THERMOELECTRIC PERFORMANCE OF ORGANIC-INORGANIC NANOCOMPOSITE FLEXIBLE FILMS

MANOJ SINGH

DEPARTMENT OF PHYSICS

INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY DELHI

DECEMBER 2024

THERMOELECTRIC PERFORMANCE OF ORGANIC-INORGANIC NANOCOMPOSITE FLEXIBLE FILMS

by

MANOJ SINGH

Department of Physics

Submitted

in fulfillment of requirements of the degree of Doctor of Philosophy to the

INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY DELHI

DECEMBER 2024

Dedication

I want to dedicate this thesis to my family.

You have been my constant source of inspiration, support, and encouragement throughout this journey. You have taught me the value of education, the joy of learning, and the importance of pursuing my dreams. You have sacrificed so much for me, and I can never thank you enough. You are the best gift I ever received, and I dedicate this thesis to you with all my love and gratitude.

Certificate

This is to certify that the thesis entitled **"Thermoelectric Performance of Organic-Inorganic Nanocomposite Flexible Films"**, being submitted by **Mr. Manoj Singh** to the **Department of Physics**, **Indian Institute of Technology Delhi** is worthy of consideration for the award of the degree of **'Doctor of Philosophy'** and is a record of the original bonafide research work carried out by him under my guidance and supervision. He has fulfilled the requirements for the submission of this thesis, which, in my opinion, has reached the requisite standard.

The results contained in it have not been submitted in part or full to any other university or institute for the award of any degree/diploma.

Prof. Neeraj Khare

Department of Physics

Indian Institute of Technology Delhi

Hauz Khas, New Delhi, 110016

India

Acknowledgements

I stand at the culmination of this incredible journey of pursuing my Ph.D., filled with deep gratitude and humility. I could not have completed this thesis without the unwavering support, guidance, and encouragement of numerous individuals who have enriched both my academic and personal life. This acknowledgment is not merely a formal requirement but a heartfelt opportunity to express my sincere gratitude to everyone who has supported me throughout this challenging yet fulfilling journey.

Foremost, I would like to express my profound gratitude to my thesis supervisor, Prof. Neeraj Khare, whose invaluable guidance, positive attitude, and constant encouragement have been a beacon of light throughout this journey. His unwavering faith in my abilities, even in times of doubt, has been a source of strength that propelled me forward. His insightful critiques and constructive feedback have played a pivotal role in shaping this thesis and have significantly contributed to my development as a researcher. His unwavering support throughout every phase of my Ph.D., from the initial conception to the completion of this thesis, has been invaluable to me. His mentorship has been a privilege, and I am eternally grateful for his contribution to my academic journey.

My heartfelt gratitude is extended to my research committee members, Prof. Sujeet Chaudhary, Prof. Brajesh Kumar Mani, and Prof. Vamsi Krishna Komarala. Their critical evaluation and constructive feedback at each phase of my research have been instrumental in refining my work. My profound gratitude is extended to Prof. Pankaj Srivastava, the Head of the Physics Department at IIT Delhi, for granting access to various research facilities.

I would like to extend my sincerest gratitude for the assistance and support of Nano Functional Oxides and Superconductivity lab (NFOSL) members Dr. Mohd. Faraz, Dr.

Deepanshu Sharma, Dr. Surbhi Sharma, Dr. Sunil Kumar, Dr. Huidrom Hemojit Singh, Dr. Mamta Dahiya, Dr. Dheeraj Kumar, Dr. Amish Kumar Gautam, Dr. Mohit Khosya, Mrs. Abhilasha Chouksey, Mr. Arun Mondal, Mr. Aman Sharma, Mr. Gaurav Kumar, Mr. Sandeep Kumar, Ms. Rajni Kandari, and Ms. Sarita Mittal. I express my sincere gratitude for their help, support, encouragement, and motivation. I am truly indebted to all of you.

I am very grateful to Prof. Sudhir Kumar for his unwavering encouragement and support, which have been invaluable to me. I also want to express my thanks to Dr. Durgesh Kumar Sharma for the guidance and insight he provided during crucial moments.

