

Politiyofen/PEDOT Kompozitinin Termoelektrik Özelliklerine Sıvı Kristal ve Manyetik Alanın Etkisi

Keziban HÜNER*¹, Tuğba GÜNTAV¹

¹Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 34220, İstanbul, Türkiye

(Alınış / Received: 15.03.2021, Kabul / Accepted: 13.09.2021, Online Yayınlanma / Published Online: 25.12.2021)

Anahtar Kelimeler

Termoelektrik,
Seebeck katsayısı,
Politiyofen,
Poli(3,4-etilen dioksitiyofen)

Özet: Seebeck etkisinden yararlanılarak üretilen termoelektrik jeneratörleri çalıştırmak için vücut ısısı gibi küçük ısı kaynakları yeterlidir. Bu nedenle, küçük sıcaklık farkını enerjiye çeviren termoelektrik malzemeler günümüzde oldukça önemli hale gelmiştir. Bu çalışmada, ilk defa sıvı kristal varlığında, manyetik alanlı ve manyetik alansız ortamda önce politiyofen (PTh) partikülleri daha sonra PTh üzerine 3,4-etilendioksi tiyofen (EDOT) polimerleştirilerek PTh/PEDOT kompozitleri sentezlenmiş ve termoelektrik özellikleri incelenmiştir. Sentezlenen polimerlerin ince filmlerinden Seebeck katsayısı ve elektriksel iletkenlik ölçülüp güç faktörleri hesaplanmıştır. Manyetik alan, elektriksel iletkenliği çok fazla değiştirmezken, Seebeck katsayısını mutlak değer olarak arttırmış ve partikül büyüklüklerini küçültmüştür. En yüksek elektriksel iletkenlik, Seebeck katsayısı ve güç faktörü değerleri sırasıyla, 0,6 S/cm, -540 $\mu\text{V}/\text{K}$ ve 17,5 $\mu\text{W}/\text{mK}^2$ ile manyetik alan altında sentezlenen PThm örneğinden alınmıştır. Elde edilen PTh ve PTh/PEDOT kompozitlerin FTIR, UV-vis. analizi ve DLS ölçümü yapılmıştır.

Effect of Liquid Crystal and Magnetic Field on The Thermoelectric Properties of Polythiophene/PEDOT Composite

Keywords

Thermoelectric,
Seebeck coefficient,
Polythiophene,
Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)

Abstract: Small heat sources such as body heat are sufficient to operate thermoelectric generators produced by using the Seebeck effect. Therefore, thermoelectric materials that convert small temperature difference into energy have become very important today. In this study, polythiophene (PTh) particles were synthesized in the presence and absence of magnetic field in the presence of liquid crystal for the first time, then PTh/PEDOT composites were synthesized by polymerizing 3,4-ethylenedioxy thiophene (EDOT) on PTh and their thermoelectric properties were investigated. Seebeck coefficient and electrical conductivity were measured from thin films of synthesized polymers and their power factors were calculated. While the magnetic field did not change the electrical conductivity much, the Seebeck coefficient increased the absolute value and reduced the particle sizes. The highest electrical conductivity, Seebeck coefficient and power factor values were taken from the PThm sample synthesized under magnetic field with 0.6 S/cm, -540 $\mu\text{V}/\text{K}$ and 17.5 $\mu\text{W}/\text{mK}^2$, respectively. FTIR, UV-vis. analysis and DLS measurement of PTh and PTh/PEDOT composites were made.

1. Giriş

Elektriksel iletkenlik gösteren polimerlerin yapısında, ana zincir boyunca değişen tek ve çift bağlar bulunur. Elektronların taşınmasını sağlayan bu yapılar polimerin iletken olmasını sağlar. PTh'ler içinde en yüksek iletkenliğe sahip olan PEDOT ilk olarak 1988'de kimyasal polimerizasyonla sentezlenmiştir. PEDOT ayrıca araştırılan iletken polimerler arasında, organik termoelektrik (TE) malzeme olarak, en fazla umut vadeden polimerdir. Polimerler içinde, en

yüksek güç faktörleri PEDOT örneklerinde ölçülmüştür [1].

