazendo com que ocorra declives nas retas de intensidade em função da diferença de potencial, como encontrado na literatura [151]. A partir dessas retas, determina-se a resistência dos materiais e calcula-se a condutividade elétrica destes, e verifica as consequências baseadas nas diferentes percentagens dos nanocompósitos, como mostrado em figura 4.12.

O  $50\text{Bi}_2\text{Te}_3$  é muito condutor em comparação as outras amostras (figura 4.11b). Isso mostra que a diferença na resistência elétrica dos materiais é determinada pelas propriedades dos materiais de reforço e pode ser afetada por diversos fatores, como geometria e resistividade intrínseca, conforme está mencionado na literatura [122].

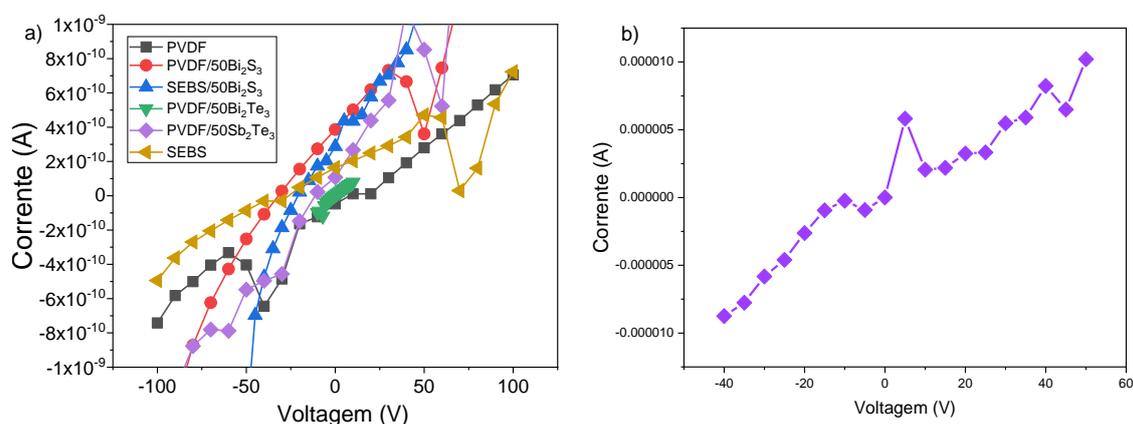


Figura 4.11 – Condutividade elétrica em superfície do PVDF e respectivos compósitos em função dos diferentes materiais estudados.

De acordo com a análise da figura 4.11, a condutividade aumenta com a adição de Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> e Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> tanto para o PVDF como o SEBS, como já esperado [152]. Na figura 4.11b), sobe 5 ordens de grandeza na condutividade para o Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> no PVDF (no SEBS seria similar, pois depende do filler

e não tanto da matriz), concluindo assim, que todas as partículas são isoladoras, exceto a  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , que dá valores de resistência elétrica muito menor que os restantes.

O desempenho da condutividade em função da concentração dos materiais de reforços ( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  e  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ) nas diferentes matrizes poliméricas (PVDF e SEBS), figura 4.12, influencia a condutividade elétrica essencialmente devido à concentração e tipo de partícula de reforço. A condutividade elétrica foi medida em superfície pois é o ideal para testar em materiais termoeletricos, mas também porque algumas amostras são porosas, e assim evitamos alterar o valor da resistência elétrica com o erro na espessura ou partículas condutoras dos eletrodos a penetrarem nas amostras.

Na figura 4.12 observa-se a condutividade do PVDF e do SEBS em função do tipo de material de reforço e quantidade. A condutividade elétrica é cerca de  $3 \times 10^{-11} (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$  para ambas as matrizes poliméricas. Em função do tipo de material de reforço observa-se que o compósito PVDF/ $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  é aquele que maior condutividade apresenta, aumentando cerca de 5 ordens de grandeza, para  $1 \times 10^{-5} (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$ , similar ao compósito PVDF/ $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Para os compósitos de PVDF/ $\text{Bi}_2\text{S}_3$  a condutividade é similar para 50 e 80% de material de reforço, com cerca de  $1 \times 10^{-11} (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$ , e decresce para quando embebido em SEBS, com valores similares ao polímero puro. A condutividade elétrica dos compósitos é claramente influenciada pelo material de reforço e muito suavemente pela matriz polimérica, ainda para mais ambas (PVDF e SEBS) apresentam valores similares na condutividade.

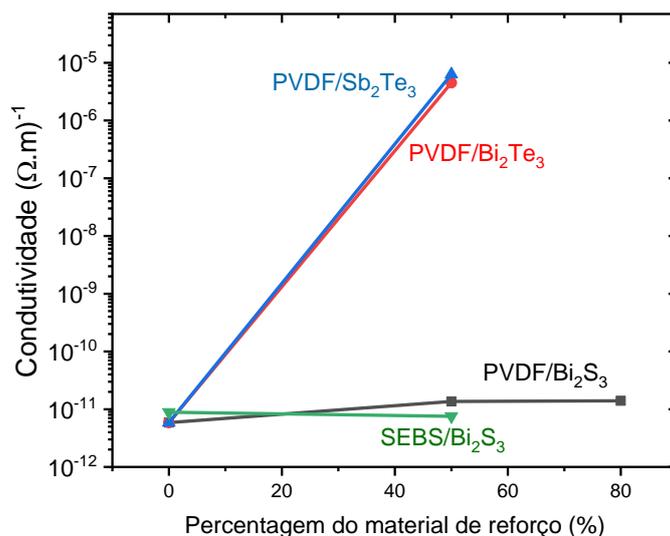


Figura 4.12 – Condutividade elétrica do PVDF, SEBS e respectivos compósitos, medidos em superfície.

Para usar estes materiais como termoeletricos avaliamos a sua resistênci eléctrica em função da temperatura. A condutividade eléctrica em superfície medida em temperatura desde os 30 °C até aos 150 °C mostra que a condutividade eléctrica dos polímeros e compósitos não altera drasticamente, como mostra a figura 4.13. No PVDF atinge um valor máximo de  $6 \times 10^7$  (Ω.m), aproximadamente, a 150 °C, para o polímero puro e o PVDF/80Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, como esperado para um polímero isolador e para os compósitos a condutividade depende criticamente do tipo de partículas de reforço. Os valores de condutividade são similares para os restantes compósitos em função da temperatura, demonstrando um ligeiro aumento para temperaturas superiores a 100 °C.

A maior parte dos nanocompósitos aumentaram em sua condutividade gradualmente, decorrente, ao aumento na temperatura entre (30 e 150 °C), confirmando assim, o que apresenta a literatura [153].

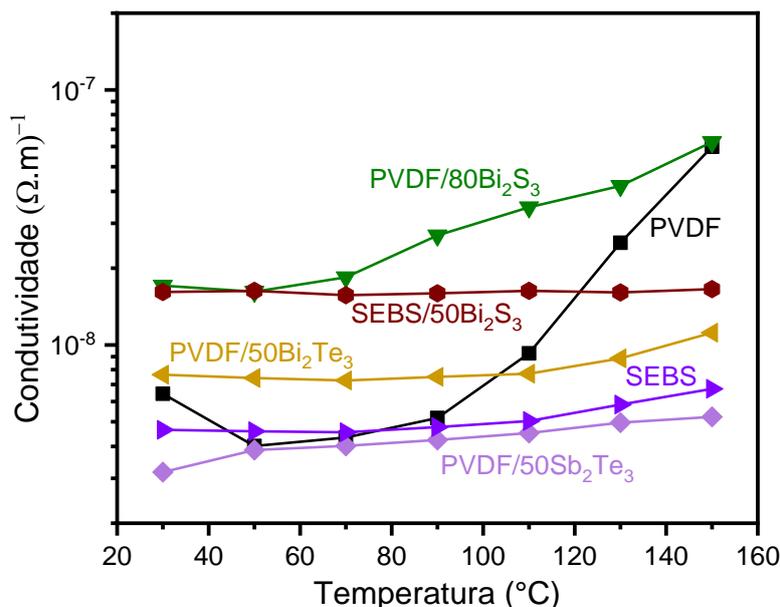


Figura 4.13 - Gráfico da condutividade elétrica (em superfície, mas com a espessura) em função da temperatura.

#### 4.6. Propriedades Dielétrica

As propriedades dielétricas do PVDF e SEBS e respectivos compósitos foram analisadas em função da frequência entre 100 Hz até 1 MHz, à temperatura ambiente.