I wish to thank the Nanoscale Research Facility (NRF), Central Research Facility (CRF), and the dedicated technical staff of IIT Delhi for providing the necessary characterization facilities and technical assistance throughout my research. I am grateful for the financial support I received as a Junior Research Fellowship (JRF) and Senior Research Fellowship (SRF) from the Council of Scientific and Industrial Research (CSIR), India.

I am deeply grateful to my parents, Shri Lal Singh and Smt Meena Devi, my brothers, Mr. Jitendra Singh and Mr. Saroj Singh, and my sister-in-law, Mrs. Divya Singh, for their unwavering support and affection throughout my academic journey. Their belief in me has been a constant source of strength. I am also thankful to my niece, Atulya (Iti), whose joy and inspiration remind me of life's beauty.

Last but not least, I would like to express my sincere gratitude to my friends for their unwavering support and encouragement during this journey. Your support, laughter, and camaraderie have made this experience truly memorable. I am fortunate to have you all in my life.

Manoj Singh

Abstract

Utilizing renewable energy sources is critical in reducing our dependence on non-renewable energy resources. Renewable energy technologies such as solar, wind, biomass, hydro-power, mechanical energy, and thermal energy have emerged as promising alternatives. Thermoelectric generators (TEGs) can directly convert heat energy into electricity and vice versa. Thermoelectric generators find diverse applications, including converting waste thermal energy into additional electricity in power plants and factories, enhancing fuel efficiency in automobiles, serving as radioisotope thermoelectric generators (RTGs) in space probes, powering wearable microscale sensors, transmitters, and electronic devices by utilizing body heat. Conducting polymer-based flexible thermoelectric generators (f-TEGs) represents a promising avenue in energy harvesting. The present thesis focuses on enhancing the thermoelectric properties of freestanding conducting polymer films by incorporating nano-inorganic and carbon-based materials.

In order to perform work in this direction, first, freestanding, flexible films of the conducting polymer, polyaniline (PANI), are fabricated by using the drop-cast method. The non-conducting PANI emeraldine base form is doped with camphor sulfonic acid (CSA) to produce the conducting PANI emeraldine salt form. The thermoelectric properties of the pristine PANI films are observed to be notably low. In order to enhance its thermoelectric properties, different concentrations of graphitic carbon nitride (g-C_3N_4) are introduced in the PANI matrix. The g-C_3N_4 powder is synthesized employing the thermal polymerization technique, utilizing melamine as the precursor. Subsequently, nanocomposite films incorporating PANI with varying concentrations of g-C_3N_4, specifically, 0, 5, 10, and 20 wt%, are prepared. Remarkably, the thermoelectric performance of the resulting composite films improves after adding the g-C_3N_4 nanosheets. The PANI composite film containing 20 wt% of

g-C_3N_4 demonstrates an impressive threefold enhancement in the power factor, attributed to the improved value of the Seebeck coefficient (S).

In the subsequent step, ternary nanocomposite films are synthesized by incorporating exfoliated g-C_3N_4 and reduced graphene oxide (rGO) to enhance the thermoelectric properties of the PANI film. The mobility (μ) of charge carriers is enhanced, which can be attributed to the $\pi - \pi$ interactions occurring between the PANI chains and the surfaces of g-C_3N_4 and rGO. Furthermore, energy filtering of low-energy charge carriers at the interfaces leads to an improved Seebeck coefficient. Consequently, the ternary nanocomposite film, with 5 wt% g-C_3N_4 and 5 wt% rGO exhibits a $\sim$5 times higher power factor and $\sim$4.3 times higher figure of merit (zT) compared to the pristine PANI film.

Further, varied concentrations of two-dimensional tungsten disulfide (WS_2) nanosheets and carbon nanotubes (CNTs) are incorporated in the PANI matrix to study their effects on the thermoelectric properties of the PANI film. The incorporation of WS_2 nanosheets leads to an enhanced Seebeck coefficient ascribed to the high Seebeck coefficient of the WS_2 nanosheets and the energy filtering effect at the PANI-WS_2 interfaces. However, the electrical conductivity (σ) of the composite is reduced after incorporating WS_2 nanosheets. In order to compensate for the reduction in electrical conductivity, conducting CNTs are introduced in the composite. The PANI/WS_2/CNT ternary composite with 20 wt% WS_2 and 5 wt% CNTs exhibits a $\sim$13 times higher power factor and a $\sim$10 times higher figure of merit (zT) at 323 K in comparison to the pristine PANI film. These results demonstrate the potential of the PANI/WS_2/CNT ternary composite as a promising candidate for thermoelectric applications. The simultaneous addition of high Seebeck coefficient filler (WS_2) and highly conducting filler (CNT) in PANI film results in a PANI/WS_2/CNT ternary nanocomposite film with better properties at room temperature compared to previous works.