1970'lerin sonlarında konjuge polimerler, ileride kullanılacak gelecek nesil elektronik ve optik cihazlara yol açacak yeni malzemeler olarak ilan edildiler. Günümüzde sanayinin ihtiyaç duyduğu hafiflik, esneklik, renk ve iletkenliğe sahip olabilecek bu malzemeler, akıllı yüksek teknolojik malzemeler olarak literatürde yerini almaktadır. Başlıca biyosensörler, ışık saçan diyotlar (LED, OLED),

*İlgili yazar: kezibanhuner@gmail.com

korozyon engelleyiciler ve dokunmatik ekranlar olmak üzere birçok kullanım alanı vardır.

Yük taşıyıcılarının türüne göre p-tipi ve n-tipi olarak sınıflandırılan TE malzemeler için iletken polimerlerin ümit verici olduğu gösterilmiştir [2]. Özünde n-tipi iletken polimerler, n-tipi metal katkı maddeleri veya küçük n-tipi organik moleküller ile hibritleri olarak hazırlanırken, yaygın olarak kullanılan iletken polimerler p-tipidir. Kompozitler ayrı tutularak bakıldığında, iletken polimerlerin arasında oda sıcaklığında en yüksek ZT (0,42), dimetil sülfoksit ve etilen glikol ile muamele edilmiş PEDOT: PSS [3] olarak rapor edilmiştir. Optimize edilmiş doping (katkılama işlemi), nano-yapılandırma [4, 5], sıralı zincir sağlamak ve germe ile zincir oryantasyonu gibi çeşitli şekillerde iletken polimerlerin ZT değerlerini arttırmak için yoğun çalışmalar yapılmıştır. En yaygın olarak kullanılan yöntem, iletken polimerlerin TE özelliklerini arttırmak için karbonların [6-8], inorganik TE'ler [9-11] veya hem karbonlu hem de inorganik TE nanopartiküller [12] gibi nanoparçacıkların birleştirilmesiyle nanokompozitlerin hazırlanmasıdır. Ayrıca enerji çıkışını arttırmak için fotovoltajik ve TE'lerin entegrasyonu ile ilgili bir öneri vardır [13]. Ancak, bu yollarla sağlanan artış yeterli değildir.

Polimerik TE malzemelerin ısı iletkenliklerinin düşük ve birbirine yakın olması ve katkı maddeleri ile fazla değişmemesi nedeniyle güç faktörlerini ($PF=\sigma S^2$) karşılaştırmak yeterlidir [14]. Böylelikle, iletken polimerlerin TE özellikleri üzerine yapılan araştırmalar, PF'nin geliştirilmesine odaklanmıştır. Yarı iletken metal TE malzemelere kıyasla, polimerik TE malzemelerin; hammadde bolluğu, basit, pahalı olmayan ve çok yönlü sentez yöntemlerinin kullanılabilirliği, ayarlanabilir fiziksel ve kimyasal özellikleri, kolay işlenebilirliği, toksik olmayışı, hafiflik, mekanik esneklik gibi sahip olduğu birçok avantajı vardır. Bu avantajlar, düşük maliyetli imalat ile geniş alanda kullanımlarını mümkün kılmaktadır. Bununla birlikte, polimerik TE malzemelerin mevcut ticari uygulamaları, verimleri henüz yeterince yüksek olmadığı için sınırlıdır. Bu nedenle iletken polimerlerin TE özelliklerini arttırmak için yeni yollar aramak gerekir. Polimerik TE malzemelerin PF değerleri, %4'ten daha yüksek bir verimlilik için $10^3 \mu Wm^{-1}K^{-2}$ 'den (veya ZT için 1'den) daha yüksek değerlere yükseltilmelidir. Aynı zamanda, iletken polimerlerin TE malzemeler olarak ticarileştirmek için ortam koşullarında kararlılıklarının artırılması gerekmektedir. İletken polimerler arasında, süstitü edilmemiş PTh, düşük maliyetli sentez, mükemmel çevresel ve termal kararlılık, mekanik mukavemet, manyetik ve optik özellikler gibi geniş ve önemli özellikler gösteren ve dikkat çekici özellikler sergileyen bir π -konjuge polimerdir [15]. PTh ve türevlerinin, çeşitli organik çözücülerdeki veya sulu ortamlardaki ilgili monomerlerin elektrokimyasal polimerizasyonu ve kimyasal oksidasyon polimerizasyonu ile sentezlenmesi mümkündür.

