



HAL
open science

Matériaux multicaloriques : Application à de nouveaux systèmes de refroidissement

Florence Russo

► **To cite this version:**

Florence Russo. Matériaux multicaloriques : Application à de nouveaux systèmes de refroidissement. Matériaux. INSA de Lyon, 2015. Français. NNT : 2015ISAL0097 . tel-01339852

HAL Id: tel-01339852

<https://theses.hal.science/tel-01339852v1>

Submitted on 30 Jun 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Thèse

Matériaux multicaloriques : Application à de nouveaux systèmes de refroidissement

Présentée devant
L'institut national des sciences appliquées de Lyon

Pour obtenir
Le grade de docteur

École doctorale : Matériaux de Lyon
Spécialité : Matériaux Polymères et Composites

par
Florence Russo

Soutenue le 05 novembre 2015 devant la Commission d'examen

Jury

| | | |
|----------------------|------------------------------|---|
| Examineur | Basso Vittorio | Docteur (INRIM-Turin) |
| Examineur | Domingues Dos Santos Fabrice | Docteur (Arkema) |
| Membre invité | Garbuio Lauric | Maître de conférences (INP Grenoble-G2Elab) |
| Directeur de thèse | Gérard Jean-François | Professeur (INSA de Lyon-IMP) |
| Directrice de thèse | Kedous-Lebouc Afef | Directrice de recherche CNRS (INP Grenoble-G2Elab) |
| Rapporteur | Miri Valérie | Professeur (Université Lille-UMET) |
| Directeur de thèse | Pruvost Sébastien | Maître de conférences (INSA de Lyon-IMP) |
| Président/Rapporteur | Rouchon Jean-François | Professeur (Université Toulouse-Lab. Laplace) |

Laboratoire de recherche : Ingénierie des Matériaux Polymères UMR CNRS 5223
INSA de Lyon

A mes grands-parents,

« Tu dois devenir l'homme que tu es.
Fais ce que toi seul peut faire.
Deviens sans cesse celui que tu es, sois le maître et le sculpteur de toi-même. »

Friedrich Nietzsche

Remerciements

Je souhaiterais tout d'abord remercier les membres du jury d'avoir accepté d'examiner mes travaux de recherche, mais aussi mes encadrants de thèse pour leur confiance sans faille et les nombreuses discussions tout au long de mes années de doctorat.

J'aimerais remercier les secrétaires du laboratoire IMP, Isabelle et Malou, pour m'avoir aidé apportées leurs soutiens.

Je remercie également les permanents et doctorants que j'ai pu rencontrer durant ces 3 années fortes en émotions, et plus particulièrement Amélie et Constance pour leurs soutiens si précieux et techniques.

Je tiens à remercier mes compagnons de bureau avec qui j'ai commencé et qui m'ont soutenus et supportés au quotidien : Merci Jing, Luanda et Clarisse !

Je remercie ma famille qui m'a aidée et soutenue sur tous les plans pendant ces 3 années.

Matériaux multicaloriques : Application à de nouveaux systèmes de refroidissement

Résumé

Le domaine du refroidissement est en constante recherche de solutions, le système actuel étant basé sur la compression/décompression des fluides. Face aux problèmes environnementaux et économiques que ce système actuel présente (nature des fluides frigorigènes et leur recyclage, nuisances sonores et vibratoires, réglementations contraignantes, etc.), de nouvelles solutions techniques alternatives sont proposés.

Ce travail de thèse porte sur des matériaux pour de nouveaux systèmes de refroidissement basés sur les effets électrocalorique et magnétocalorique, respectivement présents dans des films minces de polymère fluoré et dans des composites à matrice polymère à base de charges magnétocaloriques.

Ainsi, à travers des caractérisations physico-chimiques, électriques, électrocaloriques et magnétocaloriques ces travaux se proposent d'identifier l'origine de l'effet électrocalorique dans des films minces de terpolymère P(VDF-TrFE-CTFE) ferroélectrique relaxeur, mais également d'étudier l'influence de la dispersion des particules magnétocaloriques La(Fe,Si)H dans une matrice polymère de poly(propylène) sur le phénomène magnétocalorique.

De plus, dans le cadre de cette thèse, un appareil de mesure directe de l'effet électrocalorique a été développé avec le Dr. Basso de l'INRIM de Turin permettant la comparaison avec une méthode de mesure indirecte pour aborder ce phénomène d'un point de vue thermodynamique et faire le point sur la validité des hypothèses thermodynamiques utilisées dans le cas d'un polymère ferroélectrique relaxeur.

Mots-Clés : système de refroidissement - effet électrocalorique - terpolymère fluoré - P(VDF-TrFE-CTFE) - effet magnétocalorique - composites - PP - La(Fe,Si)H

Multicalorics materials: application for new cooling systems

Abstract

The cooling sector is in constant expansion, the current system is based on the compression/decompression of fluids. In front of environmental and economic problems of this system (nature of frigorigen fluids and their recycling, noise and vibration issues, restrictive regulations), new alternative technological solutions are proposed.

Thus, this thesis is focussed on materials for new cooling systems based on the magnetocaloric and electrocaloric effects which can occur in thin films fluoropolymer and composites based on a polymer matrix and magnetocaloric fillers, respectively.

Through physicochemical, electrical, electrocaloric, and magnetocaloric characterizations, this work intends to identify the origin of electrocaloric effect in P(VDF-TrFE-CTFE) terpolymer thin films which is a ferroelectric relaxor, but also to study the influence of the La(Fe,Si)H magnetocaloric particles in a polypropylene matrix on the magnetocaloric properties.

In addition, as part of this thesis, a direct measurement device of the electrocaloric effect was developed in collaboration with Dr. Basso from INRIM Turin. The comparison with the indirect measurement method tackles this phenomenon from a thermodynamic point of view to state on the validity of thermodynamic assumptions used in the case of a ferroelectric polymer relaxor.

Keywords : cooling system- electrocaloric effect - fluorinated terpolymere - P(VDF-TrFE-CTFE) - magnetocaloric effect - composites - PP - La(Fe,Si)H

Liste des abréviations

| | |
|----------------------|--|
| A: | Surface |
| AIBN: | Azobisisobutyronitrile |
| AMR: | Active Magnetic Regenerator |
| Ar: | Argon |
| ATG: | Analyse ThermoGravimétrique |
| ATR: | Attenuated total reflection |
| BPO: | Peroxyde de benzoyle |
| °C: | Degré Celsius |
| $Ce(C_2H_5SO_4)_3$: | Ethyl-sulfate de cérium |
| CeF_3 : | Fluorure de cérium |
| COP: | Coefficient de performance |
| Cp: | Capacité calorifique |
| CRR: | Régions de réarrangement coopératives |
| CTFE: | Chlorotrifluoroéthylène |
| d: | Epaisseur |
| dB: | Décibel |
| DDS: | Spectroscopie diélectrique dynamique |
| DMA: | Analyse Mécanique Dynamique |
| DMF: | Diméthylformamide |
| DMSO: | Diméthylsulfoxyde |
| DN: | Nitrate de diglycine |
| DRX: | Diffraction des rayons X |
| DSC: | Differential Scanning Calorimetry |
| $Dy(C_2H_5SO_4)_3$: | Ethyl-sulfate de dysprosium |
| E: | Champ électrique |
| E_c : | Champ électrique coercitif |
| E^* : | Module complexe de Young |
| FTIR: | Fourier transform infrared spectroscopy |
| G: | Enthalpie libre |
| $Gd_2(SO_4)_3$: | Sel de gadolinium |
| $Gd_5(Si_2Ge_2)$: | Alliage de gadolinium-germanium-silicium |
| HSQC: | Heteronuclear Single Quantum Coherence |
| H: | Largeur à mi-hauteur (en radian) |
| H: | Champ magnétique |
| ΔH_f : | Variation de l'enthalpie de fusion |
| ΔH_{ft} : | Variation de l'enthalpie de fusion du polymère 100% cristallin |
| IEM: | Transition Itinerant Electron Meta-magnetic |
| INRIM: | Istituto Nazionale di Ricerca Metrologica |
| IR: | InfraRouge |
| j: | Densité de courant |
| K: | Degré Kelvin |
| k_B : | Constante de Boltzmann |
| $KCr(SO_4)_2$: | Alun de chrome |
| KDP: | Dihydrogénophosphates de potassium |
| M: | Aimantation magnétique |

| | |
|---|--|
| M(H,T) : | Aimantation selon le champ magnétique à température constante |
| MDSC : | Calorimétrie différentielle à balayage modulé |
| MEB : | Microscope électronique à balayage |
| MEK : | Méthyléthylcétone |
| MET : | Microscopie électronique en transmission |
| Mn : | Masse molaire moyenne en nombre |
| MnSO ₄ (NH ₄) ₂ SO ₄ : | Sulfate d'ammonium et manganèse |
| Mw : | Masse molaire moyenne en poids |
| NH ₄ Fe(SO ₄) ₂ : | Alun de fer |
| p : | Pression |
| P : | Polarisation |
| P(E) : | Cycle de polarisation |
| P(E,T) : | Polarisation selon le champ électrique à température constante |
| P _{max} : | Polarisation maximale |
| PMMA : | Poly(méthacrylate de méthyle) |
| PP : | Poly(propylène) |
| P _r : | Polarisation rémanente |
| P _s : | Polarisation de saturation |
| P(VDF) : | Poly(fluorure de vinylidène) |
| P(VDF-CTFE) : | Poly(vinylidène fluoride-co-chlorotrifluoroéthylène) |
| P(VDF-HFP) : | Poly(vinylidène fluoride-hexafluoropropylène) |
| P(VDF-TrFE) : | Poly(fluorure de vinylidène-co-trifluoroéthylène) |
| P(VDF-TrFE-CFE) : | Poly(fluorure de vinylidène-co-trifluoroéthylène-co-chlorofluoroéthylène) |
| P(VDF-TrFE-CTFE) : | Poly(fluorure de vinylidène-co-trifluoroéthylène-co-chlorotrifluoroéthylène) |
| PZT : | Zircono-titanate de plomb |
| Q : | Chaleur |
| q _s : | Flux de chaleur |
| RMN : | Résonance Magnétique Nucléaire |
| RX : | Rayons X |
| S : | Entropie |
| ΔS : | Variation d'entropie |
| S _p : | Constante de calibration |
| SQUID : | Superconducting quantum interference device |
| t : | Épaisseur des lamelles cristallines |
| T : | Température |
| T _{crystallisation} : | Température de cristallisation |
| T _{fusion} : | Température de fusion |
| T _{O-D} : | Température de transition ordre-désordre |
| ΔT _{ad} : | Variation de la température adiabatique |
| tan δ : | Tangente de l'angle de perte |
| T _c : | Température de Curie |
| T _g : | Température de transition vitreuse |
| TGS : | Sulfates de triglycine |
| TGSe : | Sélénates de triglycine |
| TrFE : | Trifluoroéthylène |
| VDF : | Fluorure de vinylidène |

%mol: Pourcentage molaire

Lettres grecques :

ε' : Constante diélectrique
 ε'' : Indice de perte
 θ : Angle de Bragg du pic de diffraction considéré
 λ : Longueur d'onde associée à l'onde incidente
 μ : Moment dipolaire
 μ_0 : Perméabilité magnétique du vide
 χ_c : Taux de cristallinité

Table des matières

| | |
|-----------------------------|---|
| Introduction générale | 1 |
|-----------------------------|---|

Chapitre 1: Etude bibliographique

| | |
|---|----|
| I. Contexte de la problématique | 7 |
| I.1. Les enjeux économiques du refroidissement..... | 8 |
| I.2. Le système de refroidissement conventionnel | 9 |
| I.3. Les systèmes de refroidissement alternatifs..... | 10 |
| I.3.1. Les refroidissements thermoélectriques | 11 |
| I.3.2. Les refroidissements thermiques | 11 |
| I.3.3. Les refroidissements mécaniques..... | 12 |
| I.3.4. Les refroidissements acoustiques..... | 13 |
| I.3.5. Les refroidissements magnétocaloriques et électrocaloriques..... | 14 |
| I.4. Positionnement des systèmes de refroidissement caloriques..... | 15 |
| II. L'effet électrocalorique et l'effet magnétocalorique..... | 15 |
| II.1. Principe des effets | 15 |
| II.2. Modélisation thermodynamique..... | 17 |
| II.3. Les grandes familles de matériaux électrocaloriques et magnétocaloriques..... | 20 |
| II.3.1. Matériaux électrocaloriques..... | 20 |
| II.3.2. Matériaux magnétocaloriques..... | 34 |
| III. Conclusion | 38 |

Chapitre 2: Caractérisations physico-chimiques, microstructurales et propriétés physique de films minces de terpolymère à base de VDF et de composites magnétocaloriques

| | |
|---|----|
| I. Introduction..... | 43 |
| II. Matériaux étudiés | 43 |
| II.1. Matériau électrocalorique..... | 44 |
| II.1.1. Structures cristallines du terpolymère | 44 |
| II.1.2. Voies de polymérisation du terpolymère | 47 |
| II.1.3. Mise en forme de films minces autosupportés | 49 |
| II.2. Matériaux composites magnétocaloriques..... | 50 |
| II.2.1. Charges magnétocaloriques | 50 |
| II.2.2. Matrice polymère | 53 |
| II.2.3. Mise en forme des microcomposites | 54 |

| | |
|--|----|
| III. Méthodes de caractérisation | 55 |
| III.1. Analyses physico-chimiques | 55 |
| III.1.1. Architecture macromoléculaire | 55 |
| III.1.2. Propriétés thermiques | 57 |
| III.2. Analyses morphologiques..... | 59 |
| III.2.1. Densité | 60 |
| III.2.2. Analyses par microscopies | 60 |
| III.2.3. Microstructure cristalline..... | 61 |
| III.2.4. Spectroscopie infrarouge..... | 62 |
| III.3. Comportements physiques..... | 62 |
| III.3.1. Spectroscopie diélectrique dynamique (DDS) | 62 |
| III.3.2. Spectroscopie mécanique dynamique (DMS)..... | 64 |
| IV. Résultats et discussions | 66 |
| IV.1. Caractérisations du matériau polymère électrocalorique | 66 |
| IV.1.1. Analyses physico-chimiques | 66 |
| IV.1.2. Analyses des morphologies | 70 |
| IV.1.3. Comportements physiques..... | 76 |
| IV.1.4. En résumé | 80 |
| IV.2. Caractérisations des matériaux composites magnéto-caloriques | 81 |
| IV.2.1. Analyses physico-chimiques et comportements physiques..... | 82 |
| IV.2.2. Analyses morphologiques..... | 84 |
| IV.2.3. En résumé | 90 |
| V. Conclusion | 90 |

Chapitre 3: Dispositif expérimentale développé pour l'effet électrocalorique dans le terpolymère P(VDF-TrFE-CTFE)

| | |
|---|-----|
| I. Généralités sur les systèmes de mesures de l'effet électrocalorique et magnéto-calorique | 95 |
| I.1. Mesure indirecte | 95 |
| I.1.1. Cas de l'effet électrocalorique | 96 |
| I.1.2. Cas de l'effet magnéto-calorique..... | 97 |
| I.2. Mesure directe | 98 |
| I.2.1. Principe | 98 |
| I.2.2. Systèmes de mesure directe de l'effet électrocalorique..... | 98 |
| I.3. Etudes comparatives des deux types de mesure | 104 |
| II. Système de mesure directe de l'effet électrocalorique..... | 104 |
| II.1. Description du système de mesure | 105 |

| | |
|--|-----|
| II.2. Calibration du système de mesure | 107 |
| II.3. Caractéristiques des matériaux électrocaloriques | 108 |
| II.4. Exploitation des résultats obtenus | 109 |
| III. Conclusion | 111 |

Chapitre 4: Etudes de l'effet électrocalorique sur films minces de terpolymère à base de VDF et de l'effet magnéto-caloriques dans des composites à matrice polymère

| | |
|---|-----|
| I. Introduction..... | 117 |
| II. Etude de l'effet électrocalorique dans des films minces de terpolymère | 117 |
| II.1. Comparaison des mesures directes et indirectes | 118 |
| II.1.1. Etude expérimentale par mesure directe..... | 118 |
| II.1.2. Etude thermodynamique par mesure indirecte | 120 |
| II.1.3. Comparaison des mesures directe et indirecte | 123 |
| II.1.4. En résumé | 123 |
| II.2. Influence de la cristallinité..... | 124 |
| II.2.1. Etude bibliographique sur l'effet électrocalorique dans les terpolymères..... | 124 |
| II.2.2. Etude expérimentale..... | 125 |
| II.2.3. Etude numérique : estimation du nombre de dipôles excitables | 138 |
| II.3. Conclusion des études électrocaloriques..... | 139 |
| III. Etude de l'effet magnéto-calorique dans des composites magnéto-caloriques à matrice polymère | 140 |
| III.1. Caractérisation des poudres La(Fe,Si)H et composites Erasteel | 140 |
| III.1.1. Caractérisation de la poudre | 141 |
| III.1.2. Caractérisation du composite Erasteel | 141 |
| III.2. Caractérisation du composite polymère-La(Fe,Si)H élaboré..... | 143 |
| III.3. Comparaison des mesures magnéto-caloriques | 144 |
| III.4. En résumé | 145 |
| IV. Conclusion | 145 |
| Conclusion générale | 147 |
| Perspectives | 149 |
| Références bibliographiques..... | 151 |
| Annexe..... | 161 |

Liste des figures

Chapitre 1

| | |
|---|----|
| Figure 1 : Consommation énergétique et utilisations dans les foyers américains [2]..... | 8 |
| Figure 2 : Schéma de fonctionnement d'un système de refroidissement basé sur la compression/décompression de fluides frigorigènes [4]. | 9 |
| Figure 3 : Schéma récapitulatif des différents systèmes de refroidissement existants [5]..... | 10 |
| Figure 4 : a) Schéma d'un couple Peltier [6] ; b) Schéma d'une cellule Peltier [3]..... | 11 |
| Figure 5 : Schéma de fonctionnement d'un système de refroidissement par adsorption [6]. | 12 |
| Figure 6 : Schéma de fonctionnement d'un moteur Stirling [3]. | 13 |
| Figure 7 : Schéma d'un système thermo-acoustiques [6]..... | 14 |
| Figure 8 : Effets électrocalorique et magnétocalorique [4]. | 16 |
| Figure 9 : Cycle d'hystérésis dans un matériau ferroélectrique avec schéma décrivant l'organisation des dipôles [16]. | 20 |
| Figure 10 : Représentations schématiques de courbes d'hystérésis : A pour un matériau ferroélectrique conventionnel, B pour un matériau ferroélectrique relaxeur ; ainsi que de la polarisation : E pour un matériau ferroélectrique conventionnel, F pour un matériau ferroélectrique relaxeur [20]..... | 21 |
| Figure 11 : Schémas des formules : a) du P(VDF-TrFE) ; b) du P(VDF-TrFE-CFE). | 24 |
| Figure 12 : Evolution de ΔT selon la température de travail pour les différents matériaux électrocaloriques (données de la littérature). | 25 |
| Figure 13 : Evolution de ΔE selon la température de travail pour les différents matériaux électrocaloriques (données de la littérature). | 26 |
| Figure 14 : Evolution de ΔT_{ad} normalisée par ΔE selon la température de travail pour les différents matériaux électrocaloriques (données de la littérature). | 26 |
| Figure 15 : Evolution de ΔT selon le champ électrique appliquée pour les différents matériaux électrocaloriques (données de la littérature). | 27 |
| Figure 16 : Représentation schématique de l'orientation des dipôles sous un champ électrique pour les polymères fluorés polaires [11]. | 28 |
| Figure 17 : Illustrations schématiques de la transition de phase du P(VDF-TrFE) (50/50%), ayant subi un étirement uni-axial, et des comportements ferroélectriques selon le champ électrique appliqué : représentations des dipôles forts (flèches bleues) ou des dipôles faibles (doubles flèches oranges) dans un cristal ferroélectrique (rectangle bleu), dans des domaines ferroélectriques (ovales bleus) ou dans un cristal ferroélectrique (rectangle vert) [20]. | 29 |
| Figure 18 : Représentations schématiques de la distance entre chaînes polymère (I1, I2 et I3) pour les terpolymères à base de P(VDF-TrFE) et le copolymère P(VDF-TrFE) irradié par des électrons haute énergie [20]. | 30 |
| Figure 19 : Représentations schématiques : A) d'un cristal polarisé de P(VDF) entre deux couches amorphes ; B) d'un cristal polarisé de P(VDF) nano-confiné par de fines couches de poly(styrène) (PS) [20]. | 31 |
| Figure 20 : Photographie de l'échangeur poreux fait d'un assemblage de plaques de composites par collage avec une résine époxy conductrice thermiquement [73]. | 37 |
| Figure 21 : Courbes d'évolution de la variation adiabatique de la température selon la température sous un champ magnétique allant de 0 à 1,9T : a) pour des pressions de compression allant de 0,1 à 2 GPa pour des poudres de La(Fe,Si) ; b) pour des échantillons de | |

La(Fe,Si) ayant des mises en forme différentes (massique, poudre et composite) avec une pression de compactage de 0,1 GPa [73]..... 37

Chapitre 2

| | |
|---|----|
| Figure 22 : Représentation de la structure du terpolymère P(VDF-TrFE-CTFE)..... | 44 |
| Figure 23 : Différentes conformations cristallines du P(VDF) et des dipôles présents (flèches orange) [74]..... | 45 |
| Figure 24 : Schéma de la synthèse du terpolymère par déchloration [76]..... | 47 |
| Figure 25 : Schéma de la synthèse du terpolymère par polymérisation directe [22]. | 48 |
| Figure 26 : Doctor Blade utilisé pour la réalisation de films minces par voie solvant. | 49 |
| Figure 27 : Schéma de la structure cristallographique des alliages de type $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}\text{H}_y$ [99] | 51 |
| Figure 28 : Mise en évidence de l'influence de la concentration en hydrogène y sur la variation d'entropie magnétique (a) ; et sur la variation de température adiabatique pour différentes compositions x [111]. | 52 |
| Figure 29 : Mise en évidence de l'influence de la température sur l'entropie magnétique sous différents champs (1 ; 2 ; et 3 T) pour des alliages non-hydrogénés (a) ; et pour des alliages hydrogénés (b) [107]. | 53 |
| Figure 30 : Représentation de la structure de polypropylène. | 54 |
| Figure 31 : Spectres RMN ^1H a) et ^{19}F b) de films minces de terpolymère 2 dans l'acétone- d_6 | 56 |
| Figure 32 : Chromatogramme des films minces de terpolymère 2 dans du DMF avec une concentration de 3 mg.mL^{-1} | 57 |
| Figure 33 : Analyse calorimétrique (DSC) de films minces de terpolymère 2 (1 ^{ière} montée et descente-rampe de 10 K.min^{-1}). | 58 |
| Figure 34 : Thermogrammes de dégradations thermiques de films minces de terpolymère 2 sous atmosphère d'air (courbe rose) et d'azote (courbe bleue) (rampe de 10 K.min^{-1}). | 59 |
| Figure 35 : Diffractogramme RX de films minces de terpolymère 1..... | 61 |
| Figure 36 : Spectres infrarouge des films de terpolymère 2: a) en mode ATR, b) en mode transmission à température ambiante. | 62 |
| Figure 37 : Spectres diélectriques de : a) permittivité, b) indice de perte et c) facteur de dissipation électrique pour des films de terpolymère 1 et 2 à la fréquence de 5 kHz. | 63 |
| Figure 38 : Courbes de mécanique dynamique de film mince de terpolymère 1 à la fréquence de 10 Hz (vitesse de rampe 2 K.min^{-1}). | 65 |
| Figure 39 : Spectre HSQC du terpolymère 2 constitué des spectres ^1H et ^{13}C dans l'acétone- d_6 à 300K (400 MHz). | 67 |
| Figure 40 : Evolution du degré de cristallinité et de l'enthalpie de fusion en fonction de la proportion molaire d'unité CTFE constituant le terpolymère selon la mise en œuvre utilisée pour réaliser les films minces de P(VDF-TrFE-CTFE) [118]. | 68 |
| Figure 41 : Superposition des 1 ^{ière} , 2 ^{ième} et 3 ^{ième} montée des thermogrammes (DSC) de films minces de terpolymère 2 (rampe de 10 K.min^{-1}). | 69 |
| Figure 42 : Clichés MEB d'un échantillon de terpolymère 1 sous formes de films minces (différents grossissements). | 71 |
| Figure 43 : Clichés TEM d'un échantillon de terpolymère 2 sous la forme de films minces (à différents grossissements). | 71 |

| | |
|--|----|
| Figure 44 : Spectres FT-IR des différentes phases cristallines : a) β , b) γ , c) α ; et de la phase amorphe d) [85]. | 72 |
| Figure 45 : Spectre FT-IR des films minces de terpolymère 2 en mode transmission à température ambiante. | 73 |
| Figure 46 : Diffractogrammes des différentes phases cristallines du P(VDF) [74]. | 74 |
| Figure 47 : Diffractogramme (vert) et fit (rouge) à l'aide du logiciel Fityk en utilisant une fonction Pseudo-Voigt avec un paramètre de 0,95 du terpolymère 1. | 75 |
| Figure 48 : Evolution de la constante diélectrique ϵ' en fonction de la température à différentes fréquences pour des films minces de terpolymère 2 (vitesse de chauffage/refroidissement de 2 K.min ⁻¹ , sous une pression de flux d'azote liquide de 15 mbar). | 76 |
| Figure 49 : Evolution de ϵ'' et $\tan \delta$ en fonction de la température à différentes fréquences pour des films minces de terpolymère 2 (vitesse de chauffage/refroidissement de 2 K.min ⁻¹ , sous une pression de flux d'azote de 15 mbar). | 77 |
| Figure 50 : Analyses a) DSC, b) diélectrique et c) mécanique du P(VDF-HFP) mettant en évidence une transition indépendante de la fréquence [127]. | 79 |
| Figure 51 : Analyse par DSC et spectrométrie diélectrique (dérivée première de ϵ' en fonction de la température) pour du P(VDF-TrFE) [119]. | 80 |
| Figure 52 : Photos des différents composites : c) 30% et d) 50% ; ainsi que des éléments de réalisation : b) 0%, et a) poudre magnétocalorique. | 81 |
| Figure 53 : Thermogrammes des différents matériaux microcomposites, de la matrice polymère et des particules magnétocaloriques. | 83 |
| Figure 54 : Microscopies optiques des particules magnétocaloriques à différents grossissements. | 85 |
| Figure 55 : Microscopies optiques des microcomposites magnétocaloriques avec des fractions massiques de 30% (encadrés orange de a à c) et de 50% (encadrés vert de d à f). | 86 |
| Figure 56 : Micrographies de particules magnétocaloriques La(Fe,Si)H à différents grossissements. | 87 |
| Figure 57 : Micrographie d'un échantillon fracturé de matrice polypropylène. | 88 |
| Figure 58 : Micrographiques de microcomposites à 30% (a, b) et 50% (c, d) de microparticules de La(Fe,Si)H à différents grossissements. | 88 |
| Figure 59 : Histogramme représentant la distribution de la taille des particules magnétocaloriques La(Fe,Si)H pour les microcomposites chargés à 30 et 50% en masse et pour la poudre de La(Fe,Si)H. | 89 |