Através da figura 4.15, é possível de observar que quanto maior a frequência, menor é a constante dielétrica. O PVDF é o material com o valor da constante dielétrica inferior, apresentando o seu pico, com valores de 6,5 para uma frequência de 100 Hz. Relativamente aos nanocompósitos PVDF/50Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> e PVDF/80Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, apresentam valores máximos de constante dielétrica de 9,8 para uma frequência de 100 Hz e 7,9 para uma frequência igualmente de 100 Hz, respetivamente, podendo concluir o PVDF/50Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, apresenta melhor valor de constante dielétrica relativamente ao PVDF/80Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. O PVDF/50Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> apresenta o seu pico máximo de constante dielétrica 17,1 para uma frequência de 100 Hz, sendo assim o material com a maior constante dielétrica. Em segundo lugar com o valor mais alto da constante dielétrica está o nanocompósito PVDF/50Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, apresentado o seu pico máximo 10,5 para frequências de 100 Hz.

Sabemos que quanto maior é a constante dielétrica, maior capacidade de acumulação de cargas terá para uma determinada diferença de potencial. As medidas das propriedades dielétricas foram efetuadas para todos os nanocompósitos, no entanto para aqueles com percentagens de SEBS altas, as constantes e perdas dielétricas não puderam ser determinadas pois ultrapassam o alcance do equipamento. Percebe-se no gráfico, quanto maior a frequência, menor é a constante dielétrica.

Para o SEBS, apresenta-se valor máximo de constante dielétrica de 1,5 em função da frequência e para o SEBS/50Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> é similar nos valores e no comportamento apresentado. Assim, no SEBS o efeito do filler na constante dielétrica é nulo.

Pode-se determinar, quanto maior é a constante dielétrica, maior será a capacidade do material como condensador, estabelecendo uma maior diferença de potencial.

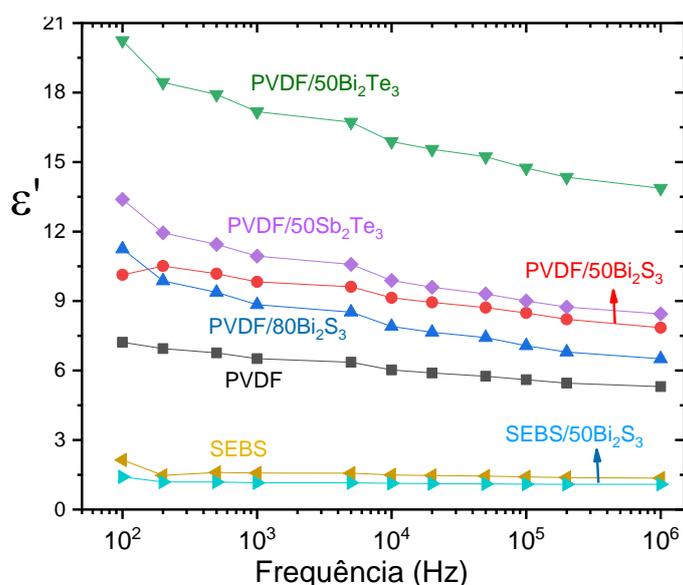


Figura 4.14 – Constante dielétrica em função da frequência (Hz), dos nanocompósitos e respectivos materiais de reforços PVDF e SEBS.

De acordo com a análise da tabela 4.1, a constante dielétrica encontra-se representada graficamente na figura 4.15, apresentando variação da constante dielétrica ao longo da frequência de análise dos nanocompósitos de PVDF (0, 50 e 80%) e SEBS (0 e 50 %). Verifica-se também,

que devido o aumento da percentagem de PVDF/Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, aumenta a constante dielétrica até 17,1 a 1 kHz, sendo esta, a de maior valor representada na tabela.

Tabela 4.1 - Características dos polímeros utilizados no decorrer da atividade experimental em função da Constante dielétrica (1 kHz).

Polímero	Material de reforço	wt%	Constante dielétrica (1 kHz)
PVDF		0	6,5
	Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	50	9,8
		80	7,9
	Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	50	17,1
	Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	50	10,5
SEBS		0	1,5
	Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	50	1,1

Representa-se na tabela 4.1, a influência da percentagem de material de reforço sobre a constante dielétrica.

Todos os outros três materiais analisados, atingiram com a percentagem de material de reforço em 50%, caracterizando a sua constante dielétrica máxima. Contudo, com Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> chegou à 80%, caracterizando que seu aumento da quantidade de material de reforço usada no processo, causou a diminuição da constante dielétrica e ao aumento da perda dielétrica [154]. Pode-se dever ao facto de a estrutura do compósito já não estar bem ligada e desta forma não apresentar maior performance na constante dielétrica.

#### 4.7. Condutividade Térmica

A condutividade térmica é crítica na avaliação dos materiais para o efeito termoelétrico e esta propriedades foi medida nos diferentes materiais em função da temperatura, entre os 25 e os 100 °C. Uma maior condutividade térmica pode determinar melhorias decorrentes as características dos compósitos a altas temperaturas, devido a dispersão do calor através dos materiais de reforços

ser mais eficiente, evitando assim, a degradação do polímero, como evidenciado na literatura [130].

A figura 4.14, apresenta a condutividade térmica em função da temperatura dos nanocompósitos e respectivos materiais de reforços PVDF e SEBS. A maior parte dos nanocompósitos mantêm-se lineares a temperatura, sendo estes estáveis dentro do erro. É possível observar a influencia da temperatura na condutividade térmica para o PVDF e para os compósitos reforçados com as partículas semicondutoras. Para o PVDF, PVDF/50Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, PVDF/80Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, PVDF/50Sb<sub>2</sub>Te, observamos que as suas condutividades térmicas mantêm-se constante com o aumento da temperatura, rondando valores de 0,01 (W/(m.K)). No caso do PVDF/50Bi<sub>2</sub>Te, este apresenta valores de condutividade térmica também constantes, mas o seu pico máximo é de 0,1 (W/ (m.K)), e todas para temperaturas de 100 °C.

Observa-se algumas exceções, como o SEBS, que se inicia linear como o restante, próximo a 0,01 (W/(m.K)), mas diminui com o aumento da temperatura em 100 °C. Contudo, A adição dos material de reforço no SEBS/50Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> irá influenciar positivamente a condutividade térmica, com o aumento da temperatura, em relação ao SEBS, uma vez que o valor máximo da condutividade aumenta uma ordem de grandeza, para cerca de 0,01 (W/(m.K)), onde inicialmente estava em 0,001 (W/(m.K)).

No caso o Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, apresenta o material de reforço mais adequado para otimizar a condutividade térmica, visto que em nenhum momento a sua condutividade térmica diminuiu, mantendo-se linear ou em alguns casos aumentou, confirmando assim o que está reportado na literatura [130].

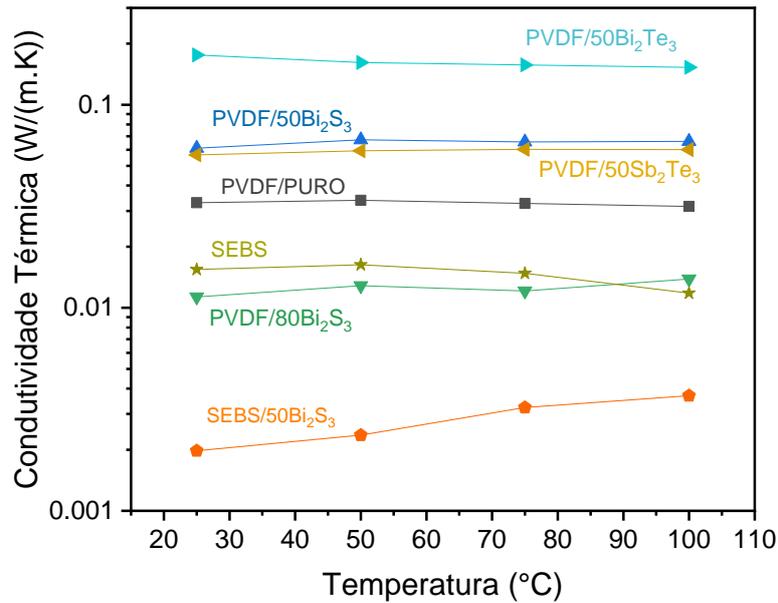


Figura 4.15 – Condutividade térmica (W/(m.K)) em função da temperatura dos nanocompósitos.