Tiyofenin oksidatif polimerizasyonu için genel olarak kabul edilen mekanizma, radikal katyonların oluşumunu içerir. PTh'nin özelliklerini geliştirmek için, monomerler genellikle uygun yan zincirler ile fonksiyonel hale getirilir ya da iyileştirilebilir polimerler içeren PTh kopolimerleri sentezlenir veya bu iki yaklaşımın bir kombinasyonu yapılabilir [16]. Bu işlemler pahalı prosesler veya toksik çözücüler gerektirir ve herhangi bir ek kimyasal dönüştürme adımının uygulanması genellikle PTh verimini düşürür. PTh dispersiyonları da çözünürlük problemlerini çözmek için iyi bir yol olabilir, çünkü kolloidal dispersiyonlar genellikle gerçek çözeltiler yerine daha geniş bir uygulama yelpazesine sahiptirler [17]. PTh nanopartikülleri su içinde hidrojen peroksit/ Fe^{3+} oksidasyon sistemi [18, 19] kullanılarak elde edilmiş ve şekilleri düzensiz olmasına rağmen çeşitli organik çözücüler içinde kolaylıkla yeniden dağıtılabilmektedir. PTh nanopartiküller ayrıca sulu ortamda yüksek verimle bakır(II) katalizli oksidatif emülsiyon polimerizasyonu ile sentezlenmiştir [20]. Diğer taraftan, manyetik alan (MA) altında sentezlenen geleneksel polimerlerin, geleneksel yöntemlerle sentezlenenlere kıyasla farklı özellikler ve kinetikler sergiledikleri bildirilmiştir [21]. MA, diamanyetik özellikleri olan bileşiklerin kimyasal reaksiyonlarının entropisini etkiler [22-24]. Diyamanyetikten paramanyetik hallere dönüştüğünde, kimyasal reaksiyonların MA ile hızlandırılabilceği önerilmiştir [25].

Bu çalışmada, basit kimyasal yapıya sahip ve çevre şartlarına karşı kararlı olan PTh ve PTh/PEDOT kompozitleri sıvı kristal varlığında, kimyasal oksidatif polimerizasyon ile sentezlenmiştir. Bu polimerler, daha uzun ve yönlendirilmiş polimer zincirleri ile elektriksel iletkenliğin ve Seebeck katsayısının artırılması amacıyla MA altında da sentezlenmiştir.

2. Materyal ve Metot

2.1. Kimyasallar ve cihazlar

EDOT ($C_6H_6O_2S$; Alfa Aesar), tiyofen (C_4H_4S ; Alfa Aesar), demir (III) klorür ($FeCl_3$; Alfa Aesar), 4-(Heptiloksi)benzoik asit ($C_{14}H_{20}O_3$; Sigma Aldrich) ve benzoil peroksit ($C_{14}H_{10}O_4$; Merck) kimyasalları kullanılmıştır. Numunelerin kimyasal yapısı Fourier Transform Infrared spektroskopisi (FT-IR; TENSOR27, Bruker Optik GmbH, Almanya) ve UV-vis. spektrofotometre (UVmini-1240 SHIMADZU) kullanılarak incelenmiştir. UV-vis spektrofotometreden okunan absorpsiyon değerleri, cihazın "e" tabanına göre logaritma kullanarak yaptığı hesaplama sonucu elde edilmiştir. Dört nokta prob (ENTEK FPP 470, Türkiye) yöntemi kullanılarak oda sıcaklığında elektriksel iletkenlik, ENTEK (SC 001) marka Seebeck katsayısı ölçüm cihazı ile de Seebeck katsayısı ölçülmüştür. Partikül boyutu ve dağılımı, dinamik ışık saçılması (DLS, Brookhaven 90Plus Particle Size Analyzer) yöntemi ile belirlenmiştir.

2.2. Polimer sentezleri

Reaksiyon kabına, demir (III) klorür (1,6 g), n-bütanol (13,3 g), %10 olacak şekilde 4-(Heptiloksi)benzoik asit sıvı kristal (1,5 g) eklenerek 50 °C'de 2 saat boyunca mekanik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Daha sonra reaksiyon kabına tiyofen monomeri (0,38 g) eklenmiştir. 1,5 saat boyunca -50 °C'de karıştırılmaya devam ettirilmiştir. Benzoil peroksitin n-bütanolde hazırlanan çözeltisi, reaksiyon ortamına damla damla eklenmiştir. Reaksiyon yaklaşık 75 °C'de ~2 saat boyunca devam etmiştir. Reaksiyon ortamında kalan demir tuzları ayırma hunisi yardımıyla sulu ortama alınarak reaksiyon kabından uzaklaştırılmıştır. Elde edilen polimer PTh olarak adlandırılmıştır. 4,6 kGauss MA altında aynı formülasyon kullanılarak sentezlenen PTh ise PThm olarak adlandırılmıştır.