Chapitre 3

| | |
|---|-----|
| Figure 60 : Schéma représentatif des méthodes de mesures directes et indirectes. | 95 |
| Figure 61 : Schéma du système de mesure directe développé par Wiseman et Kukbler [27]. | 99 |
| Figure 62 : Schéma du système directe développé par l'équipe de Zhang [18]. | 99 |
| Figure 63 : a) Schéma du système de mesure directe par calorimétrie différentielle ; | 100 |
| Figure 64 : Schéma du système de mesure développé par Lu S.G. et son équipe [33]. | 101 |
| Figure 65 : Schéma du système de mesure par imagerie IR développé par Sebald [14] : | 102 |
| Figure 66 : Schéma du système de mesure par imagerie IR développé par Guo [38] : | 102 |
| Figure 67 : Systèmes de mesure de la température de l'échantillon par lecture directe utilisant des thermocouples [32, 135] : a) mesure directe sur un échantillon de céramique BaTiO ₃ [32] ; b) mesure directe sur un échantillon de PMN-PT [135]. | 103 |

| | |
|---|-----|
| Figure 68 : Mesure directe par thermocouple pour des échantillons polymère [129]. | 103 |
| Figure 69 : Système de mesure directe développé avec le Dr. Basso V. : | 105 |
| Figure 70 : Schéma du montage électrique du système de mesure. | 106 |
| Figure 71 : Schéma du calorimètre permettant la mesure direct : (A) Cellule Peltier de gestion de la température; (B) Bloc de cuivre; (C) Thermomètre; (D) Cellules Peltier miniatures détecteurs de flux de chaleur; (S) échantillon [37]. | 106 |
| Figure 72 : Courbe de calibration type de la constante S_p [37]. | 107 |
| Figure 73 : Photographies des électrodes : a) pour des analyses électriques et diélectriques ; b) pour des analyses électrocaloriques. | 108 |
| Figure 74 : Courbes représentant les signaux bruts de la mesure directe pour un film mince de terpolymère 1 [37]. | 110 |
| Figure 75 : Courbes représentant les grandeurs caractéristiques de l'effet électrocalorique pour un film mince de terpolymère 1. | 110 |

Chapitre 4

| | |
|---|-----|
| Figure 76 : Variations d'entropies obtenues par mesures directe et indirecte pour des films minces de terpolymère 2, sous une variation de champ électrique de 0 à 50 MV.m ⁻¹ . | 119 |
| Figure 77 : Evolution de la polarisation maximale obtenue par mesures directe et indirecte pour des films minces de terpolymère 2 sous une variation de champ de 0 à 50 MV.m ⁻¹ . | 119 |
| Figure 78 : Cycles de polarisation des films minces de terpolymère 2 sous une variation de champ de 0 à 50 MV.m ⁻¹ : a) à des températures inférieures à T_{O-D} ; b) à des températures supérieures à T_{O-D} . | 122 |
| Figure 79 : Variations des constantes diélectriques (a) ; et des grandeurs caractéristiques ΔS et ΔT obtenues par mesure indirecte de l'effet électrocalorique sous une variation de champ de 0 à 300 MV.m ⁻¹ (b), pour des films de terpolymère P(VDF-TrFE-CFE) sur substrat de verre [35]. | 124 |
| Figure 80 : Variation de l'entropie selon la température par mesure directe de films minces de terpolymère 1 ayant des taux de cristallinité différents (17, 12 et 10%) sous une variation de champ électrique de 0 à 50 MV.m ⁻¹ . | 127 |
| Figure 81 : Polarisation maximale (obtenue pas des cycles de polarisation) selon la température de films minces de terpolymère 1 ayant des taux de cristallinité différents (17, 12 et 10%) sous une variation de champ électrique de 0 à 50 MV.m ⁻¹ . | 128 |
| Figure 82 : Spectres infrarouge en mode ATR de films de terpolymère 1 ayant des taux de cristallinité différents. | 129 |
| Figure 83 : Superposition des diffractogrammes RX des films minces de terpolymère 1 de référence et ayant un subi un refroidissement lent, avec un taux de cristallinité identique (17%). | 130 |
| Figure 84 : Diffractogrammes RX des films de terpolymère 1 ayant un même taux de cristallinité (17%): a) films sans traitement thermique ; b) films ayant subi un traitement thermique à 150°C puis un refroidissement lent (ligne de base rouge = bosse amorphe). | 131 |
| Figure 85 : Spectres diélectriques de films minces de terpolymère 1 ayant différents taux de cristallinité (1 ^{ière} montée pour une fréquence de 1 kHz). | 133 |
| Figure 86 : Variation de l'entropie selon la température, par mesure directe, pour des films minces de terpolymère 2 ayant des protocoles d'élaboration différents, sous une variation de champ de 0 à 50 MV.m ⁻¹ . | 135 |

| | |
|---|-----|
| Figure 87 : Variation de polarisation maximale selon la température, par mesure directe, pour des films minces de terpolymère 2 ayant des protocoles d'élaboration différents, sous une variation de champ de 0 à 50 MV.m ⁻¹ | 135 |
| Figure 88 : Spectres infrarouge en mode ATR de films minces de terpolymère 2 ayant un protocole d'élaboration différent. | 136 |
| Figure 89 : Spectres diélectriques de films de terpolymère 2 ayant un protocole d'élaboration différents (1 ^{ière} montée pour une fréquence de 1 kHz)..... | 137 |
| Figure 90 : Illustration de la structure semi-cristalline du poly(éthylène) constituée de lamelles cristallines et de zones amorphes et de la simulation de l'organisation des chaînes polymère dans la phase inter-lamellaire avec la présence de boucles (ligne fine), de ponts (ligne épaisse) et de bouts de chaîne (ligne pointillée) [146]..... | 139 |
| Figure 91 : Variation d'entropie pour les composés La(Fe,Si)H avant et après hydratation sous une variation de champ de 0 à 2 T [150]. | 140 |
| Figure 92 : a) Mesures d'aimantation de la poudre magnéto-calorique sous une variation de champ de 0 à 0,8 T ; b) Evolution de la variation d'entropie selon la température..... | 141 |
| Figure 93 : Variations adiabatique de la température pour le composite résine-La(Fe,Si)H sous une variation de champ de 0 à 1T pour le la première montée et la seconde descente en température (données Erasteel)..... | 142 |
| Figure 94 : Mesure de capacité calorifique sous une variation de champ de 0 à 0,85T..... | 143 |
| Figure 95 : a) Mesures d'aimantation du composite polymère-La(Fe,Si)H sous une variation de champ de 0 à 0,8 T; b) Evolution de la variation d'entropie selon la température..... | 143 |
| Figure 96 : Représentation de la structure du terpolymère P(VDF-TrFE-CTFE)..... | 161 |
| Figure 97 : Spectre ¹ H du terpolymère 2 dans l'acétone-d ₆ à 300K (400 MHz)..... | 161 |
| Figure 98 : Spectre ¹⁹ F du terpolymère 2 dans l'acétone-d ₆ à 300K (400MHz)..... | 162 |

Liste des tableaux

Chapitre 1

Tableau 1 : Phénomènes physiques sous-jacents à l'effet électrocalorique..... 16

Chapitre 2

Tableau 2 : Tableau récapitulatif des données physiques du polypropylène [112]. 54

Tableau 3 : Tableau comparatif des différentes calibrations de SEC..... 67

Tableau 4 : Tableau récapitulatif des longueurs d'ondes IR des phases cristallines du P(VDF) [74, 80, 82-85]. 72

Tableau 5 : Tableau récapitulatif de l'étude des transitions et relaxations selon la fréquence utilisée. 78

Tableau 6 : Analyses DSC pour les différents matériaux. 83

Tableau 7 : Analyses ATG pour les différents matériaux. 84

Chapitre 4

Tableau 8 : Tableau récapitulatif des différents taux de cristallinité des films de P(VDF-TrFE-CTFE) 1 selon le traitement thermique subi. 126

Tableau 9 : Tableau récapitulatif des épaisseurs des lamelles cristallines déterminées à partir de la formule de Scherrer des films minces de terpolymère 1 de référence et ayant subi un refroidissement lent avec un taux de cristallinité identique (17%)..... 131

Tableau 10 : Récapitulatif des résultats d'analyse magnétocalorique. 144

Introduction générale

La recherche de nouveaux systèmes de refroidissement à température ambiante présente un intérêt grandissant face à la nécessité de s'adapter au confort de vie et au réchauffement climatique (climatisation individuelle/automobile, refroidissement de serveur, stockage et transport de denrées périssables, etc.). Dans ce contexte, la limitation du système de refroidissement actuellement utilisé, basé sur la compression/décompression de fluides frigorigènes, a rendu nécessaire l'exploration de solutions alternatives.

Les systèmes de refroidissement basés sur l'effet électrocalorique et l'effet magnéto-calorique sont une de ces alternatives, prometteuses et respectueuses de l'environnement.

Cette thèse se propose d'étudier l'effet électrocalorique dans des films minces de terpolymère poly(fluorure de vinylidène-co-trifluoroéthylène-co-chlorotrifluoroéthylène) P(VDF-co-TrFE-co-CTFE), mais également d'étudier l'effet magnéto-calorique dans des composites à matrice polymère et à charges magnéto-caloriques, dans l'optique d'une application de ces matériaux dans des systèmes de refroidissements innovants opérant à température ambiante.

Le **chapitre 1** de ce manuscrit pose les bases générales de ces systèmes de refroidissement, et plus particulièrement de ceux basés sur l'effet électrocalorique et l'effet magnéto-calorique.

Le **chapitre 2** quant à lui expose plus en détails les matériaux choisis pour cette étude, avec notamment leurs caractéristiques physico-chimiques afin de mieux établir les relations entre la microstructure et les propriétés caloriques.

Dans un souci de compréhension, les systèmes de mesure de ces effets seront présentés dans le **chapitre 3**. Une présentation du système de mesure de l'effet électrocalorique développé dans le cadre de cette thèse en collaboration avec le Dr. Basso de l'INRIM de Turin, ainsi que l'exploitation des résultats expérimentaux seront alors exposés.

Le **chapitre 4** expose les différentes études de l'effet électrocalorique et de l'effet magnéto-calorique réalisées sur les matériaux sélectionnés.

Chapitre 1

Etude bibliographique

Sommaire

| | |
|---|-----------|
| I. Contexte de la problématique..... | 7 |
| I.1. Les enjeux économiques du refroidissement..... | 8 |
| I.2. Le système de refroidissement conventionnel..... | 9 |
| I.3. Les systèmes de refroidissement alternatifs..... | 10 |
| I.3.1. Les refroidissements thermoélectriques..... | 11 |
| I.3.2. Les refroidissements thermiques..... | 11 |
| I.3.3. Les refroidissements mécaniques..... | 12 |
| I.3.4. Les refroidissements acoustiques..... | 13 |
| I.3.5. Les refroidissements magnétocaloriques et électrocaloriques..... | 14 |
| I.4. Positionnement des systèmes de refroidissement caloriques..... | 15 |
| II. L'effet électrocalorique et l'effet magnétocalorique..... | 15 |
| II.1. Principe des effets..... | 15 |
| II.2. Modélisation thermodynamique..... | 17 |
| II.3. Les grandes familles de matériaux électrocaloriques et magnétocaloriques | 20 |
| II.3.1. Matériaux électrocaloriques..... | 20 |
| II.3.1.1. Natures des matériaux électrocaloriques..... | 20 |
| II.3.1.2. Matériaux électrocaloriques..... | 23 |
| II.3.2. Matériaux magnétocaloriques..... | 34 |
| II.3.2.1. Natures des matériaux magnétocaloriques..... | 34 |
| II.3.2.2. Matériaux magnétocaloriques..... | 35 |
| III. Conclusion..... | 38 |

I. Contexte de la problématique

Le domaine du refroidissement est un enjeu mondial, tant au niveau financier qu'au niveau environnemental. C'est pourquoi de nombreux systèmes de refroidissement sont développés dans le but de répondre à certaines applications spécifiques (individuelles ou industrielles).

Dans ce contexte, cette thèse se positionne dans une recherche d'identification et de compréhension d'un système de refroidissement innovant pour une application à température ambiante, basé sur des effets électrocaloriques et/ou magnéto-caloriques présents dans des films minces de polymères fluorés, ainsi que dans des microcomposites polymère-particules magnéto-caloriques.

Bien qu'historiquement ces effets aient été découverts et étudiés dans des matériaux inorganiques (métaux, céramiques), cette étude se propose de les étudier dans des matériaux organiques afin de s'affranchir de différents problèmes. En effet, la réalisation de prototypes pour des matériaux inorganiques a pu mettre en évidence des difficultés liées à la nature même de ceux-ci, telles que la fragilité mécanique ou encore de mise en forme. Ainsi, les polymères présentent un certain attrait. En effet, les matériaux polymères possèdent une aptitude à la déformation plus grande et ont une plus grande versatilité de procédé de mise en forme et d'intégration dans des dispositifs.

Les enjeux principaux de cette thèse sont donc d'étudier l'effet électrocalorique présent dans des films minces de terpolymères P(VDF-co-TrFE-co-CTFE) et l'effet magnéto-calorique dans des microcomposites à matrice polymère et à charges magnéto-caloriques.

Dans un premier temps, une caractérisation physico-chimique des matériaux électrocaloriques et des matériaux magnéto-caloriques sera réalisée afin de mieux mettre en évidence les relations entre la microstructure et les effets électro ou magnéto-caloriques étudiés par la suite.

En ce qui concerne l'étude de l'effet électrocalorique, les objectifs de cette thèse sont de développer une méthode de mesure spécifique, mais aussi d'identifier les paramètres influençant l'effet électrocalorique, pour mieux comprendre les relations entre l'architecture, la morphologie et le comportement électrocalorique. De plus, ces informations ont été nécessaires au laboratoire du G2Elab de l'INP de Grenoble pour la réalisation d'un dispositif électrocalorique pour une application à température ambiante, correspondant à une mise en situation de ces films minces polymère.

Enfin, en ce qui concerne l'effet magnéto-calorique, cette thèse se propose d'élaborer des microcomposites à charges magnéto-caloriques dans une matrice non électrocalorique, afin d'étudier l'effet de la dispersion de ces charges.

I.1. Les enjeux économiques du refroidissement

Le transport et le stockage de denrées périssables, qu'elles soient alimentaires ou de nature médicale, sont indispensables à la survie des populations. De même, le refroidissement d'appareils électroniques est lui nécessaire au bon fonctionnement de nos sociétés (refroidissement de serveurs, d'ordinateurs, etc.).

Dans une toute autre mesure, le développement de systèmes de refroidissement pour l'acquisition d'un certain confort (climatisation de bâtiments et de véhicules) suscite également beaucoup d'intérêt. Cela s'explique par l'augmentation de la demande des citoyens dans leur vie quotidienne. A titre d'exemple, comme le montre la Figure 1, la consommation pour le refroidissement des habitations américaines a augmenté de 1,6% entre 1993 et 2009. La France comptait elle 27 millions d'appareils réfrigérants domestiques en 2007, avec une consommation pour le refroidissement de 21% par rapport à la consommation totale d'électricité en France (soit 18 billions de kWh) [1].

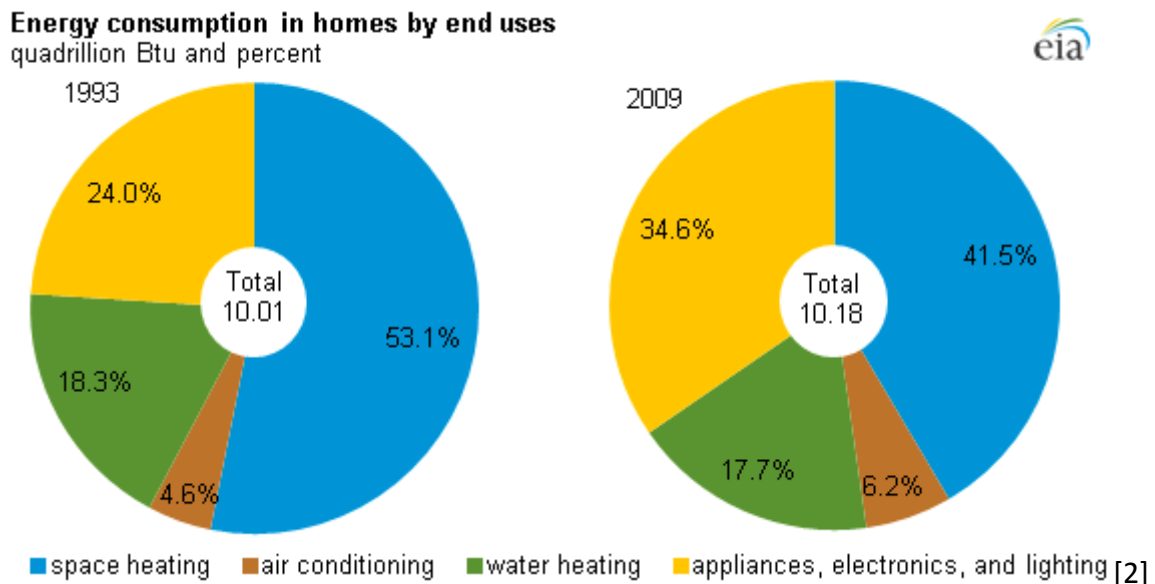
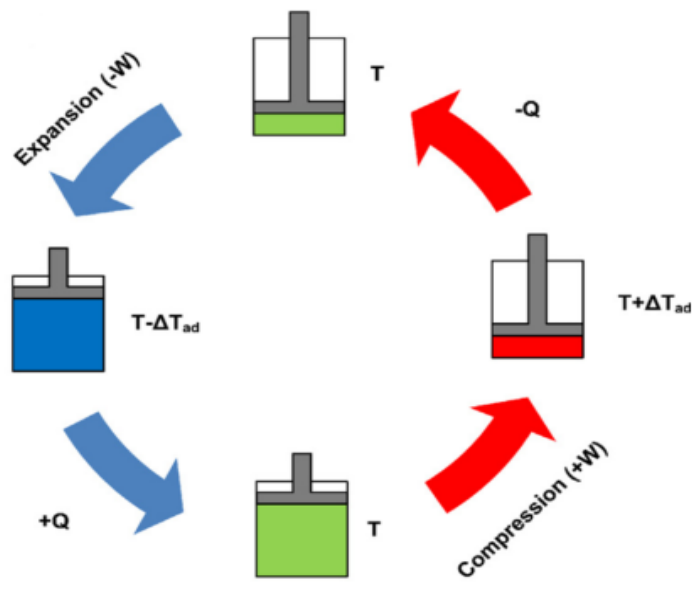


Figure 1 : Consommation énergétique et utilisations dans les foyers américains [2].

Face à cette situation, les industries investissent dans le développement de systèmes de refroidissement. La tendance mondiale est à la diminution des émissions des gaz à effet de serre, mais également au contrôle de la consommation énergétique face à la demande constamment croissante en électricité, due à l'émergence de certains pays tels que l'Inde ou les pays d'Asie. De plus en plus de normes et de réglementations apparaissent dans ce sens, tant au niveau européen qu'au niveau français, conduisant ainsi à la recherche de nouvelles solutions technologiques.

1.2. Le système de refroidissement conventionnel

Le système de refroidissement actuel est basé sur le principe de compression-décompression de fluides frigorigènes fluorés ou chlorés comme le montre la Figure 2. La nature même de ce système et de ces fluides engendre un certain nombre de problèmes techniques mais aussi environnementaux: vibrations importantes et nuisances sonores venant du compresseur mécanique (≈ 30.5 dB), consommation énergétique importante, normes contraignantes pour l'utilisation et le recyclage de ces fluides qui sont sources de gaz à effet de serre, bien que ce système possède un rendement énergétique important ($COP^1 = 2.59$ [3]).



[4]

Figure 2 : Schéma de fonctionnement d'un système de refroidissement basé sur la compression/décompression de fluides frigorigènes [4].

Dans ce système, le fluide subit dans un premier temps une compression, ce qui a pour conséquence d'augmenter sa température. Dans un second temps, il y a un rejet de chaleur ($-Q$), ce qui permet au fluide de retrouver sa température initiale. La décompression du fluide a alors pour conséquence de faire diminuer sa température et s'accompagne également d'une absorption de chaleur ($+Q$). La combinaison d'étapes de compression et de décompression crée ainsi un cycle de refroidissement.

¹ Le coefficient de performance (COP) représente la performance énergétique d'un système de refroidissement, qui se traduit par le rapport entre la quantité de froid produite par celui-ci et l'énergie électrique. Il est mesuré selon des normes européennes. Plus le COP est élevé, plus la machine est performante et plus la facture d'électricité est diminuée.

1.3. Les systèmes de refroidissement alternatifs

Face à ces problèmes techniques, de nombreuses solutions ont été envisagées, comme le montre la Figure 3, afin d'obtenir de nouveaux systèmes de refroidissement moins polluants, plus efficaces et économiquement plus abordables pour un plus grand nombre d'utilisateurs. Certains de ces systèmes présentent un plus fort intérêt pour une application à température ambiante. Parmi les plus prometteurs, on peut évoquer les refroidissements thermoélectriques (Effet Peltier), thermiques (par ab(d)sorption de gaz, très proche du système actuel), mécaniques (moteur Stirling), acoustiques et les systèmes électrocalorique et magnétocalorique.