#### 4.8. Propriedades Mecânica

As propriedades mecânicas dos polímeros e respetivos compósitos estão representadas na figura 4.16a) são apresentadas as curvas de tensão-deformação até à rutura do PVDF e respetivos compósitos, tendo a sua deformação máxima entre 1% e 8%, aproximadamente. O PVDF apresenta uma deformação à rutura cerca de 8% e uma tensão de cerca de 45 MPa e com a adição do material de reforço a deformação máxima diminui, dependendo da quantidade e tipo de material de reforço, para adições de material de reforço de 50 e 80%. Para os compósitos PVDF/50Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> e PVDF/80Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, diminui quer a sua deformação até à rutura quer em termos de tensão máxima em relação ao PVDF. Em termos de deformação à rutura diminui para 6.5% e relativamente à tensão máxima é de 30 MPa, para o compósito com 50%. Para o compósito com 80% a sua deformação antes da rotura é cerca de 8%, no que diz respeito à tensão máxima é de cerca de 20 MPa.

Decorrente aos restantes dos compósitos com 50% de material de reforço o PVDF/50Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> atinge o ponto de rutura para valores de tensão de 27 MPa a uma deformação de cerca de 5%. Para o compósito PVDF/50Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, apresenta o maior deformação e tensão à rutura, com cerca de 1% e 17 MPa, respetivamente.

É possível comparar as percentagens de material de reforço e afirmar que tanto os valores de tensão máximos, como a deformação diminuem consoante o aumento do material de reforço.

Comparando com o que foi apresentado, o que tem maior material de esforço, que é o caso do PVDF/ $80\text{Bi}_2\text{S}_3$ , este tem maior deformação, significando que demora mais tempo até quebrar.

Mecanicamente o PVDF e respectivos compósitos apresentam propriedades interessantes para aplicação como materiais flexíveis para recuperar energia térmica e gerar energia elétrica. A deformação máxima varia entre 5 e 8% para os diferentes compósitos até 50% de material de reforço.

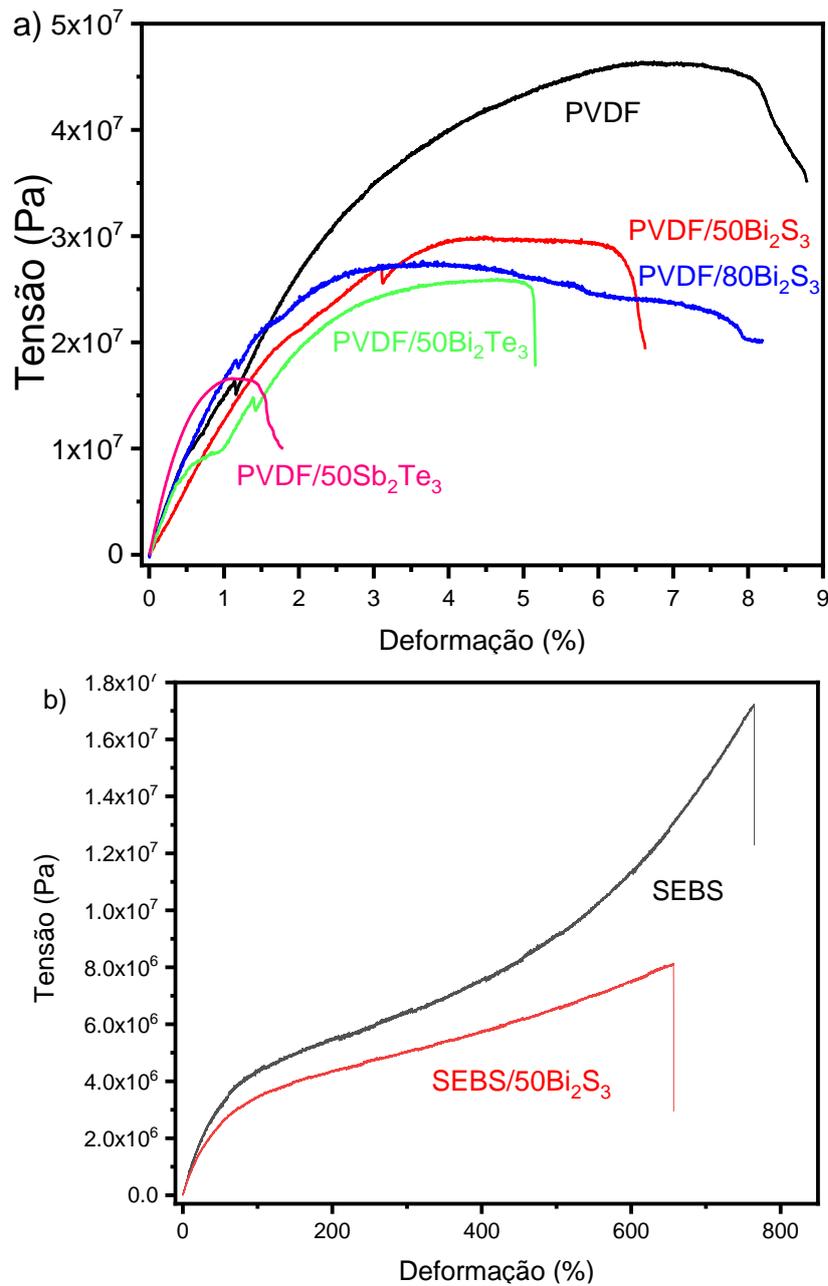


Figura 4.16 – Tensão em função da percentagem de deformação para o PVDF a) e SEBS b), e os diferentes compósitos.

Para o termoplástico elastômero SEBS o comportamento mecânico é distinto do PVDF, pois é um material mais flexível e a sua deformação máxima varia entre 650 e 780%, como se observa na figura 4.16b). Observa-se as curvas de tensão-deformação até à rutura do SEBS/50Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, atinge o ponto de rutura para valores de tensão de 7,8 MPa a uma deformação máxima é de 650%, já o SEBS atinge o ponto de rutura para valores de tensão de 17 MPa a uma deformação máxima é de 780%, com isso, este último apresenta melhor resultado para as propriedades mecânicas, além de ser mais resistentes a condições ambientais.

O PVDF apresenta maior sensibilidade em comparação com as matrizes poliméricas, mas são semelhantes para maiores forças aplicadas e flexão. Ainda é um excelente material, essencialmente devido ao baixo limiar de percolação. A resposta do compósito SEBS é ser mais estável para grandes deformações, devido à sua fácil e rápida recuperação mecânica após o estímulo, nesse caso, eles apresentam extrema elasticidade.

Na tabela 4.2, apresentam-se os valores de módulo de Young das amostras decorrentes a figura 4.16, sendo estes valores calculados 3 vezes até 10% de deformação das amostras correspondentes e posteriormente feito a média. O polímero que apresenta maior módulo Young é o SEBS com 8,4 MPa, tendo 50% de material de reforço, caracterizando ser superior em relação aos restantes dos polímeros.

Tabela 4.2 – Determinação do módulo de Young dos diferentes materiais utilizados.

Polímero	Material de reforço	wt%	Módulo de Young (GPa)
PVDF		0	1,9
	Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	50	1,4
		80	1,8
	Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	50	1,8
	Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	50	2,6
SEBS		0	8,4 MPa
	Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	50	10,0 MPa

O módulo de Young é caracterizado por sua propriedade mecânica, onde a rigidez de um material sólido é medido, quando associado ao Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> em materiais termoelétricos, tem um grande

potencial no auxílio para melhorar as suas propriedades mecânicas e termoelétricas, como fundamentado na literatura [155].

Na tabela 4.2, é possível observar a relação entre o módulo de Young com a percentagem do material de reforço. O PVDF/50Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> é o material que apresenta o valor mais elevado do módulo de Young (2,5 GPa), por outro lado o PVDF/50Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> apresenta o menor valor (1,4 GPa). O módulo de Young é caracterizado através de uma propriedade mecânica, onde a rigidez de um material sólido é medido[156]. É uma medida que calcula a capacidade de um material resistir a mudanças no comprimento quando está sob uma tensão ou compressão longitudinal. O módulo Young é igual à tensão longitudinal dividida pela deformação [157].

As propriedades morfológicas, elétricas, mecânicas e eletromecânicas dos diferentes compósitos são essenciais para determinar os resultados, podemos concluir que o SEBS/50Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> apresenta o maior valor de módulo Young (8,1 GPa), isto é, quanto maior é o módulo Young, menor é a deformação. Nesse caso, pode ser mais interessante para aplicações onde as propriedades mecânicas sejam essenciais. O PVDF/80Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> apresenta o segundo menor valor de módulo Young (1,8 GPa), fazendo com que seja o material menos indicado para este estudo, uma vez que a sua deformação é maior.