Lastly, a freestanding flexible film of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate (PEDOT:PSS) is prepared by the drop-cast method. The PEDOT:PSS is secondary doped with dimethyl sulfoxide (DMSO) to improve its electrical conductivity. However, the Seebeck coefficient of the doped PEDOT:PSS film remains low. In order to address this issue, exfoliated g-C_3N_4 nanosheets are added to the PEDOT:PSS matrix at varying concentrations. PEDOT:PSS/g-C_3N_4 composite film containing 10 wt% of the g-C_3N_4 exhibits $\sim$5 times higher Seebeck coefficient and $\sim$11 times higher power factor at 313 K, as compared to the PEDOT:PSS film. However, the incorporation of the g-C_3N_4 results in a decrease in electrical conductivity. Therefore, multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) are further incorporated as conducting filler in the PEDOT:PSS/g-C_3N_4(10 wt%) composite film to improve its electrical conductivity. The PEDOT:PSS composite film with 10 wt% g-C_3N_4 and 10 wt% MWCNTs exhibits a $\sim$20 times higher power factor as compared to the PEDOT:PSS film.

सार

गैर-नवीकरणीय संसाधनों पर हमारी निर्भरता को कम करने के लिए नवीकरणीय ऊर्जा स्रोतों का उपयोग महत्वपूर्ण है। सौर, पवन, बायोमास, पनबिजली, यांत्रिक ऊर्जा और तापीय ऊर्जा जैसी नवीकरणीय ऊर्जा प्रौद्योगिकियाँ आशाजनक विकल्प के रूप में उभरी हैं। वर्तमान ऊर्जा मांगों को पूरा करने के लिए नवीकरणीय स्रोतों से ऊर्जा का दोहन करना अनिवार्य है। तापविद्युतीय जनित्र (टीईजी), ऊष्मा ऊर्जा को बिजली में और इसके विपरीत बिजली को ऊष्मा ऊर्जा में परिवर्तित करते हैं। तापविद्युतीय जनित्र विविध अनुप्रयोगों में उपयोग किए जाते हैं, जिनमें बिजली संयंत्रों और कारखानों में अपशिष्ट तापीय ऊर्जा को अतिरिक्त बिजली में परिवर्तित करना, मोटर-वाहनों में ईंधन दक्षता बढ़ाना, अंतरिक्ष जांच में विकिरण-समस्थानिक तापविद्युतीय जनित्र (आरटीजी) के रूप में कार्य करना, मानव शरीर की ऊष्मा का उपयोग करके पहनने योग्य सूक्ष्म सेंसर, ट्रांसमीटर और इलेक्ट्रॉनिक उपकरणों को शक्ति प्रदान करना शामिल है। चालक बहुलकों पर आधारित लचीले तापविद्युतीय जनित्र (एफ-टीईजी) का संचालन ऊर्जा संचयन में एक आशाजनक अवसर का प्रतिनिधित्व करता है। वर्तमान थीसिस नैनो-अकार्बनिक और कार्बन-आधारित पदार्थों को शामिल करके चालक बहुलकों की स्वतंत्र फिल्मों के तापविद्युतीय गुणों को बढ़ाने पर केंद्रित है।