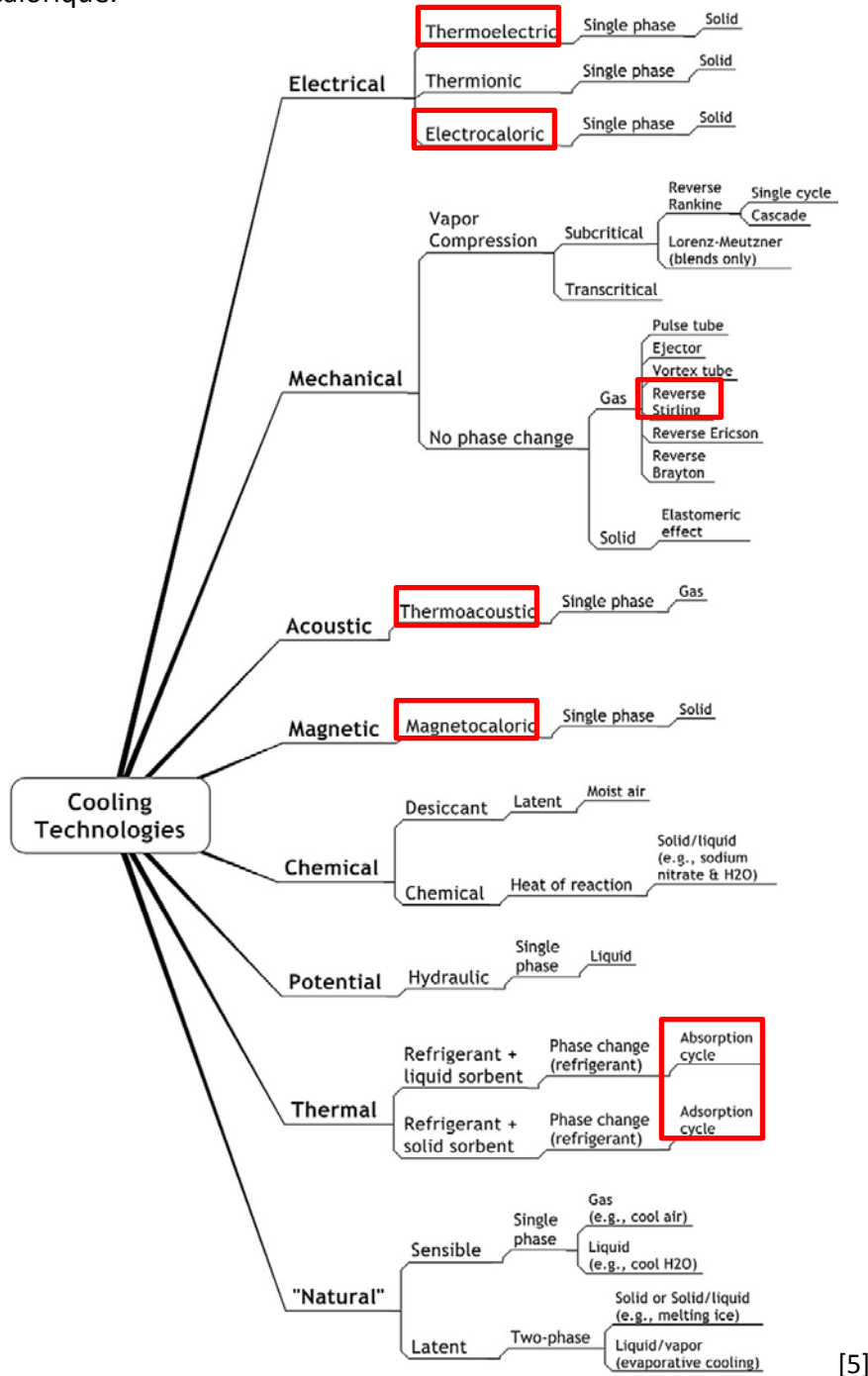


Figure 3 : Schéma récapitulatif des différents systèmes de refroidissement existants [5].

1.3.1. Les refroidissements thermoélectriques

Les systèmes de refroidissement thermoélectrique sont basés sur l'effet Peltier [3, 5, 6]. Cet effet résulte d'un phénomène physique intrinsèque au matériau. Le passage d'un courant électrique produit un gradient de température à la jonction de deux matériaux semi-conducteurs, l'un dopé P (manque d'électron) et l'autre dopé N (excès d'électron), montés en alternance thermiquement et reliés en série électriquement, comme le montre la Figure 4-a). Les électrons se déplacent des semi-conducteurs P vers les semi-conducteurs N, créant alors une absorption de chaleur (face froide). Le déplacement opposé (N vers P) crée un rejet de chaleur (face chaude). L'inversion du courant électrique inverse les faces froides et chaudes [3].

Afin d'obtenir un système efficace, plusieurs centaines de couples de semi-conducteurs sont assemblés en une cellule Peltier (Figure 4-b)).

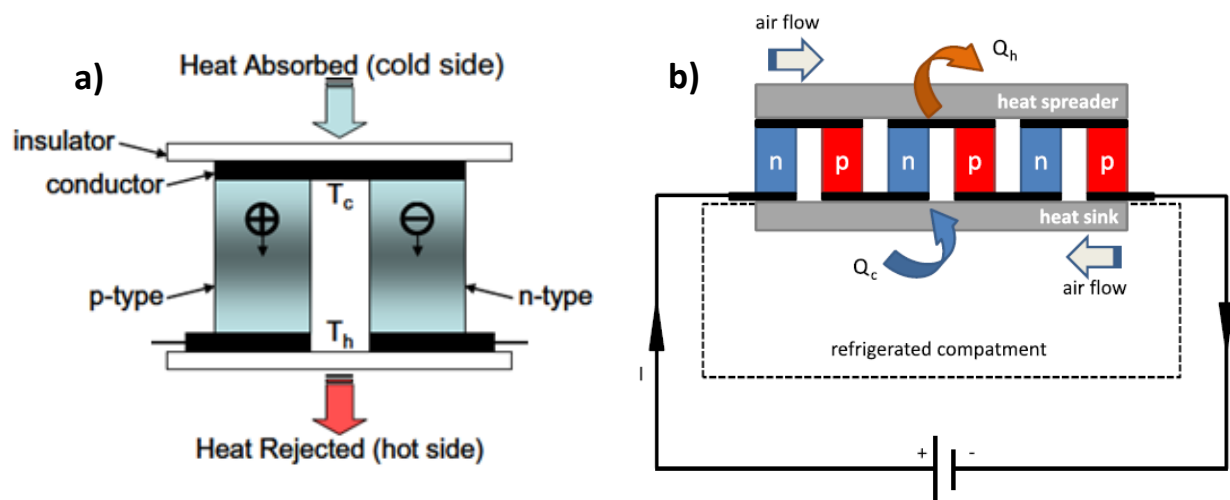


Figure 4 : a) Schéma d'un couple Peltier [6] ; b) Schéma d'une cellule Peltier [3].

Ce système de refroidissement ne présente pas de nuisances sonores et vibratoires en raison de l'absence d'un compresseur mécanique, mais ces cellules permettent seulement d'obtenir un gradient de température. Ce système présente également un gain de poids et la capacité d'avoir un contrôle précis du gradient de température. Cependant, il possède un rendement plus faible que le système actuel de compression-décompression (COP = 0.69) [3, 6].

1.3.2. Les refroidissements thermiques

Ces systèmes correspondent au remplacement du compresseur mécanique dans le système actuel par l'utilisation de fluides dans un cycle de compression d'une vapeur, ou « compresseur thermique » et d'un sorbant [6]. La Figure 5 illustre le fonctionnement de ces systèmes, utilisant un couple sorbant/désorbant. Il possède deux chambres, un évaporateur et un condenseur. Chaque chambre contient le sorbant et un échangeur de chaleur. L'évaporateur et le condenseur sont reliés aux deux chambres par une série de valves [6].

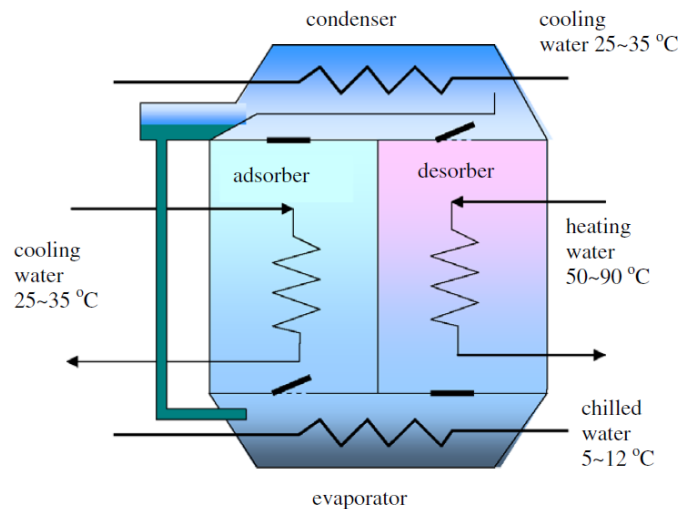


Figure 5 : Schéma de fonctionnement d'un système de refroidissement par adsorption [6].

Les systèmes de refroidissement par absorption de gaz sont très similaires au système compression-décompression et reposent sur l'évaporation d'un liquide à basse température en utilisant un autre procédé qu'un compresseur mécanique [3, 5, 6]. Ce système utilise deux fluides : un fluide réfrigérant et un fluide adsorbant dont la pression issue de sa distillation remplace un compresseur mécanique. Typiquement, ces couples de fluides sont ammoniac/eau et bromure de lithium/eau [5, 6].

Les systèmes par adsorption diffèrent par la nature de leur phase adsorbante, celle-ci est solide (gel de silice, zéolite ou encore carbone activé) [5, 6].

Ce système de refroidissement présente un rendement faible ($COP = 0.47$ [3]) et de plus il utilise deux fluides, ce qui est problématique en terme de pollution et de recyclage. Leur utilisation est plus développée pour des applications solaires [5]. Il existe seulement deux modèles commerciaux, qui sont volumineux, et leur utilisation est limitée à des températures supérieures à $0^{\circ}C$ [6].

1.3.3. Les refroidissements mécaniques

Le moteur Stirling est un moteur à combustion externe contenant un gaz (air, hydrogène ou hélium) en circuit fermé, permettant de produire une énergie thermique à partir d'une énergie mécanique lors d'une utilisation pour le refroidissement (moteur inversible) [6].

Son fonctionnement repose sur un cycle de détente-compression d'un gaz sous l'action d'un piston, constitué de quatre phases, comme le montre la Figure 6 : détente isotherme (1-2), refroidissement isochore (2-3), compression isotherme (3-4) et chauffage isochore (4-1). Il existe plusieurs configurations possibles (α , β , γ) selon le système de piston utilisé pour déplacer le fluide entre les volumes, communément de l'air, du dihydrogène ou de l'hélium [3].

La capacité de refroidissement est déterminée par l'amplitude du piston, qui est proportionnelle à la tension appliquée au moteur linéaire actionnant le piston [3].

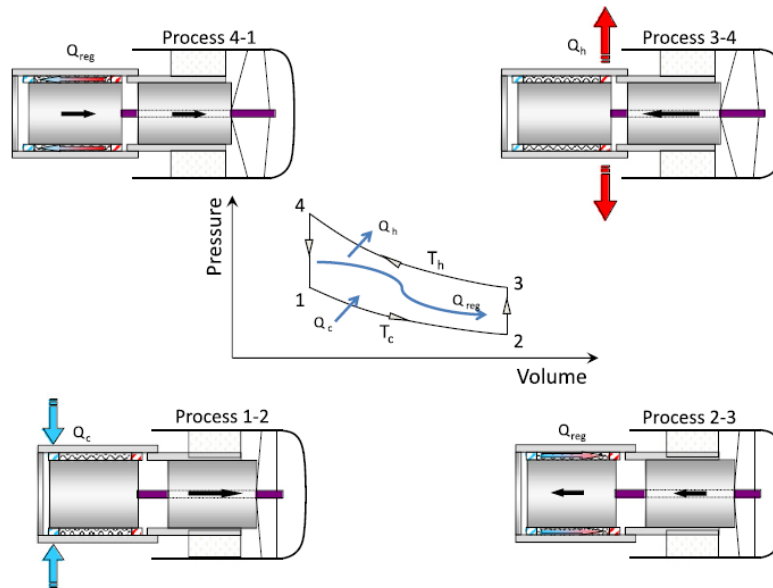


Figure 6 : Schéma de fonctionnement d'un moteur Stirling [3].

Ce système de refroidissement a commencé à être commercialisé à partir des années 50 par l'entreprise Philips, permettant un fort développement [6]. Ce système efficace, avec un rendement de 40% (COP = entre 2 et 3 pour une application de 30°C à 0°C, et COP \approx 1 pour -40°C), n'en reste pas moins un produit très coûteux [6] et il occupe un espace non négligeable, ce qui peut s'avérer contraignant selon le domaine d'application [3].

1.3.4. Les refroidissements acoustiques

Les systèmes basés sur le refroidissement thermo-acoustique consistent en une conversion d'une énergie acoustique en une énergie mécanique, puis en énergie thermique [5]. Cela permet d'obtenir une variation de température au sein d'un matériau à partir d'ondes sonores et en faisant entrer en résonance un mélange de gaz inerte inflammable (hélium, argon, air) dans un résonateur [5, 6].

En effet, comme le montre la Figure 7, les ondes sonores se propagent dans un résonateur rempli du mélange de gaz. Elles passent dans un premier temps dans un échangeur de chaleur chaud, puis dans un composé poreux appelé « stack », et arrivent enfin dans un échangeur de chaleur froid. Les gaz oscillent le long du stack, ce qui crée une différence de température. Ce changement de température résulte de la compression et de l'expansion du gaz sous l'effet de la pression des ondes sonores [5, 6]. Les échangeurs thermiques sont utilisés pour transférer l'énergie thermique vers des fluides externes [5].

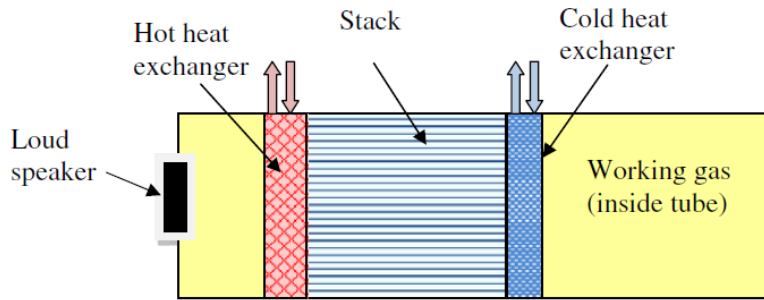


Figure 7 : Schéma d'un système thermo-acoustiques [6].

Cependant, ce système n'est pas encore optimisé et présente encore de faibles rendements (COP faible, entre 0.7 et 1.7 [5]). De plus, ce système n'est pas au stade de produit commercial mais à celui du prototype [6].

I.3.5. Les refroidissements magnétocaloriques et électrocaloriques

Ces systèmes sont basés sur les effets électrocalorique et magnétocalorique, très similaires, liés aux propriétés intrinsèques de certains types de matériaux à voir leur température se modifier sous l'action d'un champ électrique (pour l'effet électrocalorique), ou un champ magnétique (pour l'effet magnétocalorique).

Le principe de ces effets repose sur une polarisation/dépolarisation adiabatique sous l'action d'un champ électrique (ou magnétisation/démagnétisation adiabatique sous un champ magnétique), qui s'inscrit dans un cycle de refroidissement dépendant de la variation de ce champ [5-8].

Il est admis que ces effets sont maximums à proximité de la température associée à la transition de phase ordonnée-désordonnée (ou ferro-para) [5, 6].

Les systèmes de refroidissements basés sur l'effet magnétocalorique sont développés pour des applications à température ambiante et fonctionnent principalement sur un cycle de régénérateur magnétique actif (AMR), dans lequel le matériau magnétocalorique joue le rôle du réfrigérant et de régénérateur poreux, et le fluide échangeur externe utilisé est le plus souvent aqueux. Ce fluide passe dans le matériau magnétocalorique lorsque le champ magnétique est appliqué, ce qui crée un gradient de température le long du matériau [5, 6].

Les systèmes de refroidissements basés sur l'effet électrocalorique sont encore au stade du développement, bien qu'ils existent quelques systèmes déjà établis [9, 10]. Cependant, on peut envisager que leur développement sera probablement similaire à celui d'un système de refroidissement magnétocalorique.

Bien que performants (COP \approx 2 [6]), respectueux de l'environnement (pas de fluides frigorigènes et de compresseurs mécaniques) et compacts, ces systèmes ne sont pas encore commercialisables et leur optimisation fait l'objet de nombreuses recherches [5, 6]. Comme par exemple, l'augmentation des performances envisagée en utilisant un AMR composé de plusieurs couches de différents matériaux magnétocaloriques [6].

I.4. Positionnement des systèmes de refroidissement caloriques

Au vu des différents systèmes de refroidissement existants, les refroidissements magnéto et électrocaloriques sont une alternative sérieuse au système actuel de compression-décompression de fluides frigorigènes [4].

En effet, ils ne nécessitent pas l'utilisation d'un compresseur mécanique qui est substitué par l'application d'un champ électrique ou d'un champ magnétique. Ils n'utilisent pas de fluides sources de gaz à effet de serre mais sont susceptibles d'utiliser des fluides plus «propres» (eau, silicone).

Ces systèmes découlent d'une propriété intrinsèque de certains types de matériaux, ainsi la compréhension de ce phénomène et l'identification précise des paramètres l'influençant sont nécessaires à l'optimisation de ces matériaux.

Cette thèse se propose de contribuer à cette étude pour obtenir des systèmes de refroidissement plus performants, afin de permettre au laboratoire du G2ELab de l'INP de Grenoble, qui s'intéresse à la réalisation d'un dispositif de test électrocalorique, de faire une étude de faisabilité de l'effet électrocalorique dans les matériaux polymère. Cette thèse a aussi comme objectif l'étude de l'effet magnéto-calorique dans des composites à matrice polymère et à charges magnéto-caloriques.

II. L'effet électrocalorique et l'effet magnéto-calorique

II.1. Principe des effets

Dans la suite de cette étude, la description du principe des effets électrocalorique et magnéto-calorique, ainsi que leurs modélisations thermodynamiques seront exposées pour l'effet électrocalorique seulement. Cependant, ces dernières restent valables pour l'effet magnéto-calorique et nécessite seulement la substitution du champ électrique E par le champ magnétique $\mu_0 H$ ($B = \mu_0 H$) et de la polarisation électrique P par l'aimantation magnétique M .

Le principe de l'effet électrocalorique repose sur une polarisation/dépolarisation adiabatique et réversible des dipôles électriques sous l'action d'un champ électrique [4].

Ainsi, l'application et l'arrêt du champ électrique induit un cycle de refroidissement électrocalorique composé de quatre étapes illustrées sur la Figure 8. Ces différentes étapes sont décrites dans le Tableau 1 selon le mouvement des dipôles électriques, qui est représenté d'un point de vue thermodynamique par la variation d'entropie ΔS , ou par la variation de la température du matériau T .

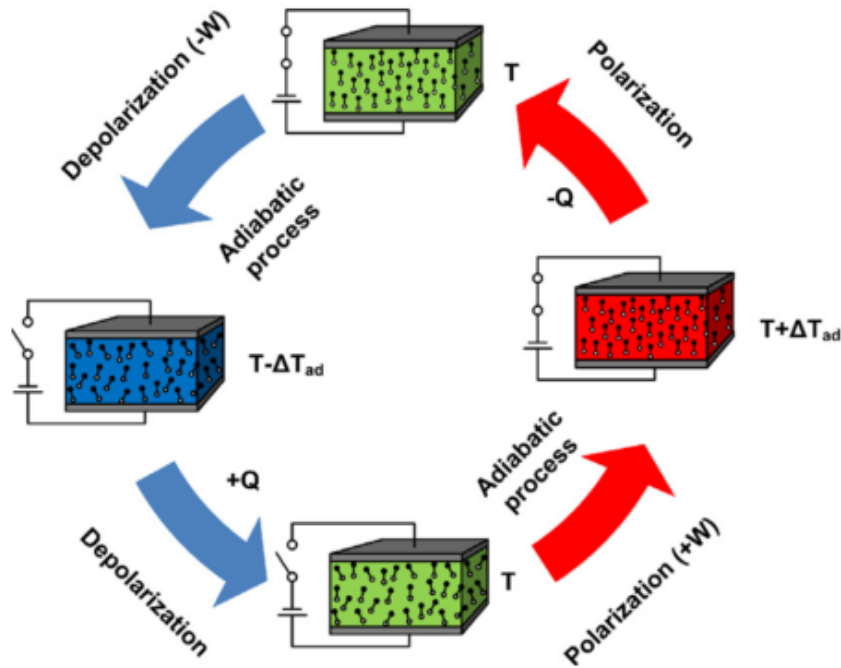


Figure 8 : Effets électrocalorique et magnétocalorique [4].

Tableau 1 : Phénomènes physiques sous-jacents à l'effet électrocalorique.

| Action | E | ΔS | T° | Description |
|---------------------------------|----------|--|-------------|---|
| - | 0 | ΔS_0 | T_0 | Système en état d'équilibre |
| Application du champ électrique | $\neq 0$ | $\Delta S_1 < \Delta S_0$ | $T_1 > T_0$ | Orientation des dipôles selon la direction du champ électrique - Polarisation |
| Maintien du champ (min 5 sec) | $\neq 0$ | ΔS_1 | T_0 | Retour à la température d'équilibre |
| Arrêt du champ | 0 | $\Delta S_2 > \Delta S_1$ $\Delta S_2 = \Delta S_0$ | $T_2 < T_0$ | Désorientation des dipôles – Dépolarisation Diminution de la température |
| - | 0 | ΔS_0 | T_0 | Retour à l'état d'équilibre |

II.2. Modélisation thermodynamique

Les effets électrocalorique et magnétocalorique peuvent être décrits par des équations thermodynamiques [4, 11]. Bien que les mécanismes responsables ne soient pas encore clairement identifiés [4, 12], ils présentent de grandes similarités [4, 13]. Ces équations ont été développées pour des matériaux céramiques parfaitement cristallins. Cependant, elles sont applicables aux matériaux polymères semi-cristallins.

Considérons un système fermé, un matériau diélectrique comme étant un corps pur et homogène dans lequel se produit l'effet électrocalorique, phénomène thermodynamique réversible, isobare et isochore [4].

Le premier principe de la thermodynamique est le suivant (équation 1) :

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (1)$$

Ce phénomène étant réversible, l'expression de la chaleur est telle que l'indique l'équation 2. De plus, le travail d'un matériau diélectrique pour une transformation isobare et isochore est décrit par l'équation 3. Donnant ainsi l'équation 4 pour l'expression de l'énergie interne.

$$\delta Q = T \cdot dS \quad (2)$$

$$\delta W = E \cdot dP \quad (3)$$

$$dU = TdS + EdP \quad (4)$$

Cette équation (équation 4) peut être réécrite ainsi (équation 5) :

$$dU = T \cdot dS + E \cdot dP = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_P \cdot dS + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_S \cdot dP \quad (5)$$

On peut exprimer l'entropie comme étant la somme des contributions de l'entropie électrique ($S_{\text{électrique}}$), de l'entropie du réseau cristallin ($S_{\text{réseau}}$) et de l'entropie provenant des électrons ($S_{\text{électron}}$), comme le décrit l'équation 6.

$$S(T, E) = S_{\text{électrique}}(T, E) + S_{\text{réseau}}(T) + S_{\text{électrons}}(T) \quad (6)$$

La différentielle totale exacte de l'entropie peut être définie ainsi (équation 7) :

$$dS(T, E) = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_E dT + \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_T dE \quad (7)$$

Pour une transformation réversible, alors on a l'équation 8 :

$$dq(T, E) = T \cdot dS(T, E) \quad (8)$$

Ce qui permet de réécrire l'équation 7 ainsi:

$$dq(T, s) = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_E dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_T dE \quad (9)$$

La quantité de chaleur q peut être également décrite à l'aide de la capacité thermique massique à champ électrique constant c_E et de la capacité électrique à température constante c_T ; donnant l'équation 10.

$$dq(T, S) = c_E dT + c_T dE \quad (10)$$

Avec les expressions suivantes pour les chaleurs spécifiques (équation 11 et 12) :

$$c_E = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_E \quad (11)$$

$$c_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_T \quad (12)$$

En utilisant les relations de Maxwell, qui se basent sur les théorèmes de Schwarz (les dérivées secondes croisées sont identiques pour une différentielle exacte, soit une fonction continue) et de Cauchy-Lipschitz (pour une fonction continue, on peut écrire $f(x(t), t) = dx(t)/dt$).

On peut donc appliquer le théorème de Schwartz : $\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right) = \frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)$; ainsi que le théorème de Cauchy-Lipschitz, qui permet les identifications suivantes : $\frac{\partial U}{\partial S} = T$ et $\frac{\partial U}{\partial P} = E$.