#### **4.9. Propriedades Termoelétricas**

O efeito termoelétrico aumenta com o aumento da concentração de partículas, assim como a figura de mérito e o efeito Seebeck para o compósito PVDF/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (figura 4.17). Comparando os diferentes compósitos com 50% dos diferentes materiais de reforço, o PVDF/50Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> é o que apresenta menores propriedades termoelétricas. Entre os diferentes polímeros, apresentam valores comparáveis para o efeito termoelétrico (figura 4.17A e B).

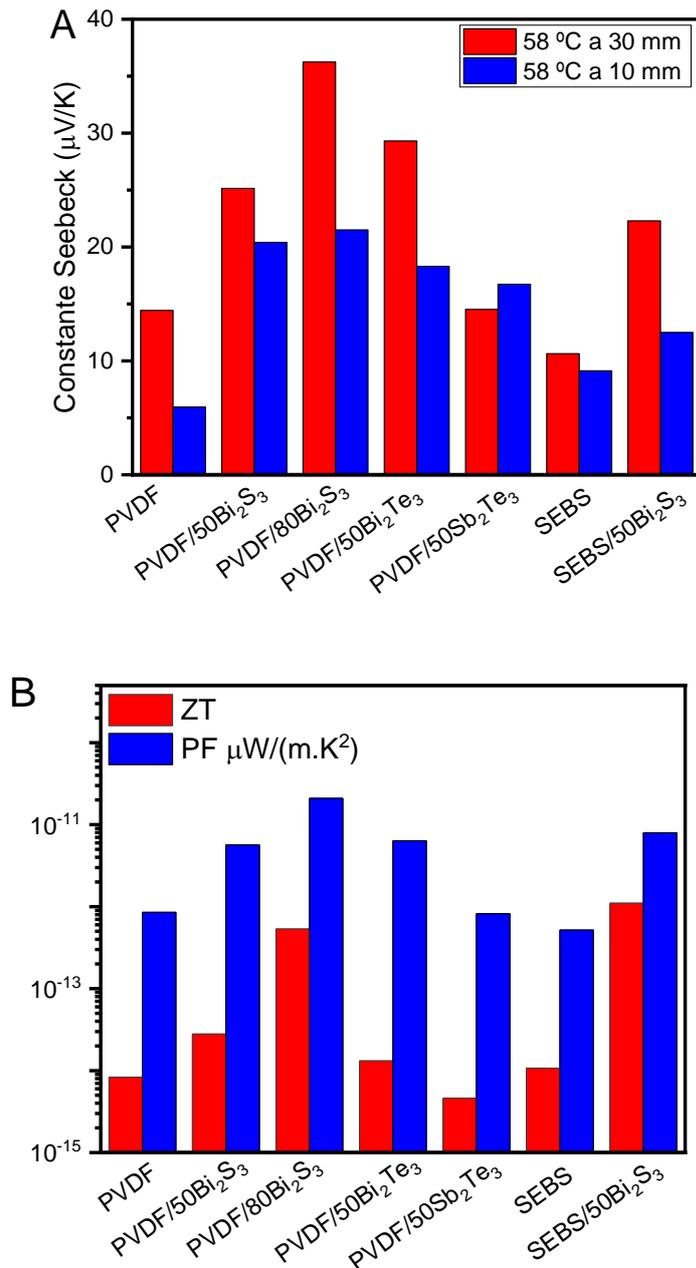


Figura 4.17 – A partir do efeito termoelétrico, foram medidos o efeito Seebeck, a figura de mérito ZT e o fator de potência.

Para a geração de energia foram selecionados os compósitos de PVDF com 50% de material de reforço (Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> e Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>). A performance dos termopares em função da temperatura é similar na geração de voltagem e potência (figura 4.18A e B) para as barras a negro (eixos dos yy do lado esquerdo) gerada num termopar (PVDF/50Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>- PVDF/50Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>) e é na ordem dos mV. De acordo com o gráfico 4.18, irá aumentar para a ordem dos Volts para 2 termopares, sendo 1000× maior na voltagem e na potência geradas.

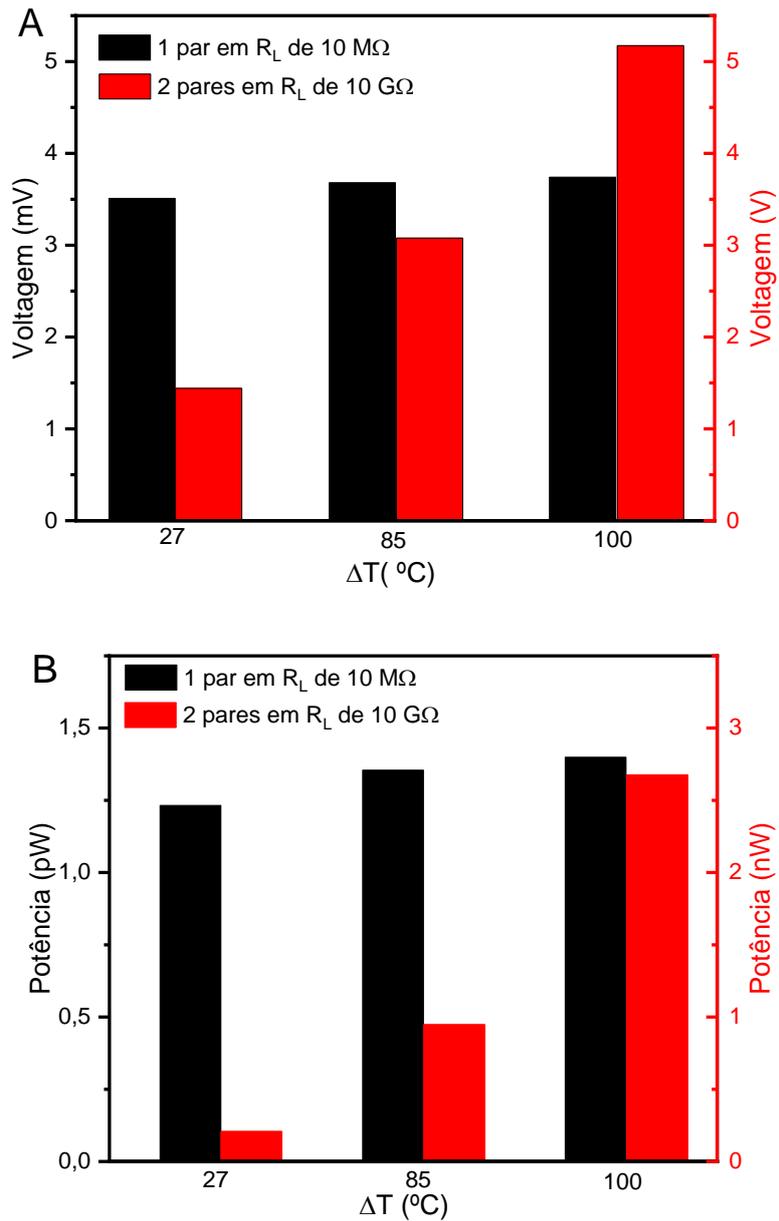


Figura 4.18 – Termopar (PVDF/50Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> - PVDF/50Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>).

Assim podemos verificar que o número de termopares influencia criticamente a performance termoelétrica dos dispositivos e é um fator preponderante a ter em conta no desenvolvimento deste tipo de recolhedores de energia numa futura aplicação.

## 5. Conclusão

O uso por impressão de materiais tem sido bastante utilizada nas investigações de energias limpas, tendo em vista uma produção e implementação mais ecológica que trás diversas vantagens em relação a outros métodos de produção em grande escala, especificamente produção de alta velocidade e baixo custo, capacidade de padronização, compatibilidade com processo à temperatura ambiente e adequação a grandes áreas e substratos flexíveis.

Neste trabalho foram desenvolvidos três nanocompósitos termoelétricos de base polimérica, sendo, sulfeto de bismuto,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , telureto de bismuto,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  e o Telureto de antimônio  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  como materiais de reforço. O uso de um solvente no desenvolvimento do nanocompósito para o PVDF/DMF e um mais “verde” para o SEBS/CPME, era um dos objetivos deste trabalho.

A partir das técnicas de caracterização utilizadas para avaliar os nanocompósitos, ambos demonstraram propriedades estruturais e morfológicas similares. Nas figuras de SEM em superfície, não se observa tantos aglomerados, pois ficam introduzidos na matriz polimérica, sendo mais observada nas figuras em corte transversal. Sabe-se, que as modificações na estrutura da membrana estejam associadas à alteração das propriedades termodinâmicas e cinéticas do sistema. Os compósitos com maiores cargas de material de reforço tiveram menor diâmetro, com poucos micrómetros de diâmetro entre 1 e 2  $\mu\text{m}$ , outros diâmetros foram obtidos entre 10 e 20  $\mu\text{m}$ . Foi também observado que a adição de diferentes materiais de reforço, pode afetar as estruturas de superfície e corte transversal.