इस दिशा में कार्य करने के लिए, सबसे पहले, चालक बहुलक, पॉलीएनिलिन (PANI) की स्वतंत्र, लचीली फिल्मों को बूँद-निक्षेपण विधि का उपयोग करके संश्लेषित किया गया। गैर-चालक PANI एमराल्डाइन क्षार रूप को, चालक PANI एमराल्डाइन लवण रूप में परिवर्तन के लिए, कैम्फर सल्फोनिक अम्ल (CSA) के साथ डोप किया गया। मूल PANI फिल्मों के तापविद्युतीय गुण उल्लेखनीय रूप से कम पाए गए। इसके तापविद्युतीय गुणों को बढ़ाने के लिए, PANI आव्यूह में ग्रेफाइटिक कार्बन नाइट्राइड (g-C_3N_4) की विभिन्न सांद्रताएं समावेशित की गयी हैं। g-C_3N_4 पाउडर को ऊष्मीय बहुलकीकरण तकनीक का उपयोग करके संश्लेषित किया गया, जिसमें पूर्ववर्ती के रूप में मेलामाइन का उपयोग किया गया है। इसके बाद, g-C_3N_4 की विभिन्न सांद्रताओं, विशेष रूप से 0, 5, 10, और 20 wt% के साथ PANI में समावेशित करते हुए नैनोसम्मिश्रण फिल्में संश्लेषित की गयी। उल्लेखनीय रूप से, परिणामी नैनोसम्मिश्रण फिल्मों का तापविद्युतीय प्रदर्शन g-C_3N_4 नैनोशीट को जोड़ने के बाद बेहतर हो गया। 20 wt% g-C_3N_4 युक्त PANI नैनोसम्मिश्रण फिल्म, ऊर्जा घटक में प्रभावशाली तीन गुना वृद्धि दर्शाती है, जिसका श्रेय सीबेक गुणांक (S) के बेहतर मूल्य को जाता है।

अगले चरण में, PANI फिल्म के तापविद्युतीय गुणों को बढ़ाने के लिए अपशल्कित g-C_3N_4 और अपचयित ग्रेफीन ऑक्साइड (rGO) को सम्मिलित करके त्रिक नैनोसम्मिश्रण फिल्मों को संश्लेषित किया गया है। आवेश वाहकों की गतिशीलता (μ) बढ़ गयी, जिसका श्रेय PANI श्रृंखलाओं और g-C_3N_4 और rGO की सतहों के बीच होने वाली $\pi-\pi$ अंत:क्रियाओं को दिया जा सकता है। इसके अलावा, अंतराफलक पर कम ऊर्जा वाले चार्ज वाहकों की ऊर्जा छनन से सीबेक गुणांक में सुधार हुआ। परिणामस्वरूप, 5 wt% g-C_3N_4 और 5 wt% rGO वाली त्रिगुण नैनोसम्मिश्रण फिल्म, मूल PANI फिल्म की तुलना में $\sim$5 गुना अधिक ऊर्जा घटक और $\sim$4.3 गुना अधिक फ़िगर ऑफ़ मेरिट (zT) प्रदर्शित किया।

इसके अलावा, दो-आयामी टंगस्टन डाइसल्फ़ाइड (WS_2) नैनोशीट और कार्बन नैनोट्यूब (CNTs) की विभिन्न सांद्रताओं को PANI आव्यूह में समावेशित किया गया ताकि PANI फिल्म के तापविद्युतीय गुणों पर उनके प्रभावों का अध्ययन किया जा सके। WS_2 नैनोशीट के समावेशन से सीबेक गुणांक में वृद्धि हुयी, जो WS_2 नैनोशीट के उच्च सीबेक गुणांक और PANI-WS_2 अंतराफलक पर ऊर्जा छनन प्रभाव के कारण हुआ। हालाँकि, WS_2 नैनोशीट के समावेशन के बाद सम्मिश्रण की विद्युत चालकता (σ) कम हो गयी। विद्युत चालकता में कमी की भरपाई के लिए, सम्मिश्रण में चालक CNTs को शामिल किया गया। 20 wt% WS_2 और 5 wt% CNTs के साथ PANI/WS_2/CNT त्रिक सम्मिश्रण, मूल PANI फिल्म की तुलना में 323 K पर लगभग 13 गुना अधिक ऊर्जा घटक और लगभग 10 गुना अधिक फिगर ऑफ मेरिट (zT) प्रदर्शित करता है। ये परिणाम तापविद्युतीय अनुप्रयोगों के लिए एक आशाजनक उम्मीदवार के रूप में PANI/WS_2/CNT त्रिक सम्मिश्रण की क्षमता को प्रदर्शित करते हैं। PANI फिल्म में उच्च सीबेक गुणांक पूरक (WS_2) और अत्यधिक चालक पूरक (CNT) को एक साथ सम्मिलित करने से PANI/WS_2/CNT त्रिक नैनोसम्मिश्रण फिल्म बनी, जिसके तापविद्युतीय गुण कमरे के तापमान पर पिछले कार्यों की तुलना में बेहतर हैं।