Ce qui permet d'obtenir la relation de Maxwell (équation 13) :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_E \quad (13)$$

Ainsi l'équation 9, en utilisant la relation de Maxwell (équation 13), devient (équation 14) :

$$dq(T, E) = \frac{c_E}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_E dE \quad (14)$$

Et donc,

$$dS(T, E) = \frac{c_E}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_E dE \quad (15)$$

- Dans le cas d'une transformation isotherme de l'entropie, on a (équation 16) :

$$dT = 0 \rightarrow dS(T, E) = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_E dE \quad (16)$$

Ce qui permet d'obtenir (équation 17) :

$$\Delta S_{isotherme} = \int_{E_1}^{E_2} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_E dE \quad (17)$$

- Dans le cas d'une transformation adiabatique de la température, on a (équation 18) :

$$dS = 0 \rightarrow dS(T, E) = \frac{c_E}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E dE = 0 \quad (18)$$

Ce qui permet d'obtenir (équation 19):

$$dT_{ad} = - \frac{T}{c_E} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E dE \quad (19)$$

Soit l'expression suivante de la variation adiabatique de température (équation 20) :

$$\Delta T_{ad} = - \int_{E_1}^{E_2} \frac{T}{c_E} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E dE \quad (20)$$

Or pour déterminer la variation adiabatique de température, il est nécessaire de connaître la capacité calorifique à champ électrique constant, donnée qui est difficile à obtenir puisqu'elle nécessite une analyse thermique de type DSC modulée avec l'application d'un champ électrique. Certains auteurs s'accordent pour estimer cette donnée sous champ comme étant très proche de celle sous champ nul [11, 14, 15].

On peut établir la relation suivante entre les deux transformations qui caractérisent l'effet électrocalorique :

$$\Delta T_{ad} = - \frac{T}{c_E} \Delta S_{isotherme} \quad (21)$$

Au vu de ces équations thermodynamiques, l'effet électrocalorique est caractérisé par une variation d'entropie isotherme et une variation adiabatique de température. Ainsi, la variation d'entropie est dépendante de la polarisation électrique selon la température à champ électrique constant (équation 17), et la variation de température est dépendante de la variation d'entropie selon le champ électrique appliqué et de la température d'acquisition (équation 20).

Les paramètres gouvernant l'effet électrocalorique sont donc le champ électrique E appliqué, les variations de température et la polarisation électrique P mesurée, mais aussi la température de travail T .

II.3. Les grandes familles de matériaux électrocaloriques et magnéto-caloriques

Les effets électrocaloriques et magnéto-caloriques sont des phénomènes présents dans des matériaux aux propriétés électriques et magnétiques particulières.

II.3.1. Matériaux électrocaloriques

II.3.1.1. Nature des matériaux électrocaloriques

L'effet électrocalorique est une propriété intrinsèque à certains matériaux ayant la particularité d'être ferroélectrique (céramiques, monocristaux et polymères). Ce phénomène, et tous les autres qui en découlent, seront exposés pour le cas des céramiques où la littérature est largement plus développée.

La ferroélectricité est une propriété physique qui décrit le comportement de la polarisation électrique sous l'application d'un champ électrique externe. Cette dernière est la représentation macroscopique de l'organisation des dipôles électriques présents dans le matériau. Ainsi la ferroélectricité permet de décrire l'évolution de ces dipôles sous l'action d'un champ électrique (schématisation des dipôles par des flèches - Figure 9).

Cette propriété est illustrée par un cycle d'hystérésis qui décrit l'évolution de la polarisation électrique P en fonction du champ électrique appliqué E .

Ces cycles de $P(E)$ sont décrits par plusieurs grandeurs comme l'illustre la Figure 9: une polarisation de saturation P_s , une polarisation rémanente P_r à champ nul et un champ coercitif E_c , champ nécessaire pour modifier cette polarisation, grandeurs propres à chaque matériau [16]. Les cycles d'hystérésis sont associés à des pertes diélectriques.

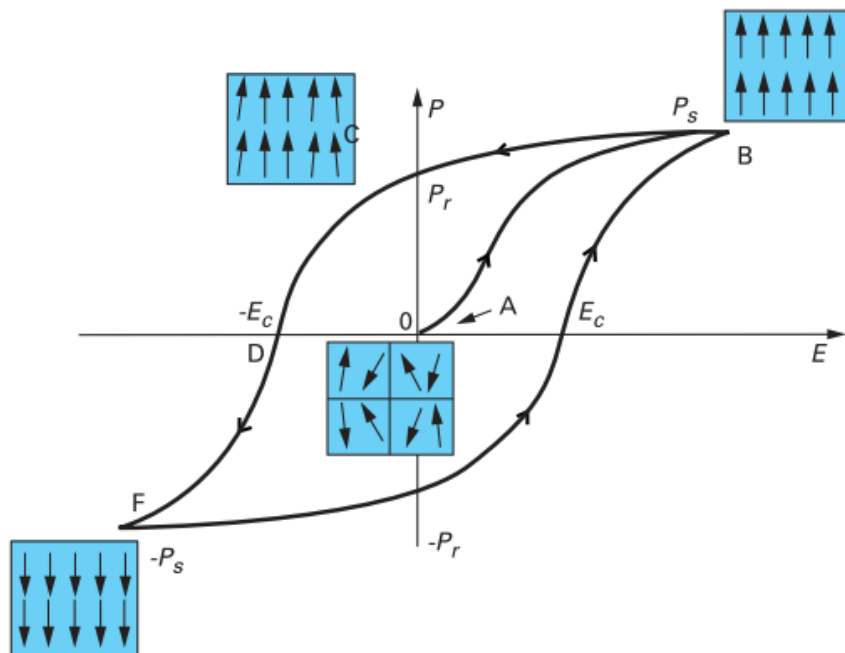


Figure 9 : Cycle d'hystérésis dans un matériau ferroélectrique avec schéma décrivant l'organisation des dipôles [16].

La ferroélectricité correspond à différents états physiques d'organisation des dipôles, et donc des polarisations macroscopiques différentes à champ nul. On parle alors d'état ou de phase : ferroélectrique, paraélectrique et antiferroélectrique.

- Un matériau qui est dans un état *ferroélectrique* est caractérisé par la présence de dipôles dans les différents domaines cristallins, s'ordonnant ensemble pour former ainsi une polarisation macroscopique spontanée à champ nul.

- Un matériau *paraélectrique* est caractérisé par la présence de dipôles alignés dans une maille cristalline (présence d'une polarisation microscopique) mais sans avoir de polarisation macroscopique spontanée, car il possède un centre de symétrie dans leur structure qui annule la polarisation microscopique entre les domaines cristallins.

- Un matériau *antiferroélectrique* est caractérisé par la présence de dipôles alignés en sens opposés dans une maille cristalline, ce qui ne lui permet pas d'avoir une polarisation microscopique ni une polarisation macroscopique spontanée.

Ces états ne sont pas figés et sont fortement dépendants de la température. Un matériau ferroélectrique peut présenter une transition de phase entre ces différents états à une température donnée. Cette transition de phase s'accompagne le plus souvent d'une perte de la polarisation macroscopique spontanée à champ nul. Cette perte de polarisation spontanée présente une allure différente selon la nature de la transition de phase (transition du premier ordre ou second ordre d'un point de vue thermodynamique). Elle est très brutale pour une transition du premier ordre (discontinuité des fonctions d'état) et plus douce pour une transition du second ordre (fonctions d'état continues). Ce comportement influence également l'effet électrocalorique, qui est présent sur une gamme de température plus large dans le cas d'un matériau ayant une transition du second ordre [17]. De plus, une transition du premier ordre présente des hystérésis thermiques, contrairement à une transition du second ordre [18, 19].

Il existe un état ferroélectrique particulier qui est encore mal identifié : l'état ferroélectrique relaxeur. Cet état possède des propriétés spécifiques qui sont attribuées à la présence de nano-domaines polaires [13, 20] : une polarisation à champ électrique nul qui devient importante sous champ, une dépendance en fréquence de la constante diélectrique, de faibles hystérésis thermiques, une transition ordre-désordre et une faible hystérésis sur des cycles de polarisation comme l'illustre la Figure 10 [11, 13, 17].

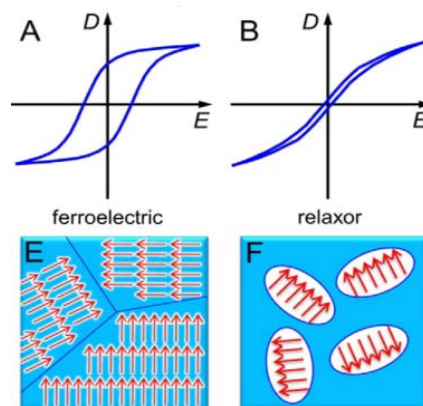


Figure 10 : Représentations schématiques de courbes d'hystérésis : **A** pour un matériau ferroélectrique conventionnel, **B** pour un matériau ferroélectrique relaxeur ; ainsi que de la polarisation : **E** pour un matériau ferroélectrique conventionnel, **F** pour un matériau ferroélectrique relaxeur [20].

Dans le cas des matériaux inorganiques (monocristaux, céramiques), la transition entre les phases ferroélectrique et paraélectrique se produit à la température de Curie, notée T_c . Cette transition de phase est associée à une déformation structurale de la maille cristalline [11, 21]. Dans ces matériaux, les dipôles électriques sont issus de différences entre les barycentres des cations et des anions de la structure cristalline et à la température de Curie, il se produit une élévation/compression de ces liaisons [11, 12, 20].

Les céramiques ferroélectriques relaxeurs ont été étudiés permettant de les classer en quatre catégories selon l'attribution de cette nature ferroélectrique dans le matériau [17]. Dans la première catégorie, l'origine de cette nature relaxeur est attribuée à la fluctuation de la composition des sites ioniques B, générant ainsi une transition de phase dépendante des microrégions polaires. Cette catégorie comprend les céramiques de type $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, $\text{Pb}(\text{Sb}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$, mais aussi $(\text{PbLa})(\text{ZrTi})\text{O}_3$ dont la transition est celle de micro- et macro-domaines, et $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ et $\text{Ba}(\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ dont la nature ferroélectrique est dépendant de la valeur de x ($x=0,15$: ferroélectrique relaxeur ; $x<0,15$: ferroélectrique conventionnel).

Dans la deuxième catégorie, l'origine de la nature relaxeur est attribuée aux sites ioniques A désordonnés dans des céramiques telles que $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ (NBT) et $(\text{K}_{1/2}\text{Bi}_{1/3})\text{TiO}_3$ (KBT) qui possèdent des températures de transition de phase élevées.

La troisième catégorie est celle des structures de type tungstène-bronze telle que $\text{SrBaNb}_2\text{O}_6$ (SBN) qui présente une grande adaptabilité de ces propriétés électriques sous champ électriques comme une diminution de la permittivité. Les céramiques SBN ont un coefficient pyroélectrique² important qui participerait à l'origine du caractère relaxeur.

La dernière catégorie est constituée de solutions solides de céramiques ferroélectriques relaxeurs avec des ferroélectriques conventionnels, tels que PMN-PT et PNZ-PT qui présentent d'importantes propriétés piézoélectriques³ ayant un potentiel effet sur ce caractère relaxeur.

Dans le cas des matériaux organiques, et plus particulièrement dans le cas des polymères fluorés, polymères semi-cristallins, les dipôles sont dus à la présence de liaisons covalentes polarisées carbone-fluor [17, 22, 23]. La nature de cette transition de phase n'est donc pas la même que dans les matériaux inorganiques. En effet, dans les polymères, cette transition est associée à des modifications des configurations des chaînes polymère et non à des modifications de l'organisation cristalline [20, 24, 25]. Les détails des configurations cristallines propres au matériau polymère étudié seront exposés dans le Chapitre 2. On parle dans ce cas-là de phase cristalline, car les chaînes s'organisent localement et de phase amorphe (désorganisée) [20]. Ces dipôles induits sont donc présents dans ces deux phases du polymère.

La nature de cette transition de phase étant différente de la transition associée à la température de Curie dans les matériaux inorganiques, on parlera de transition ordre-désordre dans les matériaux polymère notée T_{O-D} (à ne pas confondre toutefois avec la température ordre-désordre dans les polymères cristaux liquides).

² Propriétés que possèdent certains matériaux dans lesquels un changement de température entraîne une variation de polarisation électrique et inversement.

³ Propriétés que possèdent certains matériaux de se polariser électriquement sous l'action d'une contrainte mécanique (direct) et réciproquement de se déformer lorsqu'on leur applique un champ électrique (inverse).

Il est reconnu que l'effet électrocalorique est important au voisinage de la transition de la phase ordonnée (ou phase ferroélectrique) à la phase désordonnée (ou phase paraélectrique) [15, 26]. Cette transition qui se manifeste en température comme la température de Curie ou température ordre-désordre dans les matériaux ferroélectriques [4, 12].

II.3.1.2. Matériaux électrocaloriques

L'effet électrocalorique a été découvert en 1930 dans un cristal de sel de Rochelle (sel de Seignette ou tartrate double de sodium et de potassium : $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6,4\text{H}_2\text{O}$) par Kobeko et Kurtshatov [27]. Cependant, il faut attendre 1963 pour que Wiseman et Kukbler poursuivent ces investigations (dans un cristal de sel de Rochelle) en élaborant un système de mesure et publient des valeurs [27].

Devant son fort potentiel d'innovation, de nombreuses études suivirent portant dans un premier temps sur de nombreux matériaux inorganiques (monocristaux et céramiques) [4, 12, 17, 28-34], puis organiques (polymères fluorés) à partir des années 2000 [15, 19, 33, 35, 36]. Toutes ces études ont soulevé de nombreux points de divergence sur la gamme de température présentant un effet électrocalorique (au-dessous et/ou au-dessus de la température ordre-désordre/Curie), sujet qui fait toujours débat.

En 1981, l'effet électrocalorique a été qualifié de « géant » dans des céramiques de $\text{PbNb}(\text{ZrSnTi})\text{O}_3$ (PNZST) [4, 7, 26]. En effet ce fût la première fois que la variation de température adiabatique dépassait 1 K.

En 2006, une avancée majeure fût faite par Mischenko qui mit en évidence le fort intérêt de ces matériaux céramiques sous forme de films minces de PbZrTiO_3 (PZT) avec une épaisseur de 350 nm [12]. Cette mise en forme permet d'appliquer un champ électrique plus important (de 0,2 pour le sel de Rochelle à 48 MV.m^{-1} pour ces films minces) [4, 7, 12]. Au cours de cette étude, Mischenko a également renforcé le fait que l'effet électrocalorique est plus important à proximité de la température associée à la transition de Curie du matériau [4, 12].

De plus, il a également été démontré que le champ électrique utilisé et les conditions mécaniques aux limites influencent l'effet électrocalorique dans des films minces de céramiques de BaTiO_3 [28]. En effet, ce phénomène dépend de l'intensité du champ électrique utilisé mais aussi des conditions en compression et en tension qui altèrent la nature de la transition de phase et ont une influence sur l'effet électrocalorique.

Ainsi, les matériaux inorganiques présentant un effet électrocalorique peuvent être divisés en trois catégories selon leurs natures et mises en forme : les monocristaux, les céramiques sous forme massive et les céramiques sous forme de couche minces. Cependant, la réalisation de matériaux céramiques sous forme de couches minces est délicate contrairement aux matériaux polymère puisque ces dernières permettent d'obtenir des films minces autosupportés. C'est pourquoi des études se sont tournées vers ces matériaux et plus particulièrement sur les polymères fluorés à base de poly(fluorure de vinylidène) P(VDF).

Les nombreuses études faites sur ces matériaux se sont focalisées sur les deux polymères thermoplastiques semi-cristallins suivants : le copolymère ferroélectrique poly(fluorure de vinylidène-co-trifluoroéthylène) P(VDF-TrFE) et le terpolymère ferroélectrique relaxeur, poly(fluorure de vinylidène-co-trifluoroéthylène-co-chlorofluoroéthylène) P(VDF-TrFE-CFE).

Les formules de ces polymères sont représentées sur la Figure 11, le copolymère présente une température de transition ordre-désordre entre 50 et 150°C [7] selon la proportion des unités monomère et le terpolymère au voisinage de la température ambiante [15]. Les dipôles présents dans ces polymères fluorés sont donc les liaisons covalentes polarisées C-F mais aussi les liaisons C-Cl pour le terpolymère.

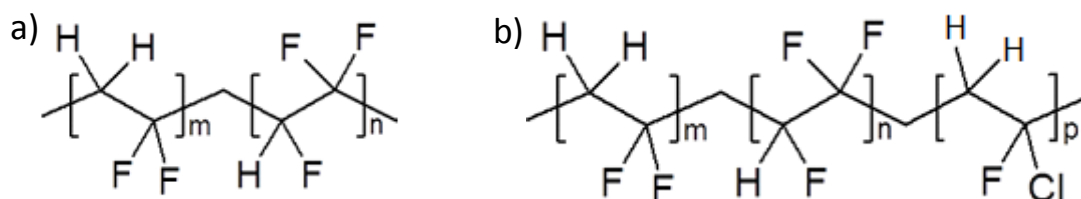


Figure 11 : Schémas des formules : a) du P(VDF-TrFE) ; b) du P(VDF-TrFE-CFE).

Afin de bien mettre en évidence l'effet électrocalorique dans ces matériaux de diverses natures, les différents paramètres de l'effet électrocalorique ont été représentés sur plusieurs graphiques récapitulatifs (Figure 12, Figure 13, Figure 14 et Figure 15 réalisées à partir des données de la littérature [4, 7, 37, 38]). Ce type de représentation permet d'avoir une vision synthétique de l'effet électrocalorique.

L'observation de la variation adiabatique de température en fonction de la température de transition, selon les différentes natures de matériaux, permet de mettre en évidence la catégorie de matériaux présentant la plus intéressante capacité de refroidissement à température ambiante ($\approx 300\text{K}$) en vue d'une application dans un système de refroidissement. En effet, comme le montre la Figure 12, les films de polymères présentent un ΔT_{ad} plus important que les autres catégories de matériaux à proximité de la température ambiante, ce qui permet de considérer les films polymère comme des matériaux prometteurs pour une application à température ambiante.

Pour compléter cette observation, l'évolution du champ électrique en fonction de la température ordre-désordre a été utilisée pour mettre en évidence le type de matériau susceptible de supporter un champ électrique important à proximité de la température ambiante, ces observations sont à corroborer avec des études de claquages.

Ainsi, sur la Figure 13, il apparaît clairement que les films polymère permettent d'atteindre des valeurs de champ électrique bien plus importantes que les autres matériaux, en atteignant jusqu'à 350 MV.m^{-1} . Ces champs électriques sont relativement faibles pour les matériaux massifs ($< 25 \text{ MV.m}^{-1}$) en comparaison de ceux utilisés pour les couches minces de céramiques (entre 10 et 125 MV.m^{-1}), bien que leur température de travail soit supérieure à la température ambiante.

L'utilisation de la normalisation de ΔT par ΔE permet de s'affranchir de l'intensité du champ électrique utilisé. Ainsi la Figure 14 met en évidence un rapport $\Delta T/\Delta E$ très faible pour les films polymère, proche de zéro et un peu moins bas pour les céramiques sous forme de couches minces, les matériaux massifs ayant des rapports les plus élevés.

Cela indique que la variation adiabatique de température générée par l'effet électrocalorique est dépendante de l'intensité du champ électrique appliqué.

Enfin, la représentation de la variation adiabatique de température en fonction du champ appliqué, selon une échelle logarithmique comme l'illustre la Figure 15, permet d'observer une variation de bien plus importante dans le cas des films polymère et des céramiques sous forme de couches minces. Or le problème que présentent ces matériaux céramiques est la présence d'un substrat en contact intime avec les couches minces actives, ce qui peut induire des erreurs de mesures. Les polymères sont quant à eux, capables d'être mis en forme comme films autosupportés.

Ainsi les films polymère apparaissent comme des matériaux prometteurs pour une utilisation dans un système de refroidissement à température ambiante. Néanmoins, une importante limitation de l'effet électrocalorique dans les matériaux polymère provient de l'intensité maximale du champ électrique appliqué, qui est dépendant de l'intimité du contact film-électrode et des impuretés potentielles résultantes de la synthèse du polymère [4].

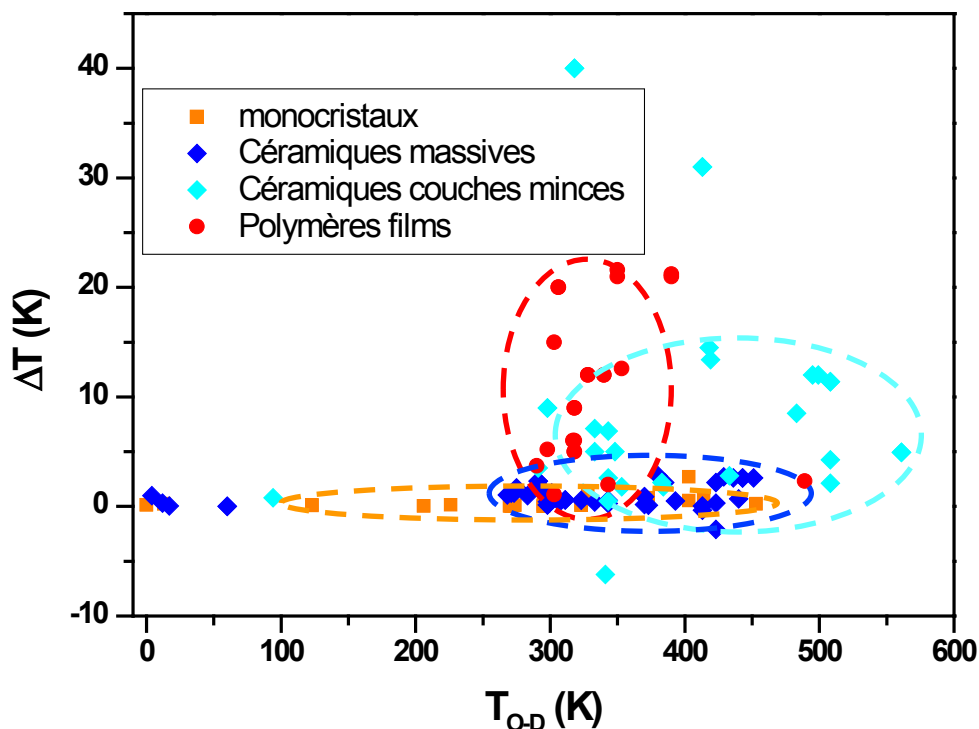


Figure 12 : Evolution de ΔT selon la température de travail pour les différents matériaux électrocaloriques (données de la littérature).

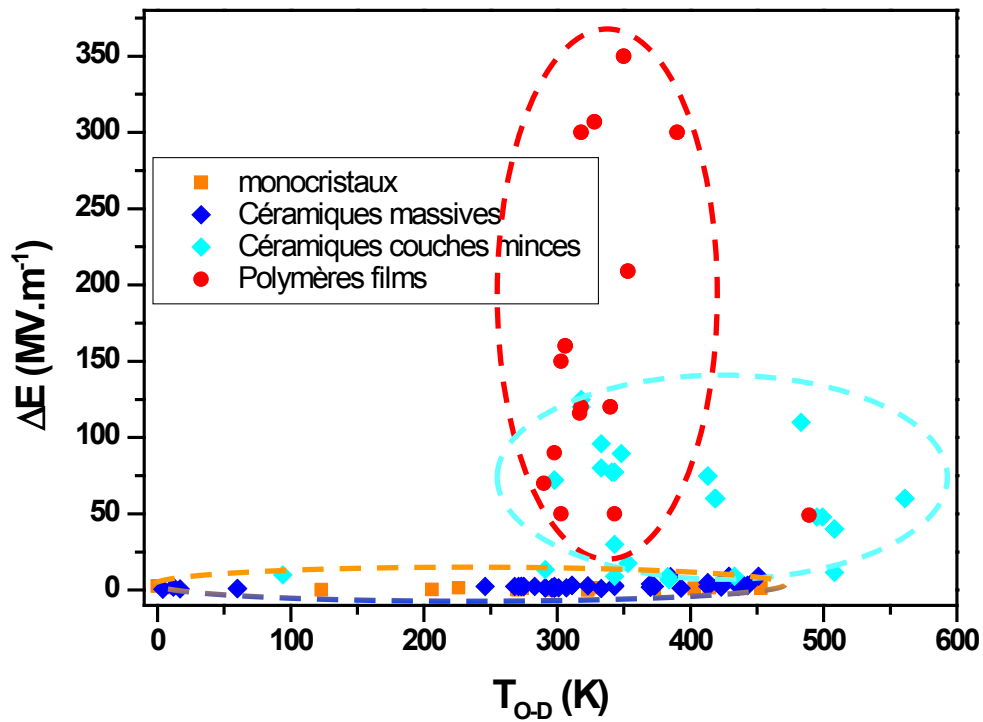


Figure 13 : Evolution de ΔE selon la température de travail pour les différents matériaux électrocaloriques (données de la littérature).