Com a análise de EDX, foi possível verificar a dispersão das partículas de reforço na matriz polimérica. Foi evidente que incorporação dos elementos bismuto, enxofre, telúrio e antimônio e tornou a observação mais nítida dos aglomerados em corte transversal e em superfície.

Com a análise química de FTIR, foi possível estudar as ligações químicas do polímero e as possíveis alterações químicas estruturais dos nanocompósitos com a introdução dos materiais de reforços ( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  e  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ) na matriz polimérica. Diferentes fases poliméricas do PVDF foram determinadas nos compósitos, mas a adição dos materiais de reforço não se observa, determinado assim não existir ligações químicas entre o material de reforço e o PVDF. No SEBS é observado o pico característico do estireno na matriz e no compósito.

Foi analisada pela técnica de DSC, a transição vítrea dos polímeros e respectivos compósitos. Com essa análise pode-se observar o comportamento em função da temperatura. Cada amostra foi condicionada a uma evolução controlada da temperatura, apresentando um resultado de único pico do PVDF no máximo entre 171 e 173 °C, e o SEBS entre 65 e 66 °C, aproximadamente. A influência do material de reforço é limitada na transição vítrea do compósito.

A condutividade elétrica medida para os polímeros é de cerca de  $2 \times 10^{-11} (\Omega.m)^{-1}$  e para os nanocompósitos depende do criticamente do tipo de material de reforço. A condutividade elétrica aumenta cerca de 5 ordens de grandeza nos compósitos de  $Sb_2Te_3$  e  $Bi_2Te_3$ , com 50% de material de reforço, e mantém-se similar aos polímeros puros para os compósitos PVDF/ $Bi_2S_3$  e SEBS/ $Bi_2S_3$ , com 50 e 80% de material de reforço para o PVDF e 50 para o SEBS. Desta forma, a performance elétrica depende do material de reforço e quase não se modifica com a matriz polimérica, para a condutividade DC, medida à temperatura ambiente.

A avaliação da condutividade elétrica em superfície dos diferentes materiais, aumentara para alguns compósitos com o aumento da temperatura, atingindo um valor máximo de  $6 \times 10^{-7} (\Omega.m)^{-1}$ , aproximadamente, a 150 ° C para o PVDF e para o compósito PVDF/ $Bi_2S_3$  com 80%. Os restantes compósitos de PVDF mantêm a condutividade similar com a temperatura, tal como o SEBS/50 $Bi_2S_3$  se manteve praticamente constante em sua condutividade em  $10^{-8} (\Omega.m)^{-1}$ .

A condutividade térmica (W/(m.K)) em função da temperatura dos nanocompósitos e respectivos materiais de reforços PVDF e SEBS, manteve a maior parte dos nanocompósitos de forma linear quanto a sua condutividade, contudo, apresentaram algumas exceções, como o PVDF/50 $Bi_2Te_3$ , que iniciou como excelente condutor, próximo a 0,1 (W/(m.K)), mas diminui com o aumento da temperatura em 100 °C. Já o SEBS/50 $Bi_2S_3$ , teve menor condutividade inicial, próximo a 0,001(W/(m.K)), porém, aumentou sua condutividade, resultante do aumento da temperatura em 100 ° C.

A constante dielétrica foi avaliada em função da frequência até 1 MHz os nanocompósitos de PVDF e SEBS. Com o aumento da frequência a constante dielétrica diminui para todos os materiais. Com o tipo e concentração de material de reforço, a constante dielétrica aumenta até  $\epsilon' = 17,1$  a 1 kHz para o compósito PVDF/50  $Bi_2Te_3$ , diminuindo com o aumento da concentração de 80%. A homogeneidade da amostra pode estar comprometida para grandes concentrações de material de reforço. Para os restantes compósitos de PVDF, a constante dielétrica é similar, cerca de  $\epsilon' = 11$ , diminuindo para o SEBS e compósito, para cerca de  $\epsilon' = 1.5$  para ambos.

Por último, analisou-se as propriedades mecânicas e o SEBS é mais flexível, apresentando uma deformação máxima valores de 630 e 780% e o módulo de Young de 8,4 e 10 MPa para o polímero puro e o compósito, respetivamente. Para o PVDF a deformação é de cerca de 8%, diminuindo com a adição de material de reforço até cerca de 1% para o compósito com 50% de  $Sb_2Te_3$ .

De modo geral, o desenvolvimento de materiais termoelétricos, utilizando os polímeros PVDF e SEBS, com os materiais de reforço, principalmente com base num solvente “verde”, mostraram ótimos resultados quanto a condutividade elétrica, estando aptos para serem utilizados nas mais diversas aplicações.

## **6. Trabalhos futuros**

Avaliar o efeito Seebeck em novos materiais (polímeros e de reforço), desenvolver tintas para imprimir por uma técnica de impressão que possa ser facilmente escalável para a indústria. Serigrafia, como já demonstrado, é uma ótima escolha devido às suas vantagens

Futuramente concluir a medição do efeito termoelétrico de junções de materiais (em função de novos materiais e também do número de pares), um do tipo n e outro do tipo p. Verificar as diferentes combinações dos materiais, em função da quantidade de material de reforço, de modo que esse material seja o mais viável para geração de energia a partir também do efeito termoelétrico.

Desenvolver e otimizar um circuito eletrônico para manusear a energia elétrica gerado por os para p-n deste tipo de materiais.

Por último, será necessário concluir o estudo a partir do método de impressão por serigrafia como a espessura de cada camada ou o número de camadas, para se obter os materiais microgeradores de energia elétrica a partir do efeito termoelétrico.

## 7. Referências

1. Mangla, S.K., et al., A step to clean energy - Sustainability in energy system management in an emerging economy context. *Journal of Cleaner Production*, 2020. 242: p. 118462.
2. Li, J., et al., Eco-innovation and energy productivity: New determinants of renewable energy consumption. *Journal of Environmental Management*, 2020. 271: p. 111028.
3. Chen, C., M. Pinar, and T. Stengos, Renewable energy consumption and economic growth nexus: Evidence from a threshold model. *Energy Policy*, 2020. 139: p. 111295.
4. Saul J., M.W. Gasto global em transição energética soma recorde de US\$ 500 bi. 2021 [cited 2021 24 de novembro]; Available from: <https://exame.com/geral/gasto-global-em-transicao-energetica-soma-recorde-de-us-500-bi/>.
5. Vallem, V., et al., Energy Harvesting and Storage with Soft and Stretchable Materials. *Advanced Materials*, 2021. 33(19).
6. Massetti, M., et al., Unconventional Thermoelectric Materials for Energy Harvesting and Sensing Applications. *Chemical Reviews*, 2021. 121(20): p. 12465-12547.
7. Sofyan, N., A.H. Yuwono, and S. Harjanto, Green and smart materials properties design and production for sustainable future. *International Journal of Technology*, 2016. 7(3): p. 362-365.
8. Sakai, J., et al. High efficiency organic solar cells by screen printing method. in *Conference Record of the Thirty-first IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 2005. 2005. IEEE.
9. Nir, M.M., et al., Electrically conductive inks for inkjet printing. *the chemistry of inkjet inks*, 2010: p. 225-254.
10. Sridhar, A., T. Blaudeck, and R.R. Baumann, Inkjet printing as a key enabling technology for printed electronics. *Material Matters*, 2011. 6(1): p. 12-15.
11. Khan, S., L. Lorenzelli, and R.S. Dahiya, Technologies for printing sensors and electronics over large flexible substrates: a review. *IEEE Sensors Journal*, 2014. 15(6): p. 3164-3185.
12. Basiricò, L., et al., Inkjet printing of transparent, flexible, organic transistors. *Thin Solid Films*, 2011. 520(4): p. 1291-1294.
13. King, B.H., M.J. O'Reilly, and S.M. Barnes. Characterizing aerosol Jet® multi-nozzle process parameters for non-contact front side metallization of silicon solar cells. in *2009 34th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*. 2009. IEEE.