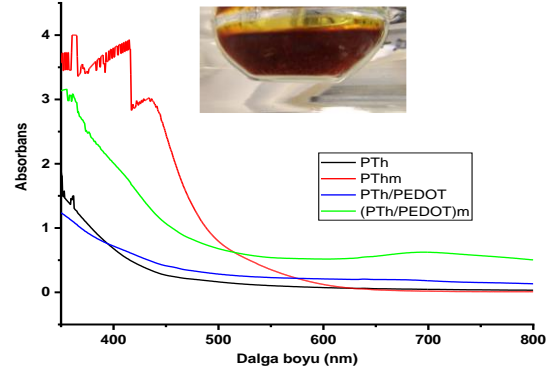
MA uygulanmadan sentezlenen PTh üzerine PEDOT sentezlemek için katalizör olarak demir (III) klorür ve oksidan olarak 0,03 g benzoil peroksit ilave edilmiş ve bir süre karıştırıldıktan sonra molce PTh/PEDOT:1/1 olacak şekilde EDOT monomeri eklenmiştir. Yaklaşık 30 dakika karıştırıldıktan sonra elde edilen kompozit PTh/PEDOT olarak adlandırılmıştır. MA altında, PTh yerine PThm kullanarak üzerine PEDOT sentezlenen kompozit ise (PTh/PEDOT)m olarak adlandırılmıştır. Sentezlenen polimerlerden 1'er ml cam substratlara döküldükten sonra sıcak tabaka üzerinde kurutulularak filmler (film kalınlıkları ~0,001 mm) hazırlanmıştır. Hazırlanan filmlerden elektriksel iletkenlik ve Seebeck katsayısı ölçümü alınmıştır.

3. Bulgular

Bu çalışmada, 4-(Heptiloksi)benzoik asit varlığında ve MA'sız ortamda sentezlenen PTh alınıp yine MA'sız ortamda üzerine PEDOT sentezlenip PTh/PEDOT kompoziti elde edilmiştir. Daha sonra PTh sentezinde kullanılan formülasyon ve reaksiyon koşulları ile MA'da, PThm polimeri sentezlenmiş ve bunun üzerine MA'da EDOT monomeri polimerleştirilerek (PTh/PEDOT)m kompoziti sentezlenmiştir. Sıvı kristal kullanılarak MA uygulanmadan sentezlenen PTh, PTh/PEDOT örneklerinin ve MA uygulanarak sentezlenen PThm, (PTh/PEDOT)m örneklerinin UV-vis. ve FTIR spektrumları sırasıyla Şekil 1 ve 2'de verilmiştir.

MA'sız ortamda sentezlenen PTh ve PTh/PEDOT kompozitinin 300 nm civarındaki piki, tiyofen halkasındaki konjuge çift bağlara ait $\pi-\pi^*$ geçişine atfedilmektedir [26]. PThm örneğinde 400-500 nm arasındaki geniş absorpsiyon bandının tiyofen halkasındaki C=C çifte bağı ile konjuge haldeki S atomunun elektron çiftlerine ait $n-\pi^*$ elektronik geçişine ait olduğu kabul edilmektedir. MA'da sentezlenen PThm partikülleri nano boyuta indiğinden, bu elektronik geçişi kolayca yapabildiği, konjugasyon uzunluğunun da arttığı söylenebilir. 700-800 nm arasındaki polaron ve bipolaronların

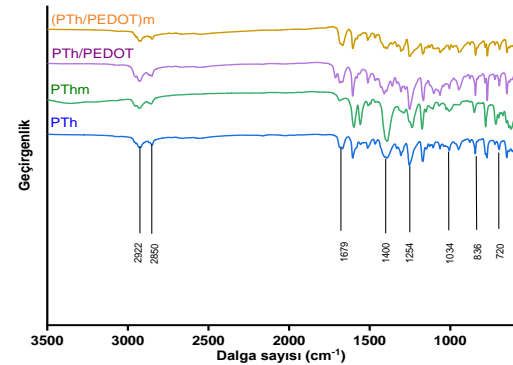
uyarılmasına ait geniş, serbest taşıyıcı bandının şiddetinin, MA'da sentezlenmemiş olan PTh/PEDOT'da düşük, MA'da sentezlenmiş olan (PTh/PEDOT)m'de daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum, MA'da sentezlenen kompozit örneğinde daha fazla yük taşıyıcı olduğunu göstermektedir. Bu ürünler doplandığında, serbest taşıyıcıların daha hareketli hale gelmesiyle iletkenliği arttırması beklenir.