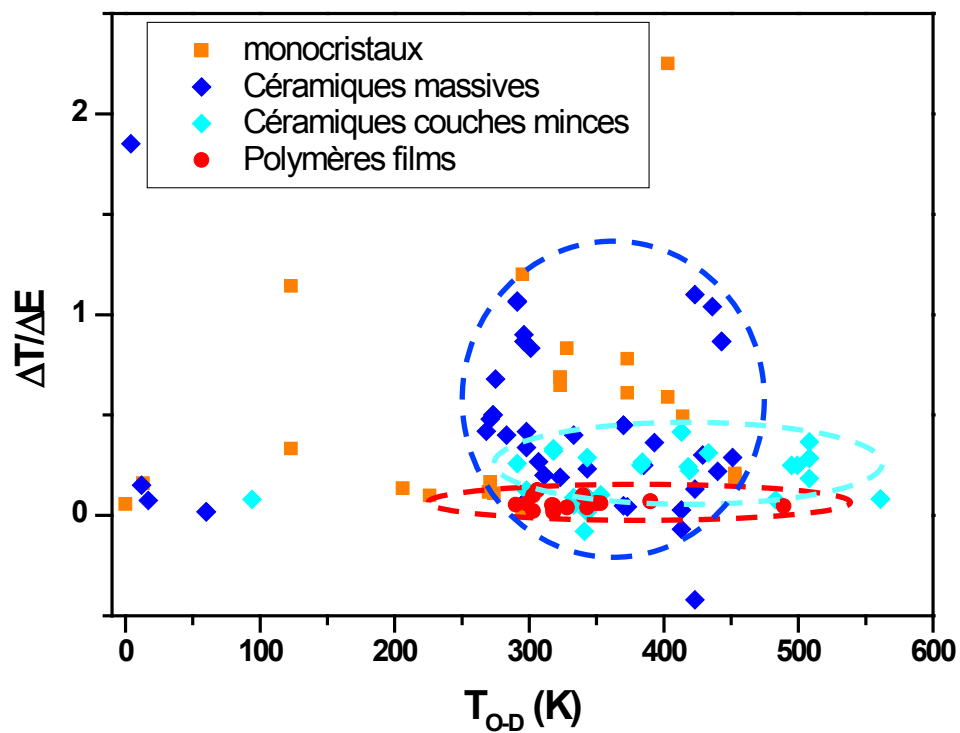


Figure 14 : Evolution de ΔT_{ad} normalisée par ΔE selon la température de travail pour les différents matériaux électrocaloriques (données de la littérature).

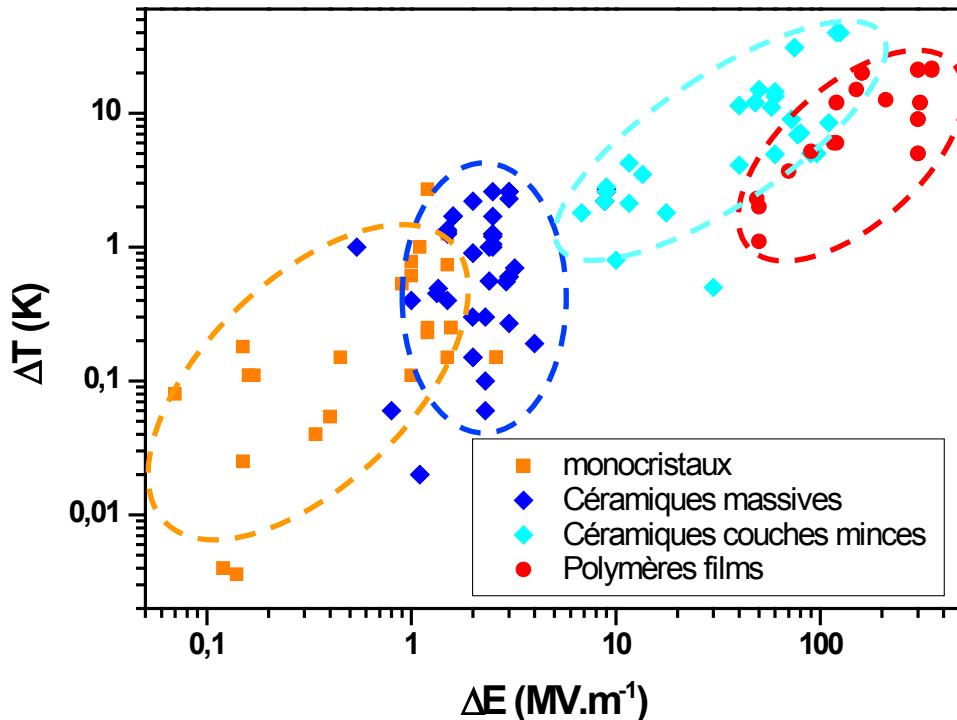


Figure 15 : Evolution de ΔT selon le champ électrique appliquée pour les différents matériaux électrocaloriques (données de la littérature).

L'effet électrocalorique peut être déterminé selon deux méthodes bien distinctes: la méthode dite « directe », où l'effet est obtenu à partir de mesures expérimentales de variation flux de chaleur ou de température et la méthode « indirecte » qui est une méthode de modélisation thermodynamique. Ces deux méthodes de mesure seront abordées plus en détails dans le Chapitre 3.

Plusieurs équipes se sont penchées sur l'étude de l'effet électrocalorique pour des polymères fluorés selon différents paramètres afin d'identifier le mécanisme de ce phénomène dans ces deux types de polymère : le copolymère P(VDF-TrFE) ferroélectrique conventionnel et le terpolymère P(VDF-TrFE-CFE) ferroélectrique relaxeur dont les formules sont représentées Figure 11.

Ainsi, l'effet électrocalorique a été étudié selon différents paramètres : nature ferroélectrique, cristalline ou encore les conditions de réalisation des films minces, à travers des différents traitements tels que des traitements par irradiation γ [39] ou d'électrons à haute énergie [33, 40] (modifiant la nature ferroélectrique), des traitements thermiques (modification de la cristallinité) [35] ou encore mécaniques (déformation uni-axiale) [36].

Il a été mis en évidence l'influence de la nature ferroélectrique du polymère sur l'effet électrocalorique. En effet, la comparaison de ce phénomène dans le copolymère P(VDF-TrFE) ferroélectrique conventionnel [15] et ce même copolymère ferroélectrique relaxeur, modification obtenue par irradiation d'électrons haute énergie [40], met en avant un effet plus important dans le matériau relaxeur [18, 33].

Cette observation s'explique par le fait que l'irradiation par des électrons haute énergie induit des coupures dans les chaînes polymère avec génération de radicaux ($T > T_g$, $T_g = -40^\circ\text{C}$ dans le cas des polymères fluorés), ce qui induit une polarité [18, 40] mais aussi des changements permanents dans la phase cristalline en convertissant des unités TrFE en réticulant chimique [20].

De plus, l'attrait ces polymères ferroélectriques relaxeurs pour une application dans des systèmes de refroidissement à température ambiante réside dans le fait que ce type de matériau présente un effet électrocalorique sur une gamme de température plus large [13, 26, 40] que les polymères ferroélectriques conventionnels qui ont un effet électrocalorique sur une gamme de température étroite [41].

La structure des phases cristallines est un paramètre qui influence grandement la nature ferroélectrique des matériaux polymère et par conséquent l'effet électrocalorique.

En effet, la phase cristalline du P(VDF), polymère ferroélectrique conventionnel, représente 50 % du matériau en raison de défauts structuraux comme des enchaînements tête-tête/queue-queue, présents entre 3 à 6% molaire suite à une polymérisation radicalaire classique et/ou par la présence de co-monomère dans la chaîne polymère [20].

De plus, les différentes conformations cristallines de l'unité VDF ont une importance sur la ferroélectricité. Ainsi la phase cristalline α (assimilé à une maille cristalline orthorhombique) s'organise en double hélices ou en conformation TGTG', plus stable, avec des moments dipolaires statistiques antiparallèles [42]. La phase cristalline β correspond à une conformation planaire en zig-zag ou all-trans, dont les dipôles sont perpendiculaires au squelette carboné de la chaîne polymère [41]. Cette conformation subit des rotations ($\approx 60^\circ$) des chaînes polymères dans les domaines ferroélectriques sous un champ électrique alternatif externe, mouvements illustrés par la Figure 16. Cependant, ces mouvements moléculaires sont diminués par la présence d'une forte friction intermoléculaire et d'une grande polarisation spontanée. Ainsi l'augmentation de la distance entre les chaînes et la diminution de la taille des domaines ferroélectriques facilite ces mouvements de rotation [20].

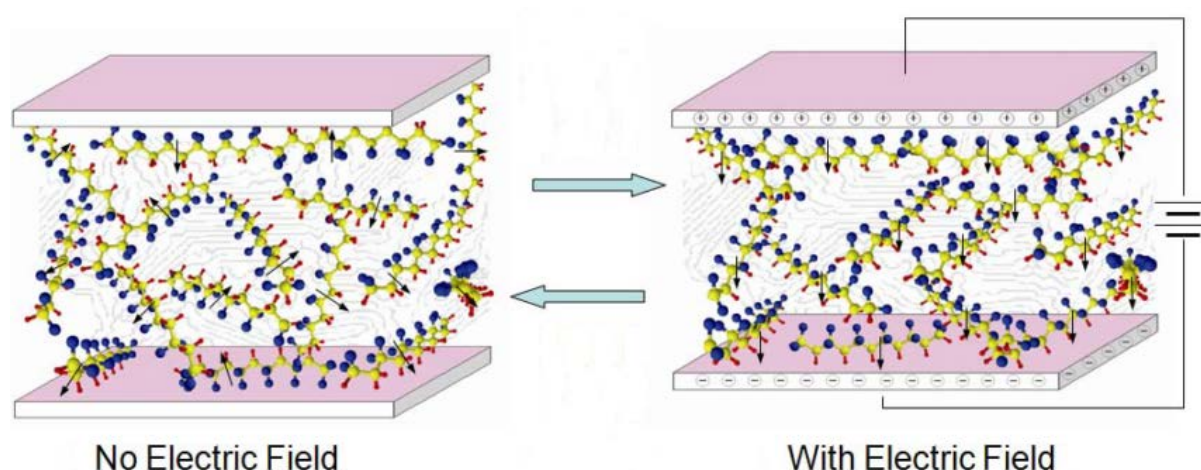


Figure 16 : Représentation schématique de l'orientation des dipôles sous un champ électrique pour les polymères fluorés polaires [11].

Dans le cas du copolymère P(VDF-TrFE) ferroélectrique conventionnel, il y a une augmentation de plus de 80% de la part massique de la phase cristalline, due à l'isomorphisme des unités de répétition car le monomère TrFE possède une structure chimique, une taille similaire et une structure cristalline différente à l'unité VDF (orthorhombique pour VDF et hexagonale pour TrFE), ce qui augmente également la distance entre les chaînes, comme l'illustre la Figure 18 [20].

Cette modification des distances facilite le mouvement des dipôles et des chaînes polymère à haute température, selon la fréquence du champ électrique appliqué. Ainsi, en-dessous de la température de transition (Figure 17-a)), les domaines ferroélectriques ont une importante polarisation spontanée. Au-dessus de la température de transition (Figure 17-b)), ces domaines disparaissent complètement avec une répartition statistique entre les conformations TG et TTGG dans les chaînes polymère [41].

Cependant, l'application d'un champ électrique suffisamment élevé induit à la fois la nucléation et la croissance des domaines ferroélectriques (Figure 17-c) à e)), confirmant la dépendance selon la fréquence du champ électrique. En effet, la polarisation à haute fréquence du matériau induit la nucléation des domaines ferroélectriques de taille nanométrique (nano-domaines) dans la phase cristalline paraélectrique faiblement interactive (Figure 17-e)) [20].

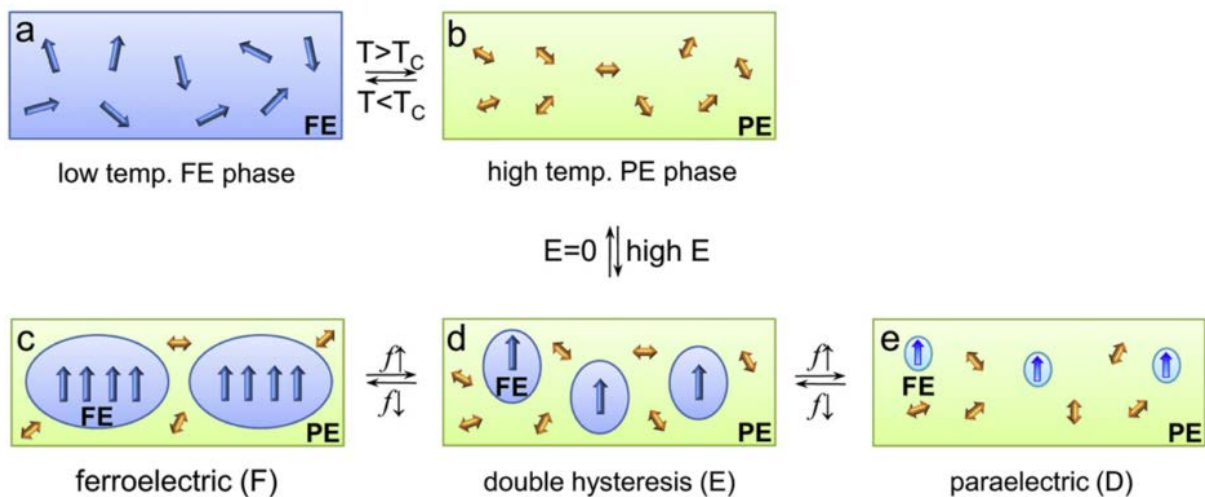


Figure 17 : Illustrations schématisques de la transition de phase du P(VDF-TrFE) (50/50%), ayant subi un étirement uni-axial, et des comportements ferroélectriques selon le champ électrique appliqué : représentations des dipôles forts (flèches bleues) ou des dipôles faibles (doubles flèches oranges) dans un cristal ferroélectrique (rectangle bleu), dans des domaines ferroélectriques (ovales bleus) ou dans un cristal ferroélectrique (rectangle vert) [20].

Dans le cas des terpolymères semi-cristallins ferroélectriques relaxeurs, les propriétés ferroélectriques sont majoritairement dépendantes de la structure interne de la phase cristalline dans les régions polaires nanométriques et, dans une moindre mesure, des interactions entre la phase cristalline et la phase amorphe correspondant à un effet de nano-confinement [20].

En effet, la transformation de la nature ferroélectrique est attribuée à l'introduction des unités monomère plus importantes d'un point de vue stérique ou à des irradiations γ ou d'électrons haute densité du copolymère P(VDF-TrFE), qui modifient les conformations

cristallines β du VDF dans les régions ferroélectriques du copolymère en régions polaires nanométriques, comme l'illustre la Figure 18 [20, 25].

Cette modification de la nature ferroélectrique est induite par une expansion physique (temporaire) ou chimique (permanent) importante du paramètre de maille sous un champ électrique externe, accompagnée d'une grande réponse électrostrictive, qui est une conséquence de la contraction et de l'expansion de ces régions nanopolaires [25]. Cependant, la copolymérisation de terpolymère des trois unités ensemble ne permet pas d'introduire l'unité monomère la plus grande dans la phase cristalline et donc d'augmenter la distance entre les chaînes. Ainsi, il est préférable d'avoir la présence de l'unité TrFE pour incorporer le troisième monomère dans la phase cristalline et donc augmenter la distance entre les chaînes [20], comme cela est reporté sur la Figure 18.

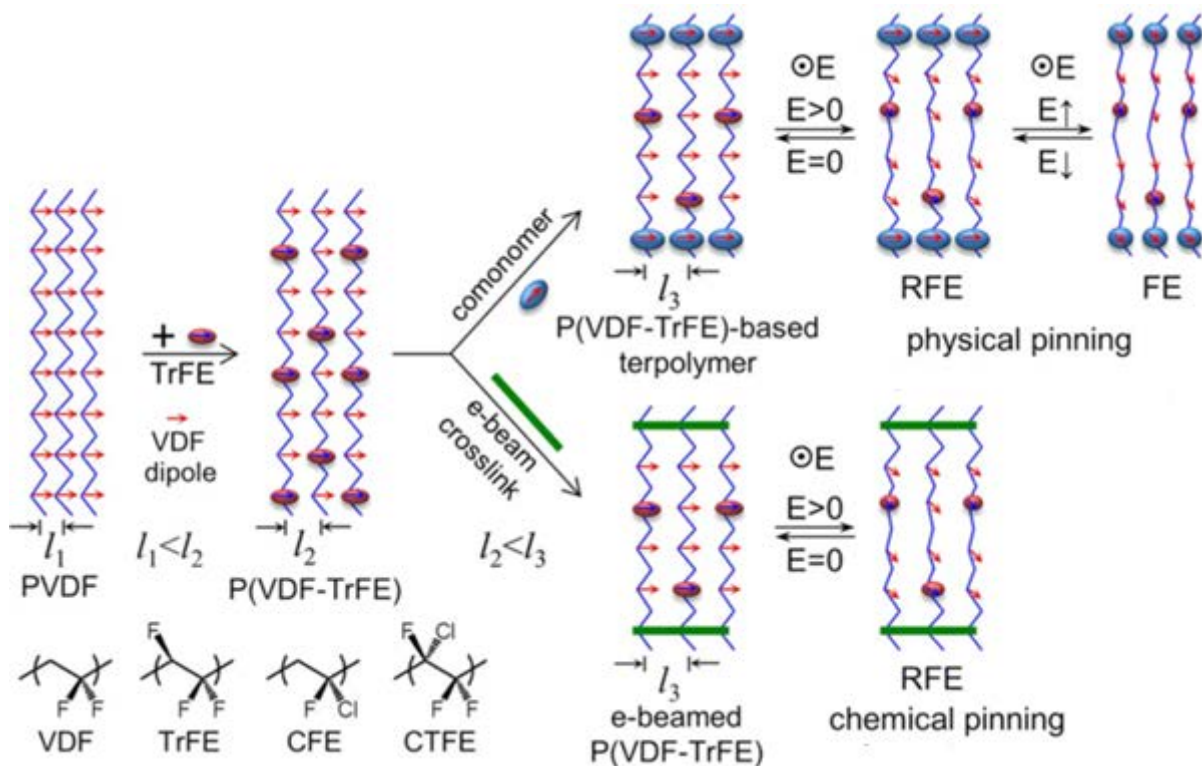


Figure 18 : Représentations schématiques de la distance entre chaînes polymère (l_1 , l_2 et l_3) pour les terpolymères à base de P(VDF-TrFE) et le copolymère P(VDF-TrFE) irradié par des électrons haute énergie [20].

(Les ovals oranges sont les dipôles du TrFE et les ovals bleus ceux du ter-monomère de taille plus importante ; les barres vertes symbolisent les réticulations chimiques dans la phase cristalline ; REF = phase ferroélectrique relaxeur et FE = phase ferroélectrique).

De plus, il a été montré que l'introduction d'une troisième unité monomère CFE dans le copolymère P(VDF-TrFE) influence la mobilité dipolaire du terpolymère [43, 44].

La relaxation associée à la transition ordre-désordre du terpolymère peut être attribuée à la réorientation des dipôles dans la phase cristalline et celle associée à la transition vitreuse est attribuée aux régions de réarrangement coopératives (CRR) de la phase amorphe.

Ainsi, la présence de ce monomère supplémentaire le long de la chaîne polymère diminue l'aptitude à cristalliser, la taille de cristallites et crée des défauts structuraux qui conduisent

à une structure cristalline moins ordonnée avec des morphologies hétérogènes. La taille des cristallites est alors du même ordre de grandeur que la taille des régions de réarrangement coopératives (CRR) de la phase amorphe. Ces modifications rendent ainsi insuffisant l'ordre à grande distance et donc ne permettent pas la coopérativité de la mobilité dipolaire, conduisant à la perte du comportement ferroélectrique conventionnel. Ainsi, la dynamique moléculaire de la transition vitreuse est fortement affectée par la réponse dynamique de la transition ordre-désordre du terpolymère [43].

Parallèlement à l'influence de la nature cristalline du matériau, les interactions se produisant à l'interface entre la phase amorphe et la phase cristalline ont également une influence sur les propriétés ferroélectriques.

Le P(VDF), polymère ferroélectrique semi-cristallin, peut être représenté de manière simplifiée par un condensateur, comme l'illustre la Figure 19-A). Dans cette représentation, une phase cristalline du P(VDF) est entourée par deux couches amorphes qui sont en contact direct avec des électrodes de métal conductrices, assimilables à trois condensateurs en série.

La direction des chaînes polymère est perpendiculaire à la direction du champ électrique appliqué, mais lorsque le champ électrique est appliqué, les dipôles dans la phase cristalline s'alignent dans la même direction, créant ainsi un champ de dépolarisation locale (E_{depol}). La polarisation dans la phase cristalline (P_{in}) n'est pas égale à la polarisation de compensation (P_{comp}) dans la phase amorphe à l'interface phase cristalline/phase amorphe ce qui rend les dipôles moins stable. Ainsi, la réduction de la polarisation de compensation (P_{comp}) peut être obtenue en confinant la phase cristalline du P(VDF) entre deux fines couches de poly(styrène) isolantes (Figure 19-B)). De plus, en raison du nano-confinement, la croissance des nano-domaines n'est pas permise [20].

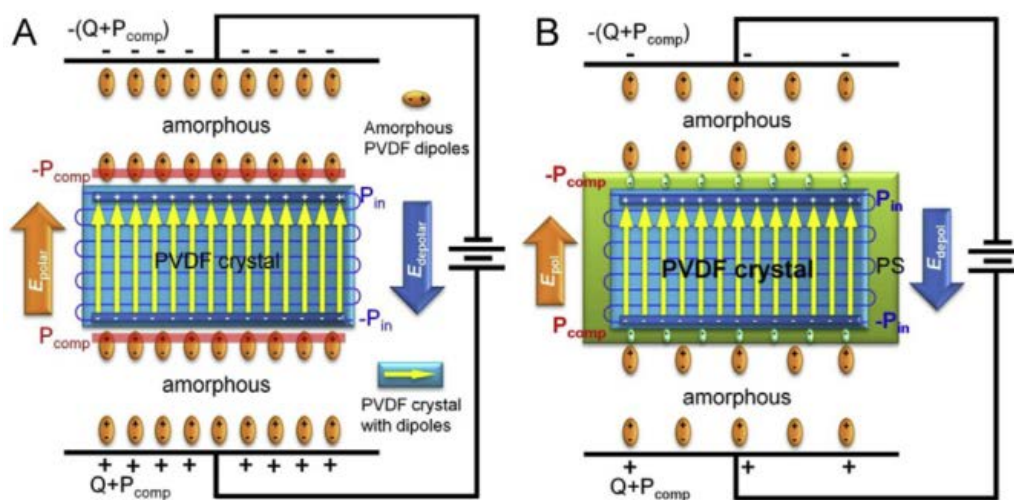


Figure 19 : Représentations schématiques : A) d'un cristal polarisé de P(VDF) entre deux couches amorphes ; B) d'un cristal polarisé de P(VDF) nano-confiné par de fines couches de poly(styrène) (PS) [20].

La cristallinité ainsi que les propriétés ferroélectriques de ces matériaux polymère peuvent être également modifiés par introduction de régions polaires à l'échelle nanométrique dans une matrice polaire, en réalisant des mélanges de copolymère P(VDF-TrFE) ferroélectrique conventionnel et de terpolymère P(VDF-TrFE-CFE) ferroélectrique relaxeur [41, 45].

En effet, en introduisant une faible proportion de copolymère (entre 7 à 15% massique) dans la matrice terpolymère, un couplage entre le terpolymère et des nano-phases de copolymère permet de rendre ce matériau « composite » ferroélectrique relaxeur. La présence de cette interface entre les deux constituants du mélange s'accompagne d'une augmentation de la cristallinité (sans présence de co-cristallisation, mais avec le soupçon d'interactions intermoléculaires entre le copolymère et le terpolymère), d'une amélioration de la polarisation et d'une augmentation de plus de 30% de l'effet électrocalorique par rapport au terpolymère seul, en utilisant une méthode de mesure indirecte [41, 45, 46].

L'introduction d'une plus grande proportion de copolymère rend moins distinguable les phases des deux constituants du mélange qui tendent à conserver leurs propres structures, ce qui génère des propriétés ferroélectriques intermédiaires entre celles du copolymère seul et celles du terpolymère seul [41]. L'introduction du copolymère dans des proportions comprises entre 20 et 50% massique a pour conséquence une coexistence des états ferroélectriques et relaxeurs [45].