14. Cai, F., et al. Aerosol jet printing for 3-D multilayer passive microwave circuitry. in 2014 44th European Microwave Conference. 2014. IEEE.
15. Park, J., et al., Fabrication of flexible strain sensors via roll-to-roll gravure printing of silver ink. *Smart Materials and Structures*, 2018. 27(8): p. 085014.
16. Chen, Z., et al., Fully Decoupled Control of the Machine Directional Register in Roll-to-Roll Printing System. *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, 2021. 68(10): p. 10007-10018.
17. Robinson, K. and W. Durkin, Electrostatic Issues in Roll-to-Roll Manufacturing Operations. *IEEE Transactions on Industry Applications*, 2010. 46(6): p. 2172-2178.
18. Goth, C., S. Putzo, and J. Franke. Aerosol Jet printing on rapid prototyping materials for fine pitch electronic applications. in 2011 IEEE 61st electronic components and technology conference (ECTC). 2011. IEEE.
19. Hedges, M. and A.B. Marin. 3D Aerosol jet printing-Adding electronics functionality to RP/RM. in DDMC 2012 conference. 2012.
20. Zhao, D., et al., Conductivity enhancement of aerosol-jet printed electronics by using silver nanoparticles ink with carbon nanotubes. *Microelectronic Engineering*, 2012. 96: p. 71-75.
21. Varghese, T., et al., Flexible Thermoelectric Devices of Ultrahigh Power Factor by Scalable Printing and Interface Engineering. *Advanced Functional Materials*, 2020. 30(5): p. 1905796.
22. Shakouri, A., Recent Developments in Semiconductor Thermoelectric Physics and Materials. *Annual Review of Materials Research*, 2011. 41(1): p. 399-431.
23. Tian, B., et al., Optimization on thermoelectric characteristics of indium tin oxide/indium oxide thin film thermocouples based on screen printing technology. *Review of Scientific Instruments*, 2021. 92(10): p. 105001.
24. Hochbaum, A.I., et al., Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires. *Nature*, 2008. 451(7175): p. 163-167.
25. Biswas, K., et al., High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures. *Nature*, 2012. 489(7416): p. 414-418.
26. Poudel, B., et al., High-Thermoelectric Performance of Nanostructured Bismuth Antimony Telluride Bulk Alloys. *Science*, 2008. 320(5876): p. 634-638.

27. Fan, Z., et al., Recent developments in flexible thermoelectrics: From materials to devices. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2021. 137: p. 110448.
28. Seebeck, T.J., *Magnetische polarisation der metalle und erze durch temperatur-differenz*. 1895: W. Engelmann.
29. Zhang, Z., J. Qiu, and S. Wang, Roll-to-roll printing of flexible thin-film organic thermoelectric devices. *Manufacturing Letters*, 2016. 8: p. 6-10.
30. Zhang, X. and L.-D. Zhao, Thermoelectric materials: Energy conversion between heat and electricity. *Journal of Materiomics*, 2015. 1(2): p. 92-105.
31. He, R., G. Schierning, and K. Nielsch, Thermoelectric Devices: A Review of Devices, Architectures, and Contact Optimization. *Advanced Materials Technologies*, 2018. 3(4): p. 1700256.
32. Eklund, P., S. Kerdsonpanya, and B. Alling, Transition-metal-nitride-based thin films as novel energy harvesting materials. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016. 4(18): p. 3905-3914.
33. Zhao, L.-D., et al., Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in SnSe crystals. *Nature*, 2014. 508(7496): p. 373-377.
34. Kim, G.H., et al., Engineered doping of organic semiconductors for enhanced thermoelectric efficiency. *Nature Materials*, 2013. 12(8): p. 719-723.
35. Du, Y., et al., Facile Preparation and Thermoelectric Properties of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> Based Alloy Nanosheet/PEDOT:PSS Composite Films. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014. 6(8): p. 5735-5743.
36. Du, Y., et al., Research progress on polymer–inorganic thermoelectric nanocomposite materials. *Progress in Polymer Science*, 2012. 37(6): p. 820-841.
37. Fergus, J.W., Oxide materials for high temperature thermoelectric energy conversion. *Journal of the European Ceramic Society*, 2012. 32(3): p. 525-540.
38. Chung, D.D.L., Thermoelectric polymer-matrix structural and nonstructural composite materials. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, 2018. 1(1): p. 61-65.
39. Cao, Z., et al., Screen printable flexible BiTe–SbTe-based composite thermoelectric materials on textiles for wearable applications. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2016. 63(10): p. 4024-4030.
40. Sun, X., et al., Ultralight conducting PEDOT: PSS/carbon nanotube aerogels doped with silver for thermoelectric materials. *Science China Materials*, 2017. 60(2): p. 159-166.

41. Yao, H., et al., Recent development of thermoelectric polymers and composites. *Macromolecular rapid communications*, 2018. 39(6): p. 1700727.
42. Chu, K., et al., Thermal properties of graphene/metal composites with aligned graphene. *Materials & Design*, 2018. 140: p. 85-94.
43. Jagannadham, K., Thermal conductivity of copper-graphene composite films synthesized by electrochemical deposition with exfoliated graphene platelets. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2012. 43(2): p. 316-324.
44. Hao, X., et al., Microstructure and properties of silver matrix composites reinforced with Ag-doped graphene. *Materials Chemistry and Physics*, 2018. 215: p. 327-331.
45. Bae, S.-H., et al., Graphene-based heat spreader for flexible electronic devices. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2014. 61(12): p. 4171-4175.
46. Tiwari, J.K., et al., Evaluation of mechanical and thermal properties of bilayer graphene reinforced aluminum matrix composite produced by hot accumulative roll bonding. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019. 801: p. 49-59.
47. Orrill, M. and S. LeBlanc, Printed thermoelectric materials and devices: Fabrication techniques, advantages, and challenges. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017. 134(3).
48. Han, C., Z. Li, and S. Dou, Recent progress in thermoelectric materials. *Chinese science bulletin*, 2014. 59(18): p. 2073-2091.
49. Gao, X., et al., Rational design of high-efficiency thermoelectric materials with low band gap conductive polymers. *Computational materials science*, 2006. 36(1-2): p. 49-53.
50. Chiang, C.K., et al., Electrical conductivity in doped polyacetylene. *Physical review letters*, 1977. 39(17): p. 1098.
51. Chougule, M.A., et al., Synthesis and Characterization of Polypyrrole (PPy) Thin Films. *Soft Nanoscience Letters*, 2011. Vol.01No.01: p. 5.
52. Chien, J.C., *Polyacetylene: chemistry, physics, and material science*. 2012: Elsevier.
53. Street, G., et al., The structure and mechanical properties of polypyrrole. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 1985. 118(1): p. 137-148.
54. Boeva, Z.A. and V.G. Sergeyev, *Polyaniline: Synthesis, properties, and application*. *Polymer Science Series C*, 2014. 56(1): p. 144-153.
55. Kaloni, T.P., et al., Polythiophene: from fundamental perspectives to applications. *Chemistry of Materials*, 2017. 29(24): p. 10248-10283.

56. Brédas, J. and A. Heeger, Influence of donor and acceptor substituents on the electronic characteristics of poly (paraphenylene vinylene) and poly (paraphenylene). *Chemical physics letters*, 1994. 217(5-6): p. 507-512.
57. Lévesque, I., et al., Highly soluble poly (2, 7-carbazolenevinylene) for thermoelectrical applications: From theory to experiment. *Reactive and Functional Polymers*, 2005. 65(1-2): p. 23-36.
58. Du, Y., et al., Thermoelectric fabrics: toward power generating clothing. *Sci Rep*, 2015. 5: p. 6411.
59. Kang, H.S., et al., Preparation of PEDOT/PSSA conductive nanoparticles for dielectrophoretic display. *Macromolecular Research*, 2013. 21(6): p. 693-698.
60. Goncalves, L.M., et al., Optimization of thermoelectric properties on Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thin films deposited by thermal co-evaporation. *Thin Solid Films*, 2010. 518(10): p. 2816-2821.
61. Francioso, L., et al., Flexible thermoelectric generator for ambient assisted living wearable biometric sensors. *Journal of Power Sources*, 2011. 196(6): p. 3239-3243.
62. Hossain, M.S., et al., Recent advances in printable thermoelectric devices: Materials, printing techniques, and applications. *RSC Advances*, 2020. 10(14): p. 8421-8434.
63. Chen, A., et al., Dispenser-printed planar thick-film thermoelectric energy generators. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2011. 21(10): p. 104006.
64. Wilkinson, N.J., et al., A review of aerosol jet printing—a non-traditional hybrid process for micro-manufacturing. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2019. 105(11): p. 4599-4619.
65. Ito, S. and Y. Mikami, Porous carbon layers for counter electrodes in dye-sensitized solar cells: Recent advances and a new screen-printing method. *Pure and Applied Chemistry*, 2011. 83(11): p. 2089-2106.
66. Krebs, F.C., et al., A complete process for production of flexible large area polymer solar cells entirely using screen printing—First public demonstration. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2009. 93(4): p. 422-441.
67. Chang, W.-Y., et al., Flexible Electronics Sensors for Tactile Multi-Touching. *Sensors*, 2009. 9(2): p. 1188-1203.
68. Turunen, R., et al. Screen printing process for high density flexible electronics. in *IPC - IPC Printed Circuits Expo, APEX and the Designers Summit 2008*. 2008.