Şekil 1. PTh, PThm, PTh/PEDOT ve (PTh/PEDOT)m örneklerinin UV-vis. spektrumları (içteki fotoğraf: Tiyofenin sıvı kristal varlığında polimerleşmesi sonucu reaksiyon kabındaki PTh)

PTh'nin FTIR spektrumlarından (Şekil 2) 2800-2900 cm^{-1} bölgesindeki piklerin C-H gerilmelerine, 1605 cm^{-1} deki pikinin ise C-C titreşimine ait olduğu düşünülmektedir [26]. 1679 cm^{-1} deki pik C=S titreşimine atfedilmektedir. MA'nın etkisini görmek için PTh ve PThm spektrumları incelendiğinde, MA ile piklerin yerlerinin fazla değişmediği fakat şiddetlerinin azaldığı görülmektedir. Bu, nanopartikül boyutundaki PThm içindeki kimyasal bağların titreşim hareketlerini daha kolay yapabildiğini gösterir. Yine 780 cm^{-1} deki pikin varlığı PTh'nin oluştuğunu göstermektedir.

PTh/PEDOT ile (PTh/PEDOT)m'nin FTIR spektrumları incelendiğinde pik pozisyonlarının değişmediği görülmektedir.



Şekil 2. PTh, PThm, PTh/PEDOT ve (PTh/PEDOT)m örneklerinin FTIR spektrumları

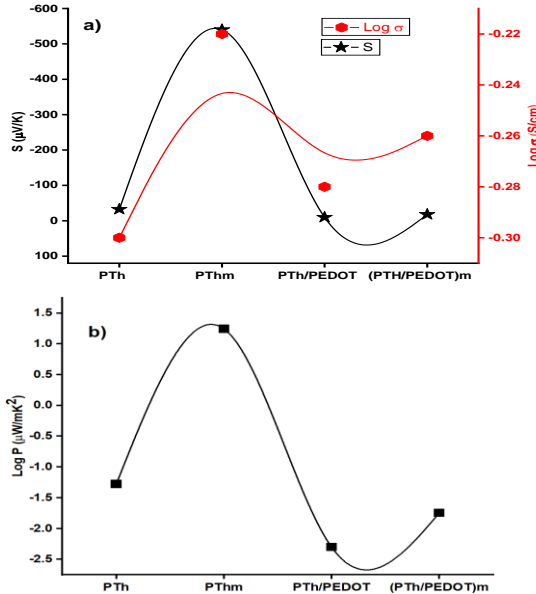
Tablo 1'de örneklerin partikül büyüklüğü ve polidispersite değerleri verilmiştir. PTh'in partikül büyüklüğü 980 nm iken, MA'da sentezlenen PThm'nin

partikül büyüklüğü 50 nm'dir. PTh/PEDOT'un partikül büyüklüğü 5300 nm iken, (PTh/PEDOT)m kompozitin partikül büyüklüğü 1600 nm'dir. Bu sonuçlar, MA'da sentezlenen polimerlerin partikül büyüklüklerinin ve polidispersitelerinin daha düşük olduğunu göstermektedir. PThm nanopartikül büyüklüğünde ve monodispersitir. Buna göre, monodispers PTh nanopartikülleri elde etmek için MA uygulanmasının kolay bir yöntem olarak kullanılabilirliği görülmüştür.

Tablo 1. PTh, PThm, PTh/PEDOT ve (PTh/PEDOT)m örneklerinin DLS ile ölçülen partikül büyüklüğü ve polidispersite değerleri

Numune adı	Partikül büyüklüğü (nm)	Polidispersite
PTh	980	0,240
PThm	50	0,002
PTh/PEDOT	5300	0,403
(PTh/PEDOT)m	1600	0,063

Sıvı kristal varlığında, MA uygulanmadan sentezlenen PTh ve PTh/PEDOT örneklerinin ve MA uygulanarak sentezlenen PThm ve (PTh/PEDOT)m örneklerinin Seebeck katsayıları ve elektrik iletkenlikleri ölçülerek, güç faktörleri hesaplanmış ve sonuçlar Şekil 3'te verilmiştir.