En raison du lien étroit entre cristallinité et propriétés ferroélectriques, l'influence directe de la cristallinité sur l'effet électrocalorique a été étudiée pour plusieurs mélanges de polymères fluorés [17, 35, 47].

Dans un premier temps, ce paramètre a été étudié dans des films minces de terpolymère P(VDF-TrFE-CFE) dans une gamme de température supérieure à la température ordre-désordre en diminuant le taux de cristallinité des films minces par traitement thermique ($T > T_{\text{fusion}}$) suivis d'une trempe dans l'eau froide de 15% [35]. Cette étude, utilisant une méthode de simulation pour la détection de ce phénomène (méthode indirecte), met en évidence la dépendance de l'effet électrocalorique selon le taux de cristallinité, indiquant une contribution majoritaire de la phase cristalline dans ce phénomène sur une gamme de température associée l'état désordonné du matériau (domaine paraélectrique).

Dans un second temps, des mélanges miscibles équimolaires de copolymère P(VDF-TrFE) et de PMMA (poly(méthacrylate)) ayant différentes cristallinités ont été étudiés sous forme de films minces ($\approx 30 \mu\text{m}$), réalisés par presse à haute température (200°C) [47]. La présence de ce polymère amorphe permet d'obtenir une structure constituée de nanocristallites de copolymère enrobées dans une phase amorphe mixte constituée des deux constituants, conservant les propriétés ferroélectriques du copolymère, avec une cristallinité comprise entre 20 et 68% selon la composition du mélange. Ainsi, la mesure par méthode indirecte de l'effet électrocalorique, sur une gamme de température supérieure à la température de transition, indique une dépendance du phénomène selon la cristallinité.

Enfin, l'incorporation de copolymère P(VDF-CTFE) (0,2 à 10% massique) dans une matrice de terpolymère P(VDF-TrFE-CFE) n'affecte pas la cristallinité du terpolymère (espacement entre les chaînes de la phase cristalline et température de fusion des cristallites) [17].

Cependant, l'effet électrocalorique est aussi dépendant des conditions de réalisation des films de terpolymère relaxeur. Ainsi, l'utilisation d'un étirement uni-axial a pour conséquence une orientation préférentielle des chaînes polymère, ce qui modifie le nombre de dipôles stimulables en augmentant la cristallinité [17, 48] et diminue la gamme de température de l'effet électrocalorique [36].

De plus, il a été montré que la fréquence utilisée lors de l'application du champ électrique avait une influence sur l'effet électrocalorique.

En effet, la variation de température est indépendante de la fréquence utilisée sur une gamme comprise entre 0,03 et 0,3 Hz [38]. Mais une dépendance a été observée sur une gamme de fréquence comprise entre 0,1 et 2 Hz, associée à une diminution de l'effet électrocalorique lors de l'augmentation de la fréquence [14]. Cette dépendance provient du fait que l'effet électrocalorique est lié à la polarisation, polarisation macroscopique qui est exacerbée par la polarisation Maxwell/Wagner/Sillars (pour des températures au-delà de la température de transition vitreuse). A basses fréquences, la polarisation entre les phases amorphe et cristalline est augmentée en raison des effets de charges dans l'interphase amorphe/cristal et le champ électrique est renforcé, ce qui diminue l'ordre à grande échelle et donc l'effet électrocalorique [14].

En outre, la présence de charges inorganiques dans des composites à matrice polymère à base de P(VDF) a une influence sur les propriétés électriques de ces composites [25, 49, 50].

Ainsi, la présence de charges ferroélectriques relaxeurs de PLZT dans des composites à matrice ferroélectrique conventionnelle de P(VDF-TrFE) met en évidence le fait que la proportion de PLZT permet de modifier les propriétés diélectriques (augmentation des constantes diélectriques par exemple) et la transition de phase, qui est liée aux régions cristallines dans les composites, mais ne permet pas de modifier entièrement la nature ferroélectrique conventionnelle du composite [25].

L'étude de composites à matrice ferroélectrique relaxeur de P(VDF-TrFE-CFE) et à nano-charges de ZrO_2 met en évidence qu'une faible proportion volumique (1,6%) de nanoparticules enrobées augmente la cristallinité de la matrice polymère, mais aussi la polarisation de 45% en raison de la contribution de l'interphase et permet d'atteindre un champ électrique plus important car la présence des régions nanopolaires diminue la barrière d'énergie de la transition du polymère [49].

L'étude de composites à matrice ferroélectrique conventionnelle de P(VDF-TrFE) et à charges de PZT, dont la fraction volumique est comprise entre 0,3 et 1%, dans des états de polarisation différents met en évidence l'influence des phases polymère et céramique polarisées sur les propriétés piézoélectriques et pyroélectriques [50]. En effet, la polarisation des phases céramique et polymère selon la même direction permet aux propriétés pyroélectriques des deux constituants de renforcer les propriétés piézoélectriques, qui sont partiellement annulées car elles sont de sens opposées dans le polymère et la céramique, et une polarisation dans des directions opposées permet aux propriétés piézoélectriques de renforcer les propriétés pyroélectriques qui sont partiellement annulées.

Ces matériaux polymère ne sont pas ceux que nous avons choisi d'étudier. En effet, l'utilisation du copolymère P(VDF-TrFE) ne permet pas d'obtenir un effet électrocalorique important à proximité de la température ambiante car ce polymère ferroélectrique possède une température de transition comprise entre 70 et 115°C selon la constitution du copolymère [15, 19, 51], ce qui n'est pas adapté pour un système de refroidissement fonctionnant à température ambiante.

Ainsi, nous avons choisi d'étudier ce phénomène dans le terpolymère P(VDF-TrFE-CTFE), polymère semi-cristallin ferroélectrique relaxeur, dont la troisième unité CTFE (chlorotrifluoroéthylène) présente un encombrement stérique plus important que l'unité CFE (chlorofluoroéthylène) [20]. Cependant, ce terpolymère n'a pas été étudié d'un point de vue de ses propriétés électrocaloriques et aucune donnée relative n'a été rapportée dans la littérature.

II.3.2. Matériaux magnétocaloriques

L'effet magnétocalorique est un phénomène similaire à l'effet électrocalorique. La différence entre ces deux effets réside dans le fait que l'effet magnétocalorique se produit sous l'application d'un champ magnétique.

L'effet magnétocalorique se traduit par une variation de la température sous l'action d'un champ magnétique, due à une orientation des moments magnétiques selon la direction de ce champ et donc conduit à une variation de l'entropie magnétique. Cette aimantation/désaimantation, adiabatique et réversible, s'inscrit dans un cycle de refroidissement dépendant de la variation de ce champ magnétique.

Les équations thermodynamiques qui régissent l'effet magnétocalorique sont analogues à celles obtenues dans la partie II.2. de ce chapitre (équations 22 et 23):

$$\Delta S_{isotherme} = \int_{H_1}^{H_2} \mu_0 \cdot \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{p,H} dH \quad (22)$$

$$\Delta T_{ad} = - \int_{H_1}^{H_2} \mu_0 \cdot \frac{T}{c_{p,H}} \cdot \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{p,H} dH \quad (23)$$

Il existe, dans certains matériaux, un effet magnétocalorique, dit inverse : avec un refroidissement lors de l'aimantation et un échauffement au cours de la désaimantation [52, 53].

II.3.2.1. Natures des matériaux magnétocaloriques

L'effet magnétocalorique est un phénomène physique propre aux matériaux ferromagnétiques. Le ferromagnétisme est analogue à la ferroélectricité, mais sous champ magnétique, avec l'existence de phases ferromagnétiques, paramagnétiques et antiferromagnétiques dépendantes de la température [1].

De manière similaire, l'effet magnétocalorique est maximal autour de la température de Curie, température qui correspond au passage de la phase ferromagnétique à la phase paramagnétique [5, 6, 54]. La température de Curie correspond également au point où les matériaux ferromagnétiques perdent leur magnétisme permanent et deviennent paramagnétiques [5].

II.3.2.2. Matériaux magnétocaloriques

L'effet magnétocalorique a été découvert en 1881 par Warbug dans le fer [52, 53]. Suite à cette découverte, de nombreux systèmes de refroidissement furent créés (moteur magnéto-thermique par Edison et un autre par Tesla).

La mise en évidence de la variation de température en fonction de la variation d'aimantation fut faite en 1905, dans un matériau paramagnétique [52]. Et en 1918, il fut mis en évidence dans le nickel autour de sa température de Curie par Weiss et Picard [52].

A partir de là, de nombreuses recherches furent faites afin de développer un système de refroidissement permettant d'atteindre de très basses températures en utilisant divers matériaux : du sel de gadolinium $Gd_2(SO_4)_3$ [55], du fluorure de cérium CeF_3 , de l'éthyl-sulfate de dysprosium $Dy(C_2H_5SO_4)_3$, de l'éthyl-sulfate de cérium $Ce(C_2H_5SO_4)_3$, du sulfate d'ammonium et manganèse $MnSO_4(NH_4)_2SO_4$ [56], de l'alun de chrome $KCr(SO_4)_2$ [57] et de l'alun de fer $NH_4Fe(SO_4)_2$ [52].

A partir des années 1930, l'effet magnétocalorique fut développé pour un refroidissement à température cryogénique poussé ($< 1K$) et pour la liquéfaction de gaz [6].

Le premier système de refroidissement magnétocalorique à température ambiante fut présenté en 1976 par Brown, mettant ainsi en évidence le potentiel réel du refroidissement magnétique [1, 6, 58]. Il fonctionnait avec du gadolinium, dont la température de Curie est de $21^\circ C$ [1]. Ce système permettait d'obtenir une variation de température de 47K sous un champ magnétique de 7T. Il fut optimisé pour atteindre une variation de 80K en 1978 [52, 59].

A partir de là, de nombreuses recherches se sont portées sur le refroidissement à température ambiante, développant des systèmes utilisant le matériau comme un régénérateur et à la fois un fluide, comme les AMR (Active Magnetic Regenerator) [6, 60, 61].

En 1997, Pecharsky découvrit l'effet magnétocalorique « géant » dans un alliage de gadolinium-germanium-silicium $Gd_5(Si_2Ge_2)$, avec un effet magnétocalorique 50% plus important que pour le gadolinium pur [1, 5, 62]. Dès ce moment, la recherche de système de refroidissement magnétique à température ambiante a connu un fort essor, notamment en étudiant des matériaux comme la famille des alliages de $MnAs_{1-x}Sb_x$ et de $MnFeP_xAs_{1-x}$ [63], des alliages de $La(Fe_{1-x}Si_x)_{13}H_y$ [64], des alliages à mémoire de forme NiMnGa, et des composés intermétalliques $Gd_5(SiGe)_4$ [1, 5].

La gamme de matériaux magnétocaloriques est large. On peut les classer en deux catégories : les matériaux du premier ordre, présentant une aimantation qui évolue

brutalement avec la température, conduisant à une variation d'entropie importante mais sur une faible plage de température ; et les matériaux du second ordre, présentant une aimantation dont l'évolution avec la température est plus douce, conduisant à des variations d'entropie plus faibles mais sur une plus large plage de température

Les principaux matériaux magnétocaloriques pour le refroidissement à température ambiante peuvent être classés en six grandes familles :

- 1) Les métaux 3d et leurs alliages (Fe, Ni, Co, MnAs,...) [65-67]
- 2) Les oxydes (MnFeCrO, GdFeO,...) [54, 68, 69]
- 3) Les composés intermétalliques (DyAl, GdRh,...) [64, 67]
- 4) Les composés de terres rares-métalloïdes (GdSb, PrCoSi,...) [70]
- 5) Les terres rares et leurs alliages (Gd, Dy,...) [54, 55, 58, 67]
- 6) Les composés amorphes (GdFe, GdNi,...) [71]

Pour être utilisés dans un système de refroidissement à température ambiante, ces matériaux doivent avoir une température de Curie proche de l'ambiante, posséder une grande variation d'entropie et de températures sous des champs magnétiques acceptables [1], avoir de faibles hystérésis magnétiques et une bonne conductivité thermique, sans que le prix du matériau soit excessif.

S'il est important de posséder ces propriétés physiques, il est important que le matériau soit aisé à mettre en œuvre, chose plus ou moins difficile selon la nature de celui-ci. C'est pourquoi l'utilisation de composites à matrice polymère et à charges magnétocaloriques est intéressante. La matrice polymère permet d'apporter une facilité de mise en œuvre, mais également d'obtenir un matériau peu fragile mécaniquement en y dispersant des particules magnétocaloriques.

L'équipe de Aleksandrov [72] s'est intéressée à l'optimisation de la dispersion de particules de gadolinium et de SiO₂ dans une matrice de poly(styrène) dans le but d'obtenir une dispersion homogène.

Une étude sur des matériaux composites magnétocaloriques à base de La(Fe_{1-x}Si_x)₁₃ avec un peu d'époxy a également été réalisée récemment par Skokov [73]. Les plaques de composites de 0,6 mm d'épaisseur sont obtenues par compactage avec 5% massique de résine époxy sous pression optimisée de 0,1 GPa, puis empilées et assemblées par collage pour former un échangeur de chaleur poreux, comme l'illustre la Figure 20.

Il a été montré que l'effet magnétocalorique du composite est dépendant de la taille des particules utilisées ainsi que de la pression de compactage exercée. En effet, le dépassement de la pression de compactage optimale induit une diminution de l'effet magnétocalorique comme l'illustre la Figure 21-a) en raison de la fissuration et du broyage des grains initiaux de 50 à 100 μm en fragments de 1 à 10 μm.

De plus, la variation de température associée à l'effet magnétocalorique du matériau composite est augmentée de plus de 10% comme le montre la Figure 21-b), mettant en avant l'attrait de ces matériaux composites dans l'étude de l'effet magnétocalorique.

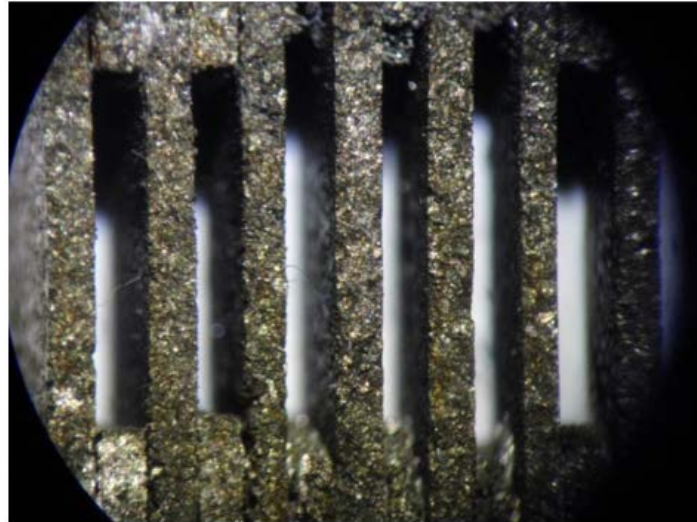


Figure 20 : Photographie de l'échangeur poreux fait d'un assemblage de plaques de composites par collage avec une résine époxy conductrice thermiquement [73].

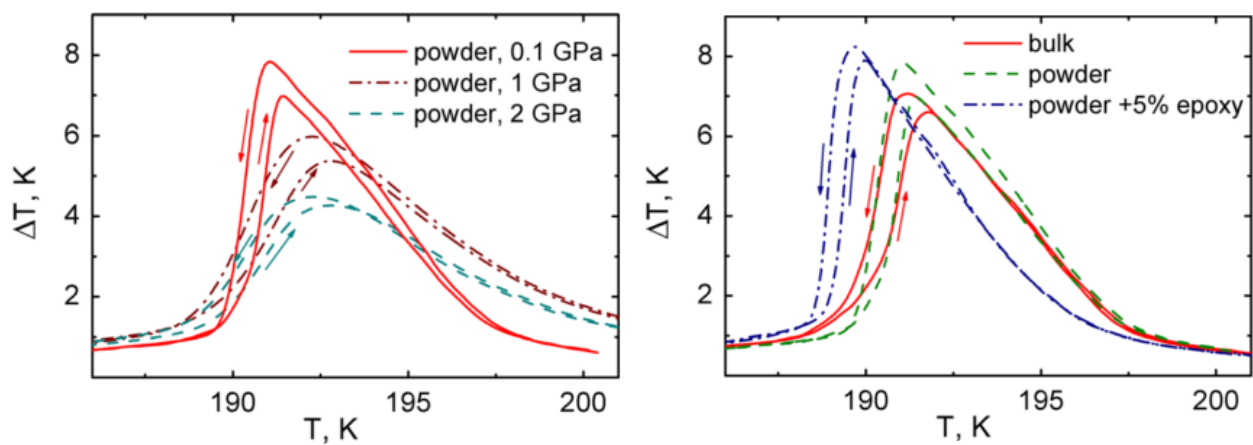


Figure 21 : Courbes d'évolution de la variation adiabatique de la température selon la température sous un champ magnétique allant de 0 à 1,9T : a) pour des pressions de compression allant de 0,1 à 2 GPa pour des poudres de $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})$; b) pour des échantillons de $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})$ ayant des mises en forme différentes (massique, poudre et composite) avec une pression de compactage de 0,1 GPa [73].

III. Conclusion

Les matériaux électrocaloriques et magnéto-caloriques présentent un fort intérêt, tant économique, qu'environnemental, dans l'optique d'une substitution du système actuel, permettant ainsi de s'affranchir de l'utilisation des fluides frigorigènes, sources de gaz à effet de serre, des vibrations et du bruit venant de l'utilisation d'un compresseur mécanique.

Ce chapitre a posé les bases des effets électrocalorique et magnéto-calorique, en détaillant leur principe, mais aussi leur modélisation thermodynamique. La position stratégique des matériaux organiques parmi tous les matériaux ECE existants a également été exposée, ainsi que l'intérêt de réaliser des composites magnéto-caloriques en vue d'une possible optimisation des systèmes de refroidissement magnéto-calorique existants.

Chapitre 2

Caractérisations physico-chimiques, microstructurales et propriétés physiques de films minces de terpolymère à base de VDF et de composites magnéto-caloriques

Sommaire

| | |
|--|----|
| I. Introduction | 43 |
| II. Matériaux étudiés | 43 |
| II.1. Matériau électrocalorique..... | 44 |
| II.1.1. Structures cristallines du terpolymère..... | 44 |
| II.1.2. Voies de polymérisation du terpolymère..... | 47 |
| II.1.3. Mise en forme de films minces autosupportants..... | 49 |
| II.2. Matériaux composites magnétocaloriques..... | 50 |
| II.2.1. Charges magnétocaloriques..... | 50 |
| II.2.2. Matrice polymère..... | 53 |
| II.2.3. Mise en forme des microcomposites..... | 54 |
| III. Méthodes de caractérisation | 55 |
| III.1. Analyses physico-chimiques..... | 55 |
| III.1.1. Architecture macromoléculaire..... | 55 |
| III.1.2. Propriétés thermiques..... | 57 |
| III.2. Analyses morphologiques..... | 59 |
| III.2.1. Densité..... | 60 |
| III.2.2. Analyses par microscopies..... | 60 |
| III.2.3. Microstructure cristalline..... | 61 |
| III.2.4. Spectroscopie infrarouge..... | 62 |
| III.3. Comportements physiques..... | 62 |
| III.3.1. Spectroscopie diélectrique dynamique (DDS)..... | 62 |
| III.3.2. Spectroscopie mécanique dynamique (DMS)..... | 64 |
| IV. Résultats et discussion | 66 |
| IV.1. Caractérisations du matériau polymère électrocalorique..... | 66 |
| IV.1.1. Analyses physico-chimiques..... | 65 |
| IV.1.2. Analyses des morphologies..... | 70 |
| IV.1.3. Comportements physiques..... | 76 |
| IV.1.4. En résumé..... | 80 |
| IV.2. Caractérisations des matériaux composites magnétocaloriques..... | 81 |
| IV.2.1. Analyses physico-chimiques et comportements physiques..... | 82 |
| IV.2.2. Analyses morphologiques..... | 84 |
| IV.2.3. En résumé..... | 90 |
| V. Conclusion | 90 |

I. Introduction

L'objectif global de cette partie du travail est la compréhension de l'effet électrocalorique et l'identification des paramètres physico-chimiques qui le gouvernent dans des films minces d'un terpolymère à base de P(VDF) et d'étudier l'effet magnétocalorique dans des microcomposites.

Pour cela, nous avons choisi de réaliser une étude physico-chimique préalable de ce polymère afin d'établir plus clairement par la suite les corrélations entre l'architecture et la morphologie du matériau avec l'effet électrocalorique qu'il présente.

De manière analogue, les composites magnétocaloriques ont été étudiés quant à leur morphologie et leur comportement thermique afin de mieux mettre en évidence les effets de la dispersion des micro-charges magnétocaloriques dans une matrice polymère sur l'effet magnétocalorique.

Ce chapitre porte donc sur les différents matériaux sélectionnés mais aussi sur les caractérisations physico-chimiques conventionnelles de ces matériaux sous forme de films minces électrocaloriques et de composites massifs magnétocaloriques.

II. Matériaux étudiés

Pour une application à un système de refroidissement à température ambiante, le matériau polymère électrocalorique doit être un ferroélectrique relaxeur afin d'obtenir un effet électrocalorique maximum à proximité de la température associée à la transition ordre-désordre sur une large gamme de température.

Ainsi le choix du matériau pour cette étude s'est porté sur un terpolymère à base de P(VDF), le poly(fluorure de vinylidène-ter-trifluoroéthylène-ter-chlorotrifluoroéthylène) P(VDF-TrFE-CTFE), dont la température de transition ordre-désordre est décrite comme étant de l'ordre de 20 à 30°C selon la composition du polymère [22].

En ce qui concerne l'effet magnétocalorique, les matériaux choisis devaient répondre à plusieurs exigences : un matériau magnétocalorique ayant une température de transition de Curie proche de la température ambiante, stable en présence d'oxygène, facilement dispersable dans une matrice polymère inerte face au phénomène magnétocalorique, mais aussi inerte chimiquement.

Le choix de ces matériaux s'est porté sur le polypropylène, thermoplastique bien connu et répondant aux critères de sélection ; et sur l'intermétallique magnétocalorique $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}\text{H}_y$ dont la température de Curie est de 19°C.

II.1. Matériau électrocalorique

Ce polymère est constitué aléatoirement de trois entités monomère : le fluorure de vinylidène (VDF), le trifluoroéthylène (TrFE) et le chlorotrifluoroéthylène (CTFE) dont la structure est représentée sur la Figure 22, dans les proportions molaires approximatives suivantes : 60 % de l'unité VDF, 30 % de TrFE et 10 % de CTFE.

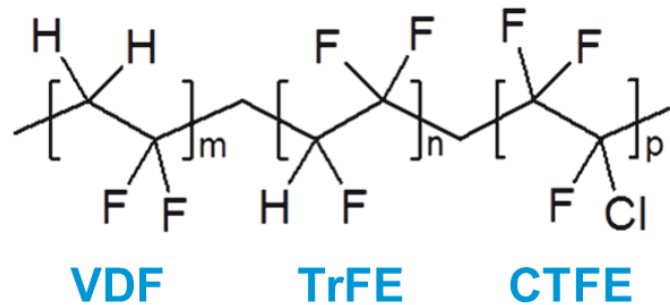


Figure 22 : Représentation de la structure du terpolymère P(VDF-TrFE-CTFE).

L'effet électrocalorique est dépendant des conformations des phases cristallines contenues dans les régions nanopolaires mais aussi des interactions entre la phase cristalline et la phase amorphe (effet de nano-confinement) dans les polymères ferroélectriques relaxeurs [20], comme développé dans le Chapitre 1.

Ainsi, l'ajout dans les chaînes de copolymère P(VDF-TrFE) d'unités monomère CTFE, contenant un atome de chlore plus gros stériquement, modifie les conformations cristallines du VDF et du TrFE en régions nanopolaires [20, 74, 75], le rendant ferroélectrique relaxeur [22, 75], et diminue la température de transition ordre-désordre, la faisant passer d'environ 70°C pour le copolymère P(VDF-TrFE) à 20°C [22, 76] et induit une haute valeur de la constante diélectrique à température ambiante [11, 13, 17].

L'introduction de ce troisième monomère diminue le taux de cristallinité, la taille des lamelles cristallites et crée des défauts structuraux qui augmente la distance entre les chaînes, comme illustré sur la Figure 18 (Chapitre 1) [20], conduisant à une structure cristalline moins ordonnée avec des morphologies plus hétérogènes en termes de cristallinité [43, 44, 77].