69. Mendes-Felipe, C., et al., State-of-the-Art and Future Challenges of UV Curable Polymer-Based Smart Materials for Printing Technologies. *Advanced Materials Technologies*, 2019. 4(3): p. 1800618.
70. Perelaer, J., et al., Printed electronics: The challenges involved in printing devices, interconnects, and contacts based on inorganic materials. *Journal of Materials Chemistry*, 2010. 20(39): p. 8446-8453.
71. Khan, S., L. Lorenzelli, and R.S. Dahiya, Technologies for Printing Sensors and Electronics Over Large Flexible Substrates: A Review. *IEEE Sensors Journal*, 2015. 15(6): p. 3164-3185.
72. Leenen, M.A.M., et al., Printable electronics: flexibility for the future. *physica status solidi (a)*, 2009. 206(4): p. 588-597.
73. Kawase, T., et al., Inkjet printing of polymer thin film transistors. *Thin Solid Films*, 2003. 438-439: p. 279-287.
74. Lakafosis, V., et al., Progress Towards the First Wireless Sensor Networks Consisting of Inkjet-Printed, Paper-Based RFID-Enabled Sensor Tags. *Proceedings of the IEEE*, 2010. 98(9): p. 1601-1609.
75. Li, X., et al., Recent advances in flexible thermoelectric films and devices. *Nano Energy*, 2021. 89: p. 106309.
76. Martin, G.D., S.D. Hoath, and I.M. Hutchings. Inkjet printing-the physics of manipulating liquid jets and drops. in *Journal of Physics: Conference Series*. 2008. IOP Publishing.
77. Zhu, G., et al., Digital Light Processing 3D Printing of Healable and Recyclable Polymers with Tailorable Mechanical Properties. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021. 13(29): p. 34954-34961.
78. Pede, D., G. Serra, and D. De Rossi, Microfabrication of conducting polymer devices by ink-jet stereolithography. *Materials Science and Engineering: C*, 1998. 5(3): p. 289-291.
79. Hayes, D.J., W.R. Cox, and M.E. Grove, Micro-jet printing of polymers and solder for electronics manufacturing. *Journal of Electronics Manufacturing*, 1998. 8(3): p. 209-216.
80. Halloran, J.W., Freeform fabrication of ceramics. *British Ceramic Transactions*, 1999. 98(6): p. 299-303.
81. Mendel, J., D. Bugner, and A.D. Bermel, Particle generation and ink particle size effects in pigmented inkjet inks - Part II. *Journal of Nanoparticle Research*, 1999. 1(3): p. 421-424.

82. Busato, S., A. Belloli, and P. Ermanni, Inkjet printing of palladium catalyst patterns on polyimide film for electroless copper plating. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2007. 123(2): p. 840-846.
83. Xu, Q., et al., Template-induced fabrication of nanopatterned polymeric films by inkjet printing. *Applied Surface Science*, 2014. 313: p. 237-242.
84. Burmann, P., et al., Mixed matrix membranes comprising MOFs and porous silicate fillers prepared via spin coating for gas separation. *Chemical Engineering Science*, 2014. 107: p. 66-75.
85. Ghafarinazari, A. and M. Mozafari, A systematic study on metal-assisted chemical etching of high aspect ratio silicon nanostructures. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014. 616: p. 442-448.
86. Moon, J.S., et al., Transparent conductive film based on carbon nanotubes and PEDOT composites. *Diamond and Related Materials*, 2005. 14(11): p. 1882-1887.
87. Faddoul, R., et al., Optimisation of silver paste for flexography printing on LTCC substrate. *Microelectronics Reliability*, 2012. 52(7): p. 1483-1491.
88. Kalpathy, S.K., L.F. Francis, and S. Kumar, Thin-film models of liquid displacement on chemically patterned surfaces for lithographic printing processes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012. 383(1): p. 155-166.
89. Van De Wiel, H.J., et al., Roll-to-roll embedded conductive structures integrated into organic photovoltaic devices. *Nanotechnology*, 2013. 24(48).
90. Alamán, J., et al., Inkjet Printing of Functional Materials for Optical and Photonic Applications. *Materials (Basel, Switzerland)*, 2016. 9(11): p. 910.
91. Brünahl, J. and A.M. Grishin, Piezoelectric shear mode drop-on-demand inkjet actuator. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2002. 101(3): p. 371-382.
92. Jang, D., D. Kim, and J. Moon, Influence of fluid physical properties on ink-jet printability. *Langmuir*, 2009. 25(5): p. 2629-2635.
93. Wijshoff, H., The dynamics of the piezo inkjet printhead operation. *Physics reports*, 2010. 491(4-5): p. 77-177.
94. Murayama, N., et al., The strong piezoelectricity in polyvinylidene fluoroide (PVDF). *Ultrasonics*, 1976. 14(1): p. 15-24.
95. Pereira, M.B., Artigo, molde, peça plástica. 2018.

96. Costa, C.M.S., Influência da percentagem de cerâmico, tamanho de grão e matriz polimérica nas Propriedades Dielétricas e Mecânicas de compósitos PZT-PVDF. 2007.
97. Sousa, R., et al., High performance screen printable lithium-ion battery cathode ink based on C-LiFePO<sub>4</sub>. *Electrochimica Acta*, 2016. 196: p. 92-100.
98. Zhang, Y., et al., Ink formulation, scalable applications and challenging perspectives of screen printing for emerging printed microelectronics. *Journal of Energy Chemistry*, 2021. 63: p. 498-513.
99. Duffon, P.W., *Thermoplastic Elastomers*. 2001: iSmithers Rapra Publishing.
100. Linthorst, J., An overview: origins and development of green chemistry. *Foundations of chemistry*, 2010. 12(1): p. 55-68.
101. Kalviri, H.A., C.F. Petten, and F.M. Kerton, Catalytic dehydrative etherification and chlorination of benzyl alcohols in ionic liquids. *Chemical communications*, 2009(34): p. 5171-5173.
102. Yang, B., et al., Three stages of hydrogen bonding network in DMF-water binary solution. *Journal of Molecular Liquids*, 2021. 324: p. 114996.
103. Gonçalves, B.F., et al., Green solvent approach for printable large deformation thermoplastic elastomer based piezoresistive sensors and their suitability for biomedical applications. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2016. 54(20): p. 2092-2103.
104. Sakamoto, S., *A new solvent for green chemistry*. 2010.
105. Fakirov, S., D. Bhattacharyya, and R.J. Shields, Nanofibril reinforced composites from polymer blends. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2008. 313-314: p. 2-8.
106. Lauke, B., On the effect of particle size on fracture toughness of polymer composites. *Composites Science and Technology*, 2008. 68(15): p. 3365-3372.
107. Fu, S.-Y., et al., Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate-polymer composites. *Composites Part B: Engineering*, 2008. 39(6): p. 933-961.
108. Schulte, K., et al., Carbon nanotube-reinforced polymers: a state of the art review. *Polymer composites*, 2005: p. 3-23.
109. Bilotti, E., et al., *Organic Thermoelectric Composites Materials*. 2017.