Şekil 3. PTh, PThm, PTh/PEDOT ve (PTh/PEDOT)m örneklerinin a) Seebeck katsayısı ve elektriksel iletkenliği, b) güç faktörü

Şekil 3'teki değerler karşılaştırıldığında, PTh'nin ve PTh/PEDOT kompozitin elektriksel iletkenliğinin MA ile değişmediği, Seebeck katsayılarının ise PTh'de daha fazla olmak üzere MA ile mutlak değer olarak arttığı görülmektedir. PTh, PThm, PTh/PEDOT ve (PTh/PEDOT)m örneklerinin Seebeck mutlak değer olarak sırasıyla -32,5, -540, -10 ve -18 $\mu\text{V}/\text{K}$ 'dir. Buna göre, MA ve MA'sız ortamda sentezlenmiş PTh/PEDOT kompozitlerin Seebeck katsayıları PTh'lerden düşüktür. MA, PTh örneğinin Seebeck katsayısını önemli ölçüde arttırmıştır. Literatürde, PSSA

varlığında, katalizör/oksidan olarak kullanılan $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{H}_2\text{O}_2$ ile sentezlenen PEDOT'un Seebeck katsayısı yaklaşık 1680 $\mu\text{V}/\text{K}$ iken, MA altında sentezlendiğinde yaklaşık 650 $\mu\text{V}/\text{K}$ 'ye düşmüştür [27]. Bir önceki çalışmamızda [28], MA altında sentezlenen PTh p-tipi iletkenken göstermişken, 4-(Heptiloksi)benzoik asitin varlığında sentezlenmesi ile PTh'nin ve kompozitlerin n-tipi yarıiletken olduğu görülmektedir. PTh'nin elektriksel iletkenliği, literatürde rapor edilenlerin [29-31] bir çoğundan daha yüksek bulunmuştur. Bu, sıvı kristalin varlığına atfedilebilir.

Ancak literatürde [32] daha yüksek iletkenliğe sahip PEDOT'lar rapor edildiği halde bu yöntemin, iletkenliği yüksek PEDOT ve PTh/PEDOT elde etmek için uygun olduğu söylenemez. Yine de PThm için bulunan güç faktörü 17,5 $\mu\text{W}/\text{mK}^2$, PTh için yüksek bir değerdir.

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmanın ortaya koyduğu sonuçlar:

- MA'lı ve MA'sız ortamda, 4-(Heptiloksi)benzoik asit varlığında, n-bütanolde, demir (III) klorür ile tiyofenden, PTh'ler sentezlenmiş ve ayrıca üzerine EDOT monomerini polimerleştirerek PTh/PEDOT kompozitleri elde edilmiştir.

- 4-(Heptiloksi)benzoik asit sıvı kristalinin sentezlenen polimerlerin n-tipi iletkenlik göstermesine sebep olduğu görülmüştür. MA'lı ortamda sentezlenen PTh ve PTh/PEDOT kompozitlerinin elektriksel iletkenliği ve Seebeck katsayısı (mutlak değer olarak), MA'sız ortamda sentezlenenlere göre daha yüksektir.

- MA, PTh ve PTh/PEDOT örneklerinin partikül büyüklüğünü küçültmüştür.

- En yüksek elektriksel iletkenlik, Seebeck katsayısı ve güç faktörü değerleri sırasıyla, 0,6 S/cm, -540 $\mu\text{V}/\text{K}$ ve 17,5 $\mu\text{W}/\text{mK}^2$ ile MA altında sentezlenen PThm örneğinden alınmıştır. Ayrıca monodispers denebilecek PThm örneğinin partikül büyüklüğü 50 nm olup, nanopartikül boyutundadır.

- Buna göre, literatürde Seebeck katsayısı ve PF değeri sırasıyla -43 $\mu\text{V}/\text{K}$, 1 $\mu\text{W}/\text{mK}^2$ [33] ve -210 $\mu\text{V}/\text{K}$, 25,5 $\mu\text{W}/\text{mK}^2$ [34] olan n-tipi TE malzemelere göre -540 $\mu\text{V}/\text{K}$ değeri oldukça yüksektir fakat 17,5 $\mu\text{W}/\text{mK}^2$ olan güç faktörü 25,5 $\mu\text{W}/\text{mK}^2$ 'den düşüktür.