II.1.1. Structures cristallines du terpolymère

Ce terpolymère est donc constitué de deux parties : une partie cristalline et une partie amorphe. La partie cristalline correspond à une organisation locale des chaînes polymère. Cette cristallinité est due à la présence majoritaire d'unité VDF, l'homopolymère P(VDF) ayant une cristallinité bien caractérisée [20, 41, 42] mais aussi de l'unité TrFE.

- Phases cristallines associées à l'unité VDF

Cette partie cristalline présente une microstructure complexe qui est associée à différentes conformations spatiales des chaînes polymère. Ces conformations peuvent être catégorisées selon cinq phases (α , β , γ , δ et ϵ), mais seulement les trois phases α , β et γ ont des propriétés électriques intéressantes [74, 78-82]. Ces trois phases cristallines sont associées à des conformations des chaînes polymères différentes, comme le représente la Figure 23. Elles sont différenciables par spectrométrie IR [74, 78-80, 83-85] et par diffraction des rayons X [74, 86, 87].

La phase α correspond à la phase désordonnée (paraélectrique) et est la phase la plus fréquemment obtenue [88] et est désignée également comme conformation trans-gauche (TGTG') [42, 82, 89]. La phase β correspondant à la phase ordonnée (ferroélectrique) possède une forte activité ferroélectrique [78, 81, 82, 87, 90], elle est désigné par la conformation all-trans [41, 89]. La phase γ est une combinaison intermédiaire entre les phases α et β [79, 82] qui est souvent différenciable de la phase β par diffraction des rayons X [74].

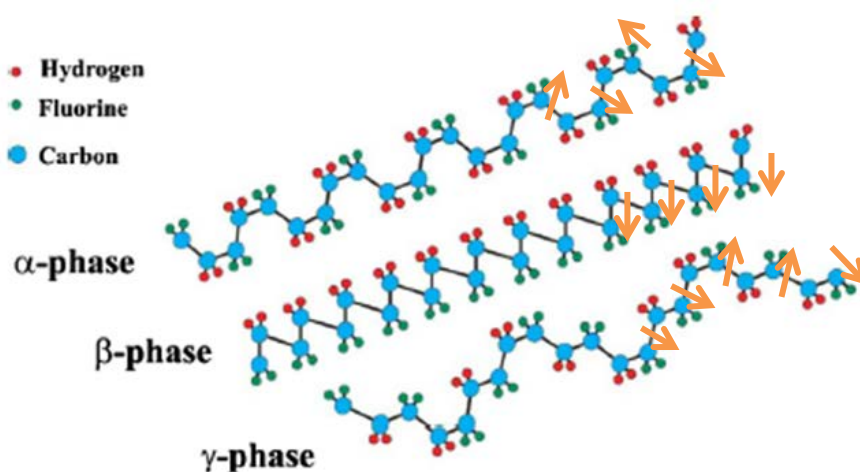


Figure 23 : Différentes conformations cristallines du P(VDF) et des dipôles présents (flèches orange) [74].

La présence d'unité TrFE dans la chaîne carbonée VDF permettrait d'obtenir la configuration cristalline préférentielle de la phase β [75, 91].

De manière similaire, l'introduction d'une unité monomère supplémentaire plus encombrée stériquement (CTFE ou CFE) le long de la chaîne carbonée rompt les symétries des séquences cristallines de l'unité VDF diminuant la cristallinité du polymère en réduisant la taille des cristallites, ainsi que les températures de fusion et de transition ordre-désordre [75, 79].

La présence d'unité CTFE dans la chaîne polymère a pour effet de modifier la conformation cristalline et d'obtenir de manière préférentielle les phases β et/ou γ [75]. L'application d'un fort champ électrique (>200 MV/m) dans des films minces de terpolymère a montré une modification de la phase cristalline initiale β en phase γ [75].

- Moments dipolaires des liaisons polarisées associés à l'unité VDF

Les dipôles qui sont à l'origine de ces propriétés ferroélectriques sont des liaisons iono-covalentes, présentes dans les groupements le long de la chaîne carbonée, entre des atomes de carbone et de fluor C-F et dans le cas de ce terpolymère également aux liaisons entre le carbone et le chlore C-Cl. Ces dipôles schématisés par des flèches orange sur la Figure 23 montrent une organisation antiparallèle non-polaire dans le cas d'une conformation cristalline α , une organisation parfaitement parallèle polaire pour la phase β et une organisation intermédiaire polaire pour la phase γ [74, 79, 90]. Les phases β et γ sont ainsi plus polaires que la phase α [74].

Les moments dipolaires associés à ces liaisons sont de 1,4 Debye pour la liaison C-F et de 1,5 Debye pour la liaison C-Cl. Des études de modélisation moléculaire ont été réalisées sur les différentes conformations cristallines pour un oligomère de P(VDF) contenant 20 unités de répétition, mettant en évidence un fort moment dipolaire des liaisons C-F lié à l'électronégativité de l'atome de fluor : de 16,68 D (5.10^{-30} C.m) pour la phase α à 26,69 D (8.10^{-30} C.m) pour la phase β [74, 90, 92]. Le moment dipolaire global est perpendiculaire au squelette carboné du polymère et est donc dépendant de la conformation cristalline [74, 90].

- Modifications structurelles associées à la transition de phases ordonnée-désordonnée

La transition de phase présente dans ces matériaux polymères ferroélectriques est associée aux mouvements des dipôles [22, 48], or ces dipôles sont des liaisons iono-covalentes dans la chaîne carbonée. Ainsi, cette transition est associée à un mouvement local des chaînes polymère lié au passage de la conformation β à la conformation α [93] ou γ [21]. Cette modification de conformation liée aux interactions de Van Der Waals inter-chaînes [86] et l'application d'un champ électrique peut induire une modification de conformation des chaînes par orientation des dipôles selon la direction du champ appliqué [20, 79].

- Influence des conditions de réalisation et de traitement des films minces

La ferroélectricité est donc dépendante de la structure (nature) et de la fraction de la phase cristalline, mais également des interactions potentielles de la surface des substrats avec les couches minces, de la nature et la concentration du solvant utilisé pour la mise en œuvre des films ou couches minces (puisque la nature du sorbant et son séchage conduiront à des microstructures cristallines différentes) [82, 86, 87]. On suppose en effet que la morphologie et la microstructure des films influencent fortement les propriétés électro-caloriques.

Différentes études ont été réalisées afin de déterminer des traitements permettant l'obtention préférentielle de phase cristalline de l'unité VDF [74, 87, 90].

Ainsi le broyage mécanique, l'étirage ou encore la trempe de films de P(VDF) permettent d'obtenir préférentiellement la phase β [74, 79, 87, 88], alors que l'application d'une contrainte mécanique modérée ou une très haute température de recuit permet l'obtention de phase γ [79].

Le passage de la phase α à la phase β peut se faire par étirage mécanique sous champ électrique [74, 81, 88].

II.1.2. Voies de polymérisation du terpolymère

Il existe deux voies de polymérisation différentes pour obtenir le terpolymère P(VDF-TrFE-CTFE), conduisant à des microstructures à l'échelle moléculaire différenciables par analyse RMN [94]. De plus, la proportion de chaque unité monomère dans le terpolymère est identifiable par RMN du proton ^1H et du fluor ^{19}F et l'indice de polydispersité, la masse molaire en poids et en nombre par chromatographie d'exclusion stérique [22, 76, 94, 95].

Les deux terpolymères P(VDF-TrFE-CTFE) dont nous disposons dans le cadre de cette thèse (terpolymère 1 et 2) sont fournis par l'entreprise PiezoTech, filiale d'Arkema. Ils sont synthétisés par polymérisation radicalaire en suspension [96, 97], avec une composition approximative en pourcentage molaire de 60/30/10%.

Les terpolymères 1 et 2 ont pour différence une répartition molaire de moins de 1% entre les trois unités monomère.

- Modification chimique du copolymère

La première voie permet d'obtenir le terpolymère par une étape de déchloration partielle du copolymère P(VDF-CTFE), comme le présente la Figure 24. Le copolymère P(VDF-CTFE) est d'abord obtenu par une étape de polyaddition radicalaire classique à partir des monomères de fluorure de vinylidène et de chlorofluoroéthylène, en utilisant un peroxyde, le peroxyde de benzoyle (BPO) comme amorceur radicalaire. Puis dans une seconde étape l'AIBN (azo-bis-isobutyronitrile) et le tri(n-butyl)étain hydride sont utilisés pour effectuer une déchloration contrôlée [76, 79, 95]. Cette synthèse permet d'obtenir des terpolymères possédant une masse molaire assez élevée [76].

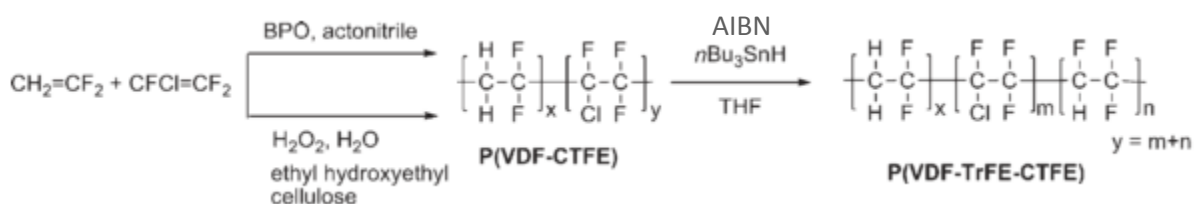


Figure 24 : Schéma de la synthèse du terpolymère par déchloration [76].

• Polyaddition radicalaire classique

La seconde voie est une synthèse directe par polyaddition radicalaire classique à partir des trois unités monomère sous pression et température définies [22, 75, 79, 96, 97]. Le terpolymère est obtenu par un procédé de polymérisation en suspension utilisant un amorceur organo-borane activé par l’oxygène à température ambiante, comme l’illustre la Figure 25 qui détaille le mécanisme soupçonné de cette polymérisation.

L’alkyl-borane (I) en présence de dioxygène subit une auto-oxydation de son groupement alkyle produisant ainsi un peroxyde de borane d’éthyle (II). Ce peroxyde permet une polymérisation radicalaire relativement plus stable à température ambiante que le peroxyde de benzoyle [22].

Le peroxyde de borane d’éthyle (II) amorce la polymérisation radicalaire par une scission homolytique de la liaison peroxyde O-O, ce qui permet de créer un radical alcoyle (C-O*) et un radical borinate (B-O*). Ces deux radicaux vont réagir avec les monomères fluorés (III) [22].

En effet, le radical alcoyle amorce la polymérisation en agissant sur le monomère et le radical borinate joue un rôle d’élément stabilisateur. Celui-ci forme une liaison faible B-F avec la fin de la chaîne en croissance, ce qui assure la stabilité du site radicalaire actif, en raison de sa densité électronique plus importante. Ce mécanisme facilite l’insertion de toutes les unités monomère permettant d’obtenir un terpolymère (IV) à enchaînement statistique [22].

Ce processus permet d’obtenir des polymères ayant une masse molaire élevée ($\approx 400\,000\text{ g.mol}^{-1}$) contenant peu d’impuretés [22, 75, 96, 97].

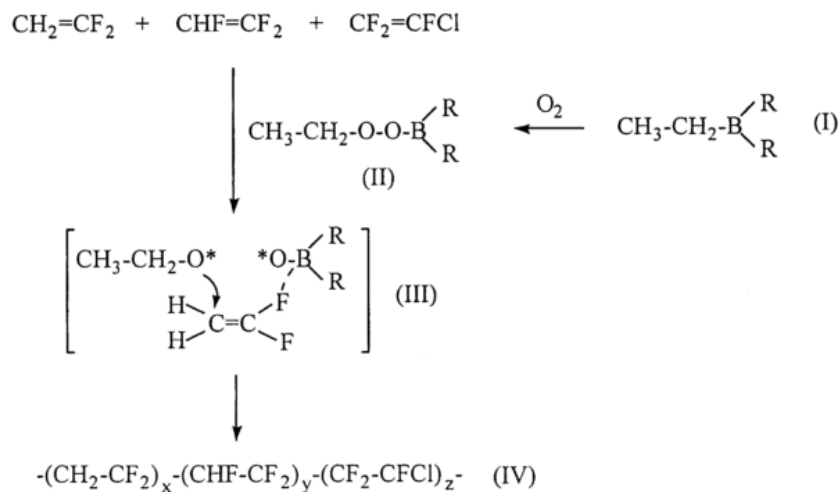


Figure 25 : Schéma de la synthèse du terpolymère par polymérisation directe [22].

II.1.3. Mise en forme de films minces autosupportés

Le choix d'élaborer des films minces autosupportés ayant une épaisseur comprise entre une dizaine et une vingtaine de micromètres a été pris pour s'affranchir de l'influence d'un substrat afin d'obtenir directement les échanges thermiques entre le matériau actif et son environnement, même si la mise en œuvre réalisée sur substrat peut induire une morphologie différente près de la surface de ce dernier.

Les films minces de terpolymère ont été obtenus en utilisant une voie solvant, le grade de terpolymère fourni n'étant pas extrudable. La méthode choisie a été l'utilisation d'une racle à enduction (appelée Doctor Blade, dont le principe est illustré par la Figure 26), suivie d'une évaporation du solvant.

Cette mise en œuvre a été appliquée pour réaliser la totalité des échantillons d'essais utilisés dans cette thèse et seuls des traitements thermiques différents ont été utilisés après cette mise en œuvre sur quelques échantillons pour des mesures électrocaloriques, détaillées dans le Chapitre 4.

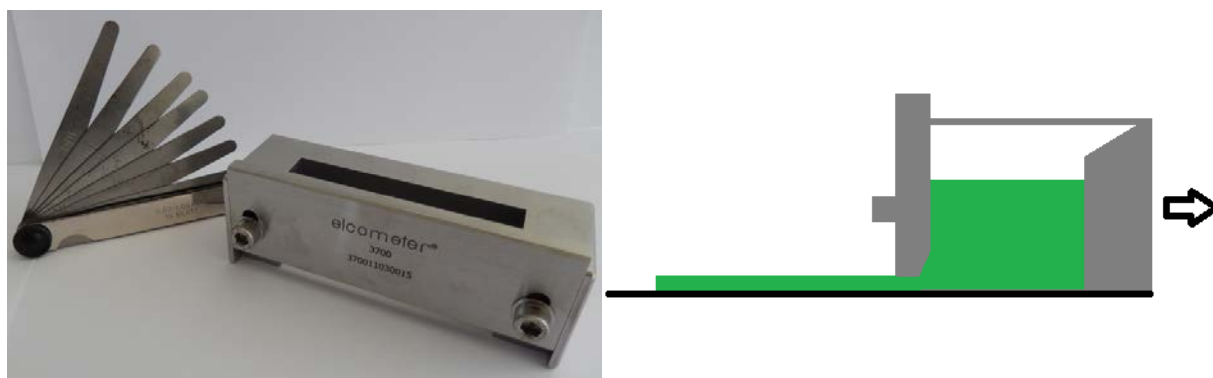


Figure 26 : Doctor Blade utilisé pour la réalisation de films minces par voie solvant.

Le protocole de mise en forme des films minces de terpolymère a été défini de la manière suivante :

La poudre de terpolymère est dissoute dans une solution de éthyl-méthyl-cétone (ou MEK) avec 15% en masse de terpolymère. Cette solution de polymère est laissée sous agitation mécanique pendant 3h à 60°C dans un flacon fermé afin d'éviter l'évaporation du solvant.

Après la dissolution totale de la poudre de polymère dans le solvant, la solution de polymère est versée directement à l'intérieur du réservoir du Doctor Blade, puis est déposée à la surface de substrats en verre et/ou en Pyrex® préalablement nettoyés avec de l'acétone et avec le solvant de solubilisation (MEK).

Les solutions ainsi déposées sur les substrats sont séchées dans une étuve à 80°C pendant 4h. Les films minces aussi obtenus sont retirés du substrat, puis subissent un recuit de 2h à 95°C afin d'éliminer les éventuelles traces résiduelles de solvant.

Les films minces ainsi obtenus ont une épaisseur comprise entre 15 et 20 μm et présentent un aspect lisse et transparent sans étape supplémentaire.

II.2. Matériaux composites magnéto-caloriques

Les systèmes de refroidissement magnéto-caloriques actuellement en cours de développement se voient en partie limités par la forme des matériaux. Dans l'optique d'optimiser ces systèmes, il devient intéressant d'avoir la possibilité d'obtenir des matériaux selon la forme désirée. Pour cela, les composites à charges magnéto-caloriques et à matrice polymère présentent un intérêt majeur puisque les procédés conventionnels de mise en œuvre des polymères (injection, compression, etc...) pourront être utilisés.

II.2.1. Charges magnéto-caloriques

Les particules choisies pour la réalisation de composites magnéto-caloriques sont des particules de $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}\text{H}_y$, fournies par le laboratoire du G2Elab de l'INP de Grenoble, dont la composition est confidentielle. La masse volumique de ces particules est approximativement de $7 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ [112].

Ces particules ont été choisies pour leur fort effet magnéto-calorique à leur température de Curie proche de la température ambiante (19°C pour la composition fournie).

De plus, l'élaboration des particules de $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}\text{H}_y$ conduit directement à un produit fini sous forme de poudre, sans ajout d'étape supplémentaire de broyage, car durant le processus d'hydrogénation il se produit une dégradation de l'alliage qui prend la forme de particules [73].

Il existe deux voies de synthèse possibles de ces particules. La première consiste à un traitement par fusion à l'arc, suivi d'un traitement thermique plus ou moins long (3, 5, 7, 10 ou 30 jours) à différentes températures (1 273 K et/ou 1 373 K). La seconde voie est une synthèse par broyage mécanique à haute énergie, en utilisant un précurseur (LaSi) obtenu par fusion à l'arc. La nature de la voie de synthèse n'influe pas sur le comportement magnéto-calorique [98].

Ces alliages possèdent une structure cristallographique de type NaZn_{13} , avec les atomes de Fe(I) qui occupent le site 8a, et les atomes de Fe(II) et les atomes de La forment un réseau cubique de type CsCl comme le montre la Figure 27 [99], les atomes de Si se situant aux sites 96i [100, 101]. L'influence de l'hydrogène interstitiel sur la structure électronique a été étudiée, mettant en évidence que leur position dans le réseau cubique formé par les atomes de Fe(I) était celle en toutes faces centrées, autrement dit sur le site 24d (Figure 27). Le site des atomes de Fe(II) n'est pas affecté par l'hydrogénation, et la distance entre les atomes Fe(I)-Fe(II) est augmentée sans changement de la symétrie cubique du site de Fe(I) [100, 102]. L'absorption d'hydrogène ne modifie pas cette structure [103] mais permet d'obtenir des plages de température de travail plus larges pour une application à la réfrigération magnétique à température ambiante [102].

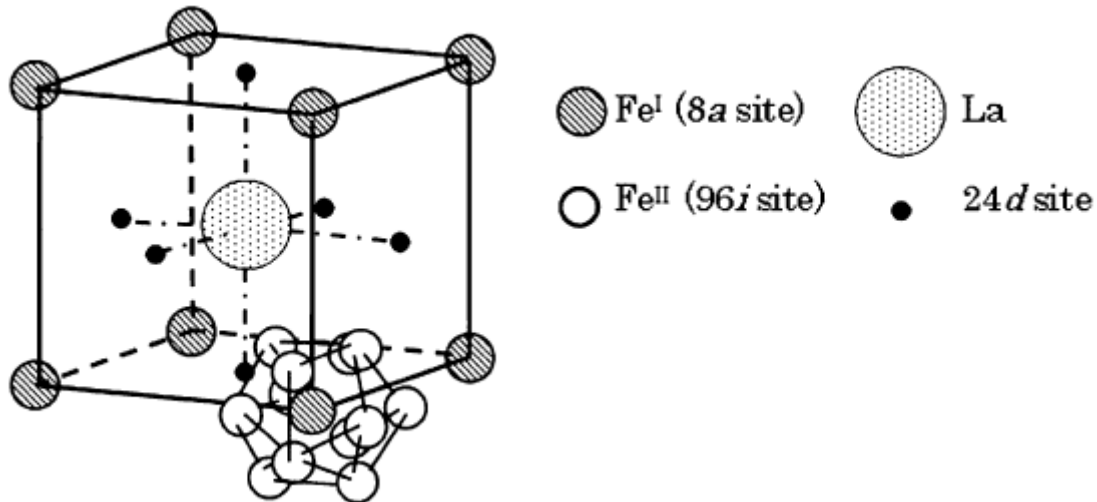


Figure 27 : Schéma de la structure cristallographique des alliages de type $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}\text{H}_\gamma$ [99]

L'effet magnéto-calorique est maximum à des températures correspondantes aux transitions de phase : la température de Curie, associée à la transition de la phase ferromagnétique à la phase paramagnétique, pour les matériaux ferromagnétiques. Le plus souvent cette transition est du second ordre, mais il existe des matériaux magnétiques dans lesquels cette transition est du premier ordre, se traduisant par un brusque changement de l'aimantation et donc un fort effet magnéto-calorique, accompagné par un changement de la symétrie cristalline et/ou du volume [104].

Il a été démontré que ces alliages présentent deux transitions : la première correspond à la transition de Curie du premier ordre induite thermiquement, la seconde correspond à une transition appelée IEM (Itinerant Electron Meta-magnetic), transition du premier ordre de la phase paramagnétique à la phase ferromagnétique, induite par l'application d'un champ magnétique [98, 105, 106]. La transition IEM est associée à une structure spéciale de la bande 3d. Ces alliages de $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}\text{H}_\gamma$ de type NaZn_{13} présentent une transition IEM du premier ordre, et elle est accompagnée d'un changement de volume de l'ordre de 1% [103].

L'intérêt d'utiliser des particules hydrogénées est de faire diminuer la température de Curie du matériau et d'augmenter le moment magnétique. L'étude de Fujita de 2012 [100] met en évidence les conditions de recuits spécifiques pour l'optimisation des échantillons hydrogénés. Ainsi, lors du recuit pour l'hydrogénation, il est important d'éviter la présence d'oxygène car la diffusion atomique nécessaire pour la formation de ces alliages est empêchée par la barrière d'oxygène à la limite des grains.

L'absorption d'hydrogène pour des composés de $\text{La}(\text{Fe}_{0,88}\text{Si}_{0,12})_{13}$ a été effectuée par traitement thermique à 493K sous une atmosphère de dihydrogène (H_2) de 5 MPa et/ou une atmosphère d'argon (Ar) de 0,1 MPa permettant d'atteindre des taux d'hydrogène $\gamma=1,6$ [99, 103, 107].

Après l'absorption d'hydrogène, la transition IEM reste du premier ordre, pour toutes les concentrations en hydrogène, et se produit au-dessus de la température de Curie. De plus, elle n'engendre aucun changement de la structure et serait due à la modification de l'état magnétique [99, 102, 103, 108-110]. Ainsi dans ces alliages, la modification de la température de Curie et le maintien de la transition IEM jusqu'à la température ambiante sont assurée par l'absorption d'hydrogène [73, 100].

Il a été démontré que la transition de phase IEM, et donc l'effet magnéto-calorique, est très sensible à la composition de l'alliage [100, 111] comme le montre la Figure 28. Ainsi, la composition x mais aussi y intervient sur l'effet magnéto-calorique.

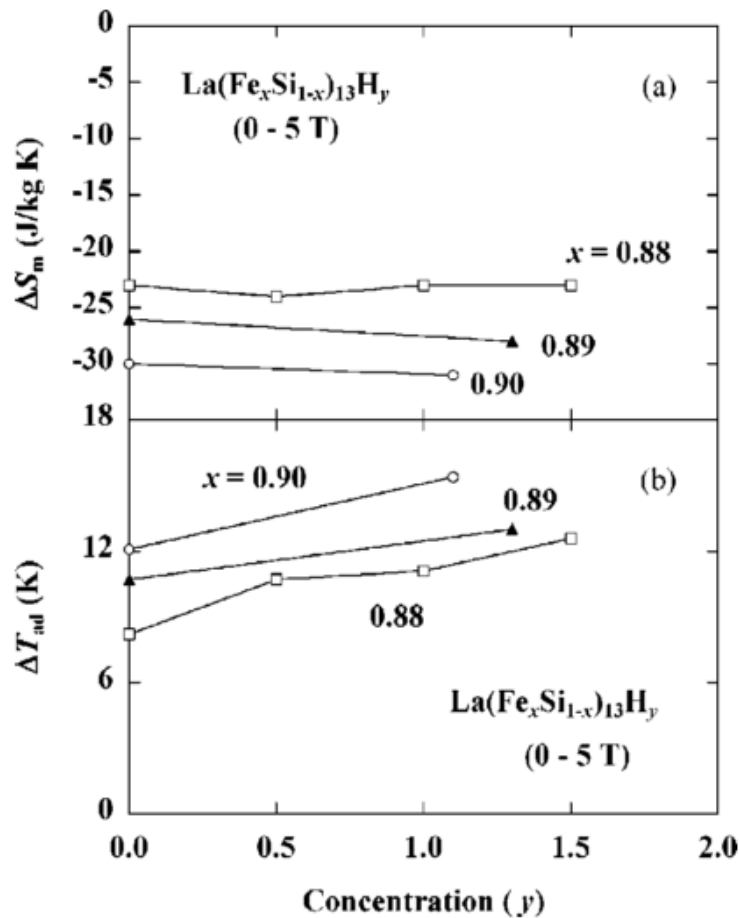


Figure 28 : Mise en évidence de l'influence de la concentration en hydrogène y sur la variation d'entropie magnétique (a) ; et sur la variation de température adiabatique pour différentes compositions x [111].