अंततः, बूँद-निक्षेपण विधि द्वारा पॉली(3,4-एथिलीनडाइऑक्सीथियोफीन) पॉलीस्टाइरीन सल्फोनेट (PEDOT:PSS) की एक स्वतंत्र लचीली फिल्म तैयार की गयी। PEDOT:PSS को इसकी विद्युत चालकता में सुधार करने के लिए डाइमिथाइल सल्फ़ोक्साइड (DMSO) के साथ द्वितीयक रूप से डोप किया गया। हालाँकि, डोप किए गए PEDOT:PSS फिल्म का सीबेक गुणांक कम रहता है। इस समस्या को हल करने के लिए, अलग-अलग

सांद्रता में PEDOT:PSS आव्यूह में अपशल्कित g-C_3N_4 नैनोशीट को सम्मिलित किया गया। PEDOT:PSS/g-C_3N_4 सम्मिश्रण फिल्म जिसमें g-C_3N_4 का 10 wt% होता है, PEDOT:PSS फिल्म की तुलना में 313 K पर ~5 गुना अधिक सीबेक गुणांक और ~11 गुना अधिक ऊर्जा घटक प्रदर्शित किया। हालांकि, g-C_3N_4 के समावेश से विद्युत चालकता में कमी आती है। इसलिए, PEDOT:PSS/g-C_3N_4(10 wt%) सम्मिश्रण फिल्म में इसकी विद्युत चालकता को बेहतर बनाने के लिए बहु-दीवार कार्बन नैनोट्यूब (MWCNTs) को चालक पूरक के रूप में शामिल किया गया। 10 wt% g-C_3N_4 और 10 wt% MWCNTs वाली PEDOT:PSS नैनोसम्मिश्रण फिल्म, PEDOT:PSS फिल्म की तुलना में लगभग 20 गुना अधिक ऊर्जा घटक प्रदर्शित किया।

Contents

List of Figures

List of Tables

Nomenclature

List of Abbreviations

BF_4	Tetrafluoroborate
CSA	Camphorsulfonic Acid
$DBSA$	Dodecylbenzenesulfonic Acid
DCA	Dicyanamide
$DMSO$	Dimethyl Sulfoxide
EG	Ethylene Glycol
$EMIM$	1-ethyl-3-methylimidazolium
F_4TCNQ	2,3,5,6-tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane
$FTIR$	Fourier Transformed Infrared Spectroscopy
FTS	(tridecafluoro-1,1,2,2,-tetrahydrooctyl)-trichlorosilane
HCl	Hydrochloric Acid
NAP	1,5-napthalenedisulfonic acid
$NaSIPA$	5-sulfoisophtalic acid sodium salt
NMP	N-Methyl-2-pyrrolidone
$P3HT$	Poly(3-hexylthiophene
$PANI$	Polyaniline
$PEDOT : PSS$	Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate
PF_6	Hexafluorophosphate
$PPpTS$	p-toluene sulphonate
PPy	Polypyrrole
rGO	Reduced Graphene Oxide
SEM	Scanning Electron Microscopy/Microscope
TCB	Tetracyanoborate
TEG	Thermoelectric Generator
XRD	X-Ray Diffraction

List of Symbols

β	Thomson Coefficient
η	Efficiency
κ	Thermal Conductivity
κ_e	Electronic Thermal Conductivity
κ_L	Lattice Thermal Conductivity
λ	Wavelength
μ	Mobility
μ_w	Weighted Mobility
ϕ	Work Function
π	Peltier Coefficient
σ	Electrical Conductivity
θ	Diffraction Angle
c	Speed of light in a vacuum
e	Electrical Charge
E_F	Fermi Level
E_g	Band Gap
h	Plank’s Constant
i	Electrical Current
J	Current Density
k_B	Boltzmann Constant
L	Lorentz Factor
m^*	Effective Mass of the Charge Carrier
m_e	Electron Mass
n	Carrier Concentration
q	Heat Energy
R	Resistance
R_L	Load Resistance

S	Seebeck Coefficient
$S^2\sigma$	Power Factor
T	Absolute Temperature
V_{CPD}	Contact Potential Difference
zT	Figure of Merit