- Elde edilen polimerler bir doplama işlemine tabi tutulmamıştır. Doplama sonucunda elektriksel iletkenliğinin de, Seebeck katsayısının da artması mümkündür.

Teşekkür

Prof. Dr. Ferdane KARAMAN'a verdiği destek için teşekkür ederiz.

Etik Beyanı

Bu çalışmada, "Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesi" kapsamında uyulması gerekli tüm kurallara uyulduğunu, bahsi geçen yönergenin "Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiğine Aykırı Eylemler" başlığı altında belirtilen eylemlerden hiçbirinin gerçekleştirilmediğini taahhüt ederiz.

Kaynakça

- [1] Wei, Q., Mukaida, M., Kirihara, K., Naitoh, Y., Ishida, T. 2015. Recent progress on PEDOT-based thermoelectric materials. *Materials*, 8(2), 732-750.
- [2] Dubey, N., Leclerc, M. 2011. Conducting polymers: efficient thermoelectric materials. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 49(7), 467-475.
- [3] Kim, G.H., Shao, L., Zhang, K., Pipe, K.P. 2013. Engineered doping of organic semiconductors for enhanced thermoelectric efficiency. *Nature materials*, 12(8), 719-723.
- [4] Ovik, R., Long, B.D., Barma, M. C., Riaz, M., Sabri, M.F.M., Said, S.M., Saidur, R. 2016. A review on nanostructures of high-temperature thermoelectric materials for waste heat recovery. *Renewable and sustainable energy reviews*, 64, 635-659.
- [5] Misra, S., Bharti, M., Singh, A., Debnath, A.K., Aswal, D.K., Hayakawa, Y. 2017. Nanostructured polypyrrole: enhancement in thermoelectric figure of merit through suppression of thermal conductivity. *Materials Research Express*, 4(8), 085007.
- [6] Chatterjee, M.J., Banerjee, D., Chatterjee, K. 2016. Composite of single walled carbon nanotube and sulfosalicylic acid doped polyaniline: a thermoelectric material. *Materials Research Express*, 3(8), 085009.
- [7] Kiran, R., Kumar, A., Chauhan, V.S., Kumar, R., Vaish, R. 2017. Engineered carbon nanotubes reinforced polymer composites for enhanced thermoelectric performance. *Materials Research Express*, 4(10), 105002.
- [8] Wang, L., Jia, X., Wang, D., Zhu, G., Li, J. 2013. Preparation and thermoelectric properties of polythiophene/multiwalled carbon nanotube composites. *Synthetic Metals*, 181, 79-85.
- [9] Li, X., Liu, C., Wang, T., Wang, W., Wang, X., Jiang, Q., Xu, J. 2017. Preparation of 2D MoSe₂/PEDOT: PSS composite and its thermoelectric properties. *Materials Research Express*, 4(11), 116410.
- [10] Ao, W.Q., Wang, L., Li, J.Q., Pan, F., Wu, C.N. 2011. Synthesis and characterization of polythiophene/Bi₂Te₃ nanocomposite thermoelectric material. *Journal of electronic materials*, 40(9), 2027-2032.
- [11] Du, Y., Cai, K. F., Shen, S.Z., An, B., Qin, Z., Casey, P. S. 2012. Influence of sintering temperature on thermoelectric properties of Bi₂Te₃/Polythiophene composite materials. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 23(4), 870-876.
- [12] Morad, M., Fadlallah, M.M., Hassan, M.A., Sheha, E. 2016. Evaluation of the effect of V2O5 on the electrical and thermoelectric properties of poly (vinyl alcohol)/graphene nanoplatelets nanocomposite. *Materials Research Express*, 3(3), 035015.
- [13] Chen, Y., Zhao, Y., Liang, Z. 2015. Solution processed organic thermoelectrics: towards flexible thermoelectric modules. *Energy & Environmental Science*, 8(2), 401-422.
- [14] Bharti, M., Singh, A., Samanta, S., Aswal, D.K. 2018. Conductive polymers: Creating their niche in thermoelectric domain. *Progress in Materials Science*, 93, 270-310.
- [15] Jaymand, M., Hatamzadeh, M., Omid, Y. 2015. Modification of polythiophene by the incorporation of processable polymeric chains: Recent progress in synthesis and applications. *Progress in Polymer Science*, 47, 26-69.
- [16] Das, S., Chatterjee, D.P., Ghosh, R., Nandi, A.K. 2015. Water soluble polythiophenes: preparation and applications. *RSC Advances*, 5(26), 20160-20177.
- [17] Ryu, H.W., Kim, Y.S., Kim, J.H., Cheong, I.W. 2014. Direct synthetic route for water-dispersible polythiophene nanoparticles via surfactant-free oxidative polymerization. *Polymer*, 55(3), 806-812.
- [18] Lee, J.M., Lee, S.J., Jung, Y.J., Kim, J.H. 2008. Fabrication of nano-structured polythiophene nanoparticles in aqueous dispersion. *Current Applied Physics*, 8(6), 659-663.
- [19] Lee, S.J., Lee, J.M., Cheong, I.W., Lee, H., Kim, J.H. 2008. A facile route of polythiophene nanoparticles via Fe³⁺-catalyzed oxidative polymerization in aqueous medium. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 46(6), 2097-2107.
- [20] Wang, Z., Wang, Y., Xu, D., Kong, E.S.W., Zhang, Y. 2010. Facile synthesis of dispersible spherical polythiophene nanoparticles by copper (II) catalyzed oxidative polymerization in aqueous medium. *Synthetic Metals*, 160(9-10), 921-926.
- [21] Chiriac, A.P., Neamtu, I., Simionescu, C.I. 2000. Polymerisation in a magnetic field: 12. A comparative study regarding some properties of poly (acrylamide) synthesised in a magnetic field. *Polymer testing*, 19(4), 405-413.