110. Oh, J., et al., Coaxial struts and microfractured structures of compressible thermoelectric foams for self-powered pressure sensors. *Nanoscale*, 2018. 10(38): p. 18370-18377.
111. Li, J., et al., BiSbTe-Based Nanocomposites with High ZT: The Effect of SiC Nanodispersion on Thermoelectric Properties. *Advanced Functional Materials*, 2013. 23(35): p. 4317-4323.
112. Smith., W.F., *Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais*, ed. A. McGrawHill. Vol. 3. 1998.
113. Abd Mutalib, M., et al., Chapter 9 - Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy-Dispersive X-Ray (EDX) Spectroscopy, in *Membrane Characterization*, N. Hilal, et al., Editors. 2017, Elsevier. p. 161-179.
114. Zhou, W., et al., Fundamentals of Scanning Electron Microscopy (SEM), in *Scanning Microscopy for Nanotechnology: Techniques and Applications*, W. Zhou and Z.L. Wang, Editors. 2007, Springer New York: New York, NY. p. 1-40.
115. Lewis, D.B., *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. *Transactions of the IMF*, 1992. 70(4): p. 198-202.
116. Abd Mutalib, M., *Membrane Characterization. Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy-Dispersive X-Ray (EDX) Spectroscopy*. Vol. 1. 2017. 161–179.
117. Skoog, D.A., F.J. Holler, and S.R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis*. Vol. 6. 2007: Thomson Brooks/Cole.
118. Gregorio, J., Rinaldo and M. Cestari, Effect of crystallization temperature on the crystalline phase content and morphology of poly(vinylidene fluoride). *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1994. 32(5): p. 859-870.
119. IONASHIRO, M.G., I., *Fundamentos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/Calorimetria Exploratória Diferencial*. Vol. 1. 2004. 44-76.
120. Viskadourakis, Z., et al., Transport properties of 3D printed polymer nanocomposites for potential thermoelectric applications. *Applied Physics A*, 2019. 125(3): p. 159.
121. Gregorio Jr, R., Determination of the  $\alpha$ ,  $\beta$ , and  $\gamma$  crystalline phases of poly(vinylidene fluoride) films prepared at different conditions. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006. 100(4): p. 3272-3279.
122. Zhou, T., et al., The electrical resistivity of rough thin films: A model based on electron reflection at discrete step edges. *Journal of Applied Physics*, 2018. 123(15).

123. Im, H., et al., Flexible thermocells for utilization of body heat. *Nano Research*, 2014. 7(4): p. 443-452.
124. Loba, C.M., *Avances en sistemas interactivos para personas con parálisis cerebral*. 2015, Universitat Rovira i Virgili.
125. Ferreira, A., et al., Electromechanical performance of poly(vinylidene fluoride)/carbon nanotube composites for strain sensor applications. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2012. 178: p. 10-16.
126. Li, X., et al., Effect of a temperature threshold on the electrorheological performance of ionic liquid crystal polyanilines. *Journal of Molecular Liquids*, 2021. 326: p. 115299.
127. Ignaczak, W., A. Ladegaard Skov, and M. El Fray, Interfacial polarization in thermoplastic basalt fiber-reinforced composites. *Polymers*, 2020. 12(7): p. 1486.
128. Triki, A., et al., Dielectric analysis of the interfacial polarization of alkali treated woven flax fibers reinforced epoxy composites. *Journal of Electrostatics*, 2015. 76: p. 67-72.
129. Kanellopoulos, J.D. and N.A. Stathopoulos, Calculation of Nonlinear Waves Guided by Optical Fibres Using the Resonance Technique. *Journal of Modern Optics*, 1995. 42(1): p. 141-155.
130. Advani, S.G., *Processing and properties of nanocomposites*. 2006: World Scientific.
131. Dante, R.C., 9 - Metals, in *Handbook of Friction Materials and their Applications*, R.C. Dante, Editor. 2016, Woodhead Publishing: Boston. p. 123-134.
132. Weidenfeller, B., M. Höfer, and F.R. Schilling, Thermal conductivity, thermal diffusivity, and specific heat capacity of particle filled polypropylene. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2004. 35(4): p. 423-429.
133. Kovtanyuk, L.V. and G.L. Panchenko, Modelling of a production process of irreversible strains in a material of a thick-walled cylindrical tube under the influence of inner pressure. *Meccanica*, 2021. 56(9): p. 2307-2321.
134. Schwab, R. and V. Ruff, On the nature of the yield point phenomenon. *Acta Materialia*, 2013. 61(5): p. 1798-1808.
135. Costa, P.F.R., *Estudo das propriedades mecânicas, eléctricas e térmicas do compósito poli (fluoreto de vinilideno)/nanotubos de carbono*. 2009.
136. Bond, C., University of Manchester. United Kingdom.
137. Costa, C., et al., Effect of the ceramic grain size and concentration on the dynamical mechanical and dielectric behavior of poly(vinylidene fluoride)  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$

- composites. Applied Physics A-materials Science & Processing - APPL PHYS A-MAT SCI PROCESS, 2009. 96: p. 1037-1037.
138. Yeow, M.L., Y.T. Liu, and K. Li, Morphological study of poly(vinylidene fluoride) asymmetric membranes: Effects of the solvent, additive, and dope temperature. Journal of Applied Polymer Science, 2004. 92(3): p. 1782-1789.
  139. García-Payo, M.C., M. Essalhi, and M. Khayet, Effects of PVDF-HFP concentration on membrane distillation performance and structural morphology of hollow fiber membranes. Journal of Membrane Science, 2010. 347(1): p. 209-219.
  140. Chang, Y., et al., Preparation of poly(vinylidene fluoride) microfiltration membrane with uniform surface-copolymerized poly(ethylene glycol) methacrylate and improvement of blood compatibility. Journal of Membrane Science, 2008. 309(1): p. 165-174.
  141. Gnanaseelan, M., Development of Thermoelectric Materials Based on Polymer Nanocomposites. 2019, Technische Universität Dresden.
  142. Martins, P., A.C. Lopes, and S. Lanceros-Mendez, Electroactive phases of poly(vinylidene fluoride): Determination, processing and applications. Progress in Polymer Science, 2014. 39(4): p. 683-706.
  143. Bormashenko, Y., et al., Vibrational spectrum of PVDF and its interpretation. Polymer testing, 2004. 23(7): p. 791-796.
  144. Baji, A., et al., Electrospinning induced ferroelectricity in poly (vinylidene fluoride) fibers. Nanoscale, 2011. 3(8): p. 3068-3071.
  145. Kobayashi, M., K. Tashiro, and H. Tadokoro, Molecular Vibrations of Three Crystal Forms of Poly(vinylidene fluoride). Macromolecules, 1975. 8(2): p. 158-171.
  146. Kang, S.J., et al., Fabrication of micropatterned ferroelectric gamma poly (vinylidene fluoride) film for non-volatile polymer memory. Journal of Materials Chemistry, 2011. 21(11): p. 3619-3624.
  147. Singh, B. and N. Sharma, Mechanistic implications of plastic degradation. Polymer Degradation and Stability, 2008. 93(3): p. 561-584.
  148. Costa, P., et al., The effect of fibre concentration on the  $\alpha$  to  $\beta$ -phase transformation, degree of crystallinity and electrical properties of vapour grown carbon nanofibre/poly (vinylidene fluoride) composites. Carbon, 2009. 47(11): p. 2590-2599.

149. Arevalillo, A., et al., Thermo-mechanical properties linked to rheological features in high molecular weight SEBS copolymers: effect of styrene content and ethylene/butylene proportion. *Polymer testing*, 2012. 31(7): p. 849-854.
150. Karode, N.S., et al., Evaluation of interfacial region of microphase-separated SEBS using modulated differential scanning calorimetry and dynamic mechanical thermal analysis. *Polymer Testing*, 2017. 62: p. 268-277.
151. Costa, P., et al., Highly Sensitive Piezoresistive Graphene-Based Stretchable Composites for Sensing Applications. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019. 11(49): p. 46286-46295.
152. Li, Y. and H. Shimizu, Toward a stretchable, elastic, and electrically conductive nanocomposite: morphology and properties of poly [styrene-b-(ethylene-co-butylene)-b-styrene]/multiwalled carbon nanotube composites fabricated by high-shear processing. *Macromolecules*, 2009. 42(7): p. 2587-2593.
153. Ho, J. and T.R. Jow, High field conduction in biaxially oriented polypropylene at elevated temperature. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2012. 19(3): p. 990-995.
154. Au - Li, H., et al., Application of a Coupling Agent to Improve the Dielectric Properties of Polymer-Based Nanocomposites. *JoVE*, 2020(163): p. e60916.
155. Zhu, Y.-K., et al., Ultralow lattice thermal conductivity and enhanced power generation efficiency realized in Bi<sub>2</sub>Te<sub>2.7</sub>Se<sub>0.3</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanocomposites. *Acta Materialia*, 2021. 218: p. 117230.
156. Young, T., et al., The use of the PeakForce™ quantitative nanomechanical mapping AFM-based method for high-resolution Young's modulus measurement of polymers. *Measurement Science and Technology*, 2011. 22(12): p. 125703.
157. Zherebtsov, S., et al., Chapter 6 - Advanced mechanical properties, in *Nanocrystalline Titanium*, H. Garbacz, et al., Editors. 2019, Elsevier. p. 103-121.