- [22] Chiriac, A. and Simionescu, C. 2000. Magnetic field polymerisation. *Progress in Polymer Science*, 25(2), 219-258.
- [23] Bag, D.S. and Maiti, S. 1998. Polymerization under magnetic field—II. Radical polymerization of acrylonitrile, styrene and methyl methacrylate. *Polymer*, 39(3), 525-531.
- [24] Vedeneev, A., Khudyakov, I.V., Golubkova, N.A., Kuzmin, V.A., Irinyi, G. 1990. External magnetic field effect on the dye-photoinitiated polymerization of acrylamide. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 86(21), 3545-3549.
- [25] Steiner, U.E., Ulrich, T. 1989 Magnetic field effects in chemical kinetics and related phenomena. *Chemical Reviews*, 8(1), 51-147.
- [26] Yang, R., Wang, S., Zhao, K., Li, Y., Li, C., Xia, Y., Liu, Y. 2017. Comparison of oxidation polymerization methods of thiophene in aqueous medium and its mechanism. *Polymer Science, Series B*, 59(1), 16-27.
- [27] Hüner, K. 2021. Thermoelectric Properties of ex-situ PTH/PEDOT Composites. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 21(4), 783-791.
- [28] Hüner, K., Karaman, F. 2018. The effect of external magnetic field on the thermoelectric properties of polythiophene. *Materials Research Express*, 6(1), 015302.
- [29] McCullough, R.D. 1998. The chemistry of conducting polythiophenes. *Advanced Materials*, 10(2), 93-116.
- [30] Kelkar, D., Chourasia, A., 2013. Electrical and Magnetic Conduction Properties of Polythiophene Doped with FeCl₃. *Macromolecular Symposia*, 327(1), 45-53.
- [31] Kadac, K., Nowaczyk, J. 2016. Polythiophene nanoparticles in aqueous media. *Journal of Applied Polymer Science*, 133(23), 43495-43505.
- [32] Li, Y., Du, Y., Dou, Y., Cai, K., Xu, J. 2017. PEDOT-based thermoelectric nanocomposites—A mini-review. *Synthetic Metals*, 226, 119-128.
- [33] Moses, D., Chen, J., Denenstein, A., Kaveh, M., Chung, T.C., Heeger, A.J., Park, Y.W. 1981. Inter-soliton electron hopping transport in trans-(CH)_x. *Solid State Communications*, 40(11), 1007-1010.
- [34] Ma, W., Shi, K., Wu, Y., Lu, Z. Y., Liu, H.Y., Wang, J. Y., Pei, J. 2016. Enhanced molecular packing of a conjugated polymer with high organic thermoelectric power factor. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(37), 24737-24743.