La modification de la concentration en hydrogène permet de contrôler la température de Curie mais affecte aussi de manière importante l'amplitude de la variation d'entropie magnétique en modifiant la largeur du plateau selon le degré d'hydrogénation des échantillons comme le montre la Figure 29.

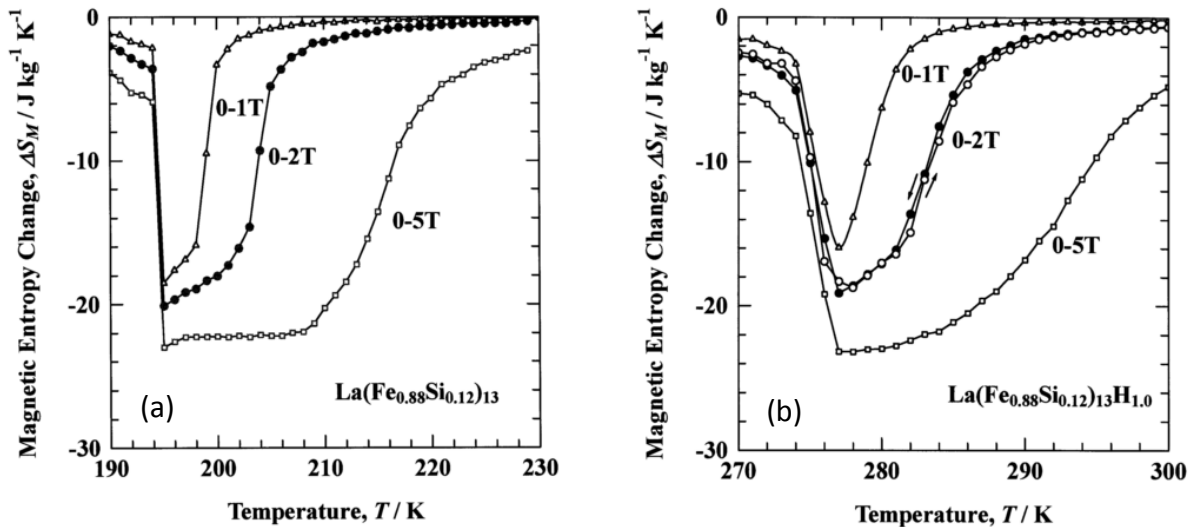


Figure 29 : Mise en évidence de l'influence de la température sur l'entropie magnétique sous différents champs (1 ; 2 ; et 3 T) pour des alliages non-hydrogénés (a) ; et pour des alliages hydrogénés (b) [107].

L'élaboration de composites contenant des particules de $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_{13}$ à matrice époxy (5% en poids) a été étudiée récemment par Skokov [73] et plus particulièrement l'optimisation de deux paramètres : la taille des grains de poudre et la pression de compactage appliquée. Ces composites ont été réalisés par compactage, la pression critique à appliquer a été définie à 0,1 GPa. Le dépassement de cette valeur conduit à une réduction de l'effet magnéto-calorique due à la fissuration et au broyage des grains. L'utilisation d'une matrice organique dans ce cas permet d'améliorer l'intégrité mécanique et la conductivité thermique des échantillons compactés mais aussi d'obtenir un effet magnéto-calorique plus important qu'hors matrice polymère.

II.2.2. Matrice polymère

La matrice choisie pour ces composites est une matrice de type polyoléfine : le polypropylène isotactique (PP). En effet, le polypropylène est une matrice thermoplastique bien connue et facilement extrudable. Ce polymère semi-cristallin présente de bonnes propriétés mécaniques, il est stable chimiquement et est inerte sous champ magnétique. De plus, son coût est faible.

Le polymère retenu est un homopolymère isotactique, dont la structure est représentée sur la Figure 30. Le grade choisi pour ce thermoplastique est le Borealis HL 508 FB dont les caractéristiques sont reportées Tableau 2.

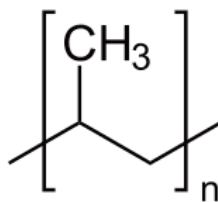


Figure 30 : Représentation de la structure de polypropylène.

Tableau 2 : Tableau récapitulatif des données physiques du polypropylène [112].

| Données physiques | |
|-----------------------|----------------------------|
| Température de fusion | 158°C |
| Intervalle de fusion | 130 à 170°C |
| Densité | 0,9 à 1 g.cm ⁻³ |

II.2.3. Mise en forme des microcomposites

Les matériaux ont été élaborés en gardant à l'esprit que la procédure puisse être transposable à l'échelle industrielle. C'est pourquoi la voie fondu par extrusion a été choisie pour la réalisation de composites avec des taux massiques de charges magnéto-caloriques de 30% et de 50% (soit une fraction volumique de 7% pour une fraction massique de 50%).

Les composites ont été élaborés par ajout de polypropylène et de particules de La(Fe_{1-x}Si_x)₁₃H_y dans une mini-extrudeuse bis-vis DSM à co-rotation conique avec une vitesse de rotation de 100 tours/minute à 190°C (température de fourreau) et en laissant 5 minutes sous recirculation pour s'assurer de l'homogénéité du mélange.

De petites quantités du mélange composite sont prélevées dans un système d'injection à 185°C, puis injectées sous 4 bars dans des moules de disques et/ou d'éprouvettes de 2 mm d'épaisseur à la température de 40°C. Après injection dans ces moules, les composites sont laissés à refroidir environ 2 à 3 minutes à température ambiante, puis ils en sont extraits.

III. Méthodes de caractérisation

Dans le but d'établir clairement les relations existantes entre l'architecture macromoléculaire, la morphologie et le comportement électro-calorique, différentes analyses ont été menées sur les films minces de terpolymère P(VDF-TrFE-CTFE). Elles sont tant microstructurales, morphologiques, thermiques, thermomécaniques, diélectriques qu'électriques.

Les analyses entre les terpolymères 1 et 2 donnent souvent des résultats identiques, ainsi par simplification, seuls les résultats du terpolymère 2 seront développés. Si cela n'est pas le cas, les analyses des deux terpolymères seront détaillées.

L'étude de la dispersion de charges magnéto-caloriques dans une matrice polymère sera faite en utilisant des analyses morphologiques et thermiques sur ces composites massifs (plaques).

III.1. Analyses physico-chimiques

Ces analyses physico-chimiques ont pour but de déterminer l'architecture macromoléculaire et les propriétés thermiques des films minces de terpolymères P(VDF-TrFE-CTFE) mais aussi des composites massifs.

III.1.1. Architecture macromoléculaire

- RMN

La spectrométrie de Résonance Magnétique Nucléaire (ou RMN) est une technique d'analyse qui permet de connaître l'environnement chimique des noyaux de spin non nul comme l'hydrogène, le carbone¹³ ou encore le fluor¹⁹.

Les analyses ont été réalisées à 300 K sur un spectromètre BRUKER Avance III 400 (¹H 400 MHz, ¹⁹F : 376,5 MHz) équipé d'une sonde large bande et fluor (BBFO+) de 5 mm. Les expériences ¹H ont été enregistrées avec 32 scans. Les expériences ¹⁹F ont été enregistrées avec 512 scans, sur une fenêtre allant de -50 à -250 ppm pour observer la totalité des signaux fluor et avec un délai D1 de 5 secondes optimisé pour avoir un spectre fluor quantitatif. Les échantillons de films minces sont dissous dans de l'acétone deutéré, en utilisant un peu de CFCl₂-CFCl₂ comme référence des déplacements chimiques en fluor ($\delta = -67.3$ ppm).

A partir des spectres RMN ¹H et ¹⁹F il est possible de déterminer le pourcentage molaire de chaque unité monomère constituant le terpolymère par calcul à partir des différentes intégrales [94, 95, 113]. L'exploitation du spectre ¹H permet de calculer dans un premier temps les pourcentages des unités VDF et TrFE et l'utilisation de spectre ¹⁹F permet d'obtenir les pourcentages molaires des trois unités monomère comme l'illustre la Figure 31. Le détail de ces calculs se trouve en Annexe 1.

Ces analyses RMN peuvent également permettre de déterminer les enchaînements entre deux unités monomères consécutives (tête-tête ou tête-queue) [92, 95], mais cela reste très difficile dans le cas de ce terpolymère. En effet, la voie de synthèse utilisée par PiezoTech ne permet pas l'attribution de la totalité des pics car dans la littérature la synthèse utilisée est celle par modification chimique [95]. Ainsi, l'attribution de ces enchaînements pour le terpolymère aurait nécessité une analyse complète des terpolymères issus de différentes compositions mais aussi du copolymère P(VDF-TrFE) et de l'homopolymère P(VDF). Malheureusement, ce travail gourmand en temps et en matière première n'a pu être qu'abordé et non approfondi dans cette thèse.

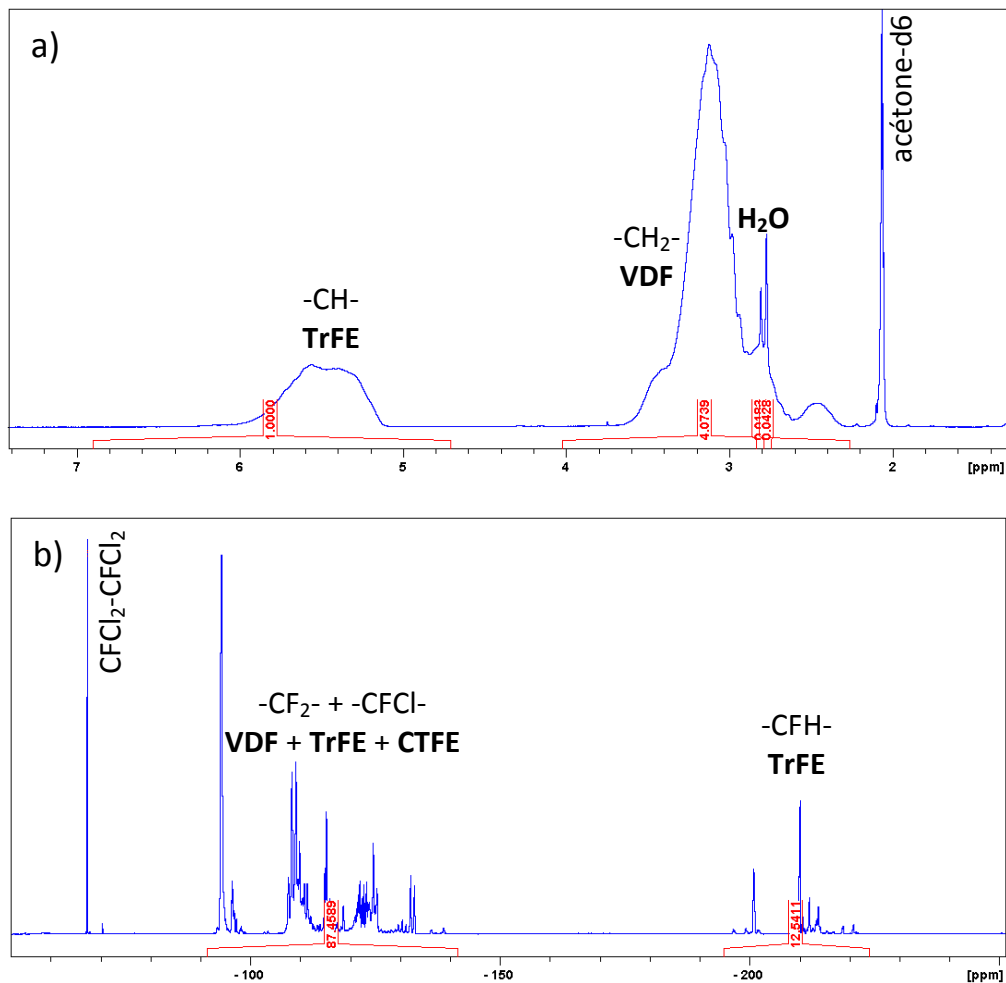


Figure 31 : Spectres RMN ^1H a) et ^{19}F b) de films minces de terpolymère 2 dans l'acétone-d6.

- Chromatographie d'exclusion stérique

La chromatographie d'exclusion stérique est une technique d'analyse permettant de déterminer la masse molaire en nombre (M_n) et en poids (M_w) ainsi que l'indice de polydispersité d'un polymère. De plus, il est également possible de détecter des espèces de masses molaires très différentes des composés principaux à travers la présence de pics supplémentaires.

Le chromatographe utilisé est un appareil MALVERN avec un four à 70°C, équipé de colonne ViscoGEL I-MBHMW-3078, possédant comme un système de détection d'indice de réfraction en mode inversé, un viscosimètre et un détecteur de diffusion de la lumière. Les analyses ont été faites pour des films minces de terpolymère dissous dans du DMF (diméthylformamide) avec un sel de LiNTf_2 comme agent facilitant la dissolution, avec une concentration de 3 mg.mL^{-1} .

Deux types de calibrations peuvent être utilisés pour ces analyses : une calibration conventionnelle utilisant comme référence des polystyrènes et une calibration universelle qui s'affranchit de l'utilisation de référence. La calibration conventionnelle est le plus souvent utilisée pour des matériaux ayant une structure similaire à la référence utilisée, alors que la calibration universelle est indépendante d'une référence.

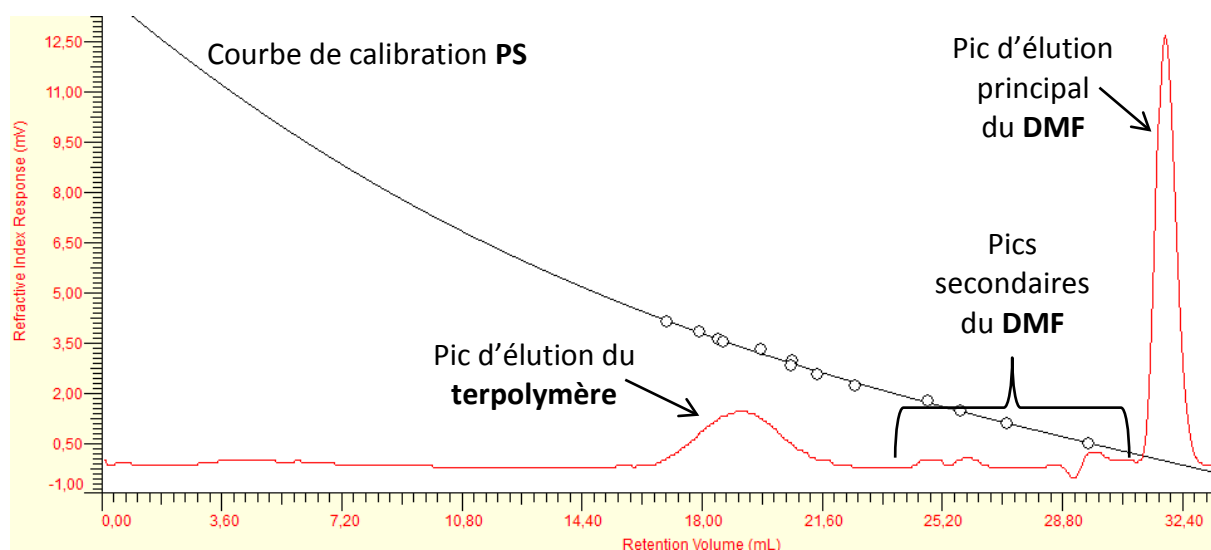


Figure 32 : Chromatogramme des films minces de terpolymère 2 dans du DMF avec une concentration de 3 mg.mL^{-1} .

Dans cette étude, nous avons utilisé la calibration conventionnelle PS, comme l'illustre la Figure 32, dans le but de nous référer aux données de Piezotech ainsi qu'aux brevets rapportés pour ce terpolymère, indiquant une masse molaire de l'ordre de 400 000 Dalton [96, 97].

III.1.2. Propriétés thermiques

Les analyses thermiques permettent d'obtenir des informations sur les propriétés des phases cristallines et amorphes mais également sur la tenue thermique des matériaux.

- Calorimétrie DSC

Les analyses par calorimétrie différentielle ou DSC (Differential Scanning Calorimetry) permettent d'obtenir les températures de transition vitreuse (T_g), de fusion, de cristallisation et de calculer le taux de cristallinité à partir des enthalpies de fusion, mais

aussi d'observer la température associée à la transition ordre-désordre (T_{O-D}) présente dans ce terpolymère comme l'illustre la Figure 33.

De plus, l'utilisation du mode modulé (MDSC) permet d'évaluer les changements d'enthalpies associés à la transition ordre-désordre et à la fusion des phases cristallines en mesurant les variations de capacité calorifique. Ces analyses ont été réalisées sur une plage de température de -80 à 80°C avec une vitesse de rampe de 2 K.min⁻¹ et avec une modulation de ± 0,5°C toutes les 30 secondes.

Ces analyses ont été faites sur un calorimètre TA Instrumental Q20, sous atmosphère d'azote avec des rampes de montées/descentes en température de 10 K.min⁻¹ sous un débit d'azote de 20 mL.min⁻¹ sur une plage de température allant de -100 à 250°C.

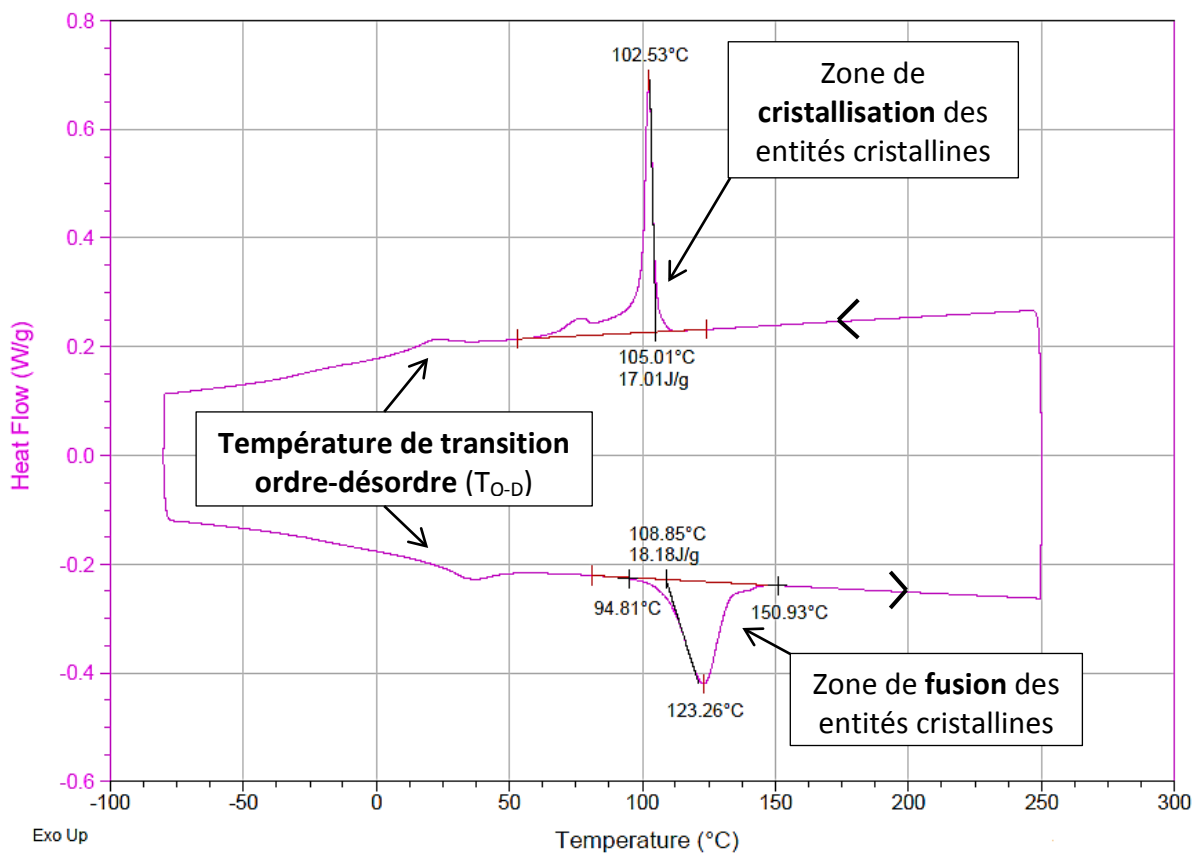


Figure 33 : Analyse calorimétrique (DSC) de films minces de terpolymère 2 (1^{ère} montée et descente-rampe de 10 K.min⁻¹).

Le taux de cristallinité est déterminé par la relation suivante, avec χ_c le taux de cristallinité, ΔH_f l'enthalpie de fusion de l'échantillon étudié lors du premier cycle de chauffage et ΔH_{ft} l'enthalpie de fusion du P(VDF) 100% cristallin, soit 104,5 J.g⁻¹ [48] :

$$\chi_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{ft}} * 100$$

• Analyses thermogravimétriques (ATG)

Les analyses par thermogravimétrie (Analyses ThermoGravimétrique) permettent de déterminer les températures de dégradation des films minces ainsi que la perte de masse associée, comme l'illustre la Figure 34, mais également de détecter des phénomènes d'évaporation, de sublimation et de d'oxydation [114].

Au cours de l'analyse, l'échantillon subit une variation de masse au cours du temps sous l'effet de la température dans une atmosphère donnée (inerte, oxydante ou réductrice).

Ces analyses ont été faites sur un thermogravimètre TA Instrumental Q500 avec des rampes de montées/descentes de 10 K.min^{-1} sous atmosphère d'air ou d'azote.

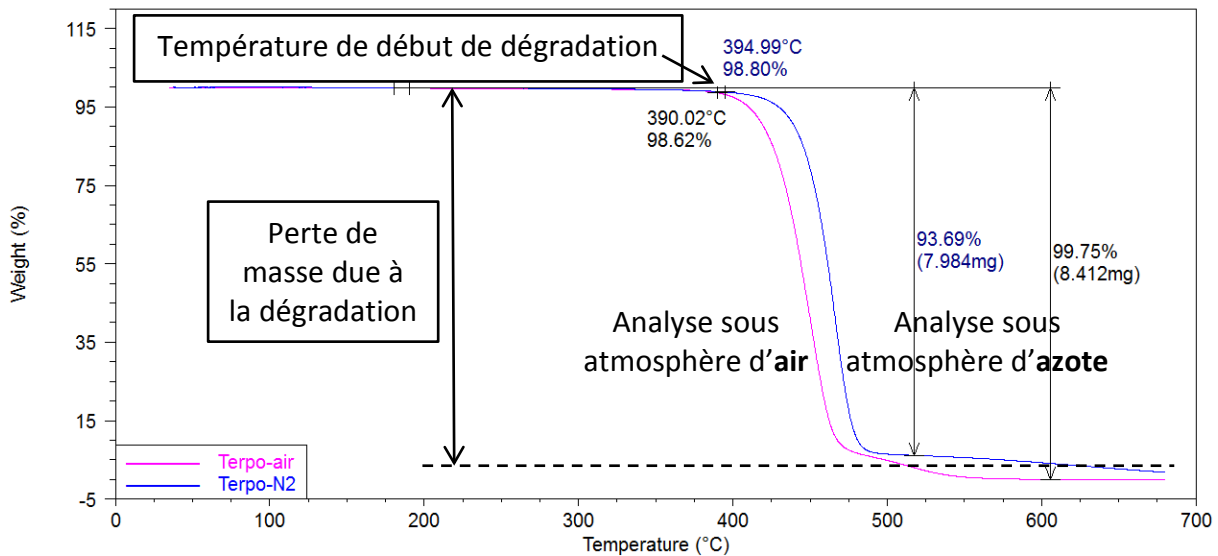


Figure 34 : Thermogrammes de dégradations thermiques de films minces de terpolymère 2 sous atmosphère d'air (courbe rose) et d'azote (courbe bleue) (rampe de 10 K.min^{-1}).

III.2. Analyses morphologiques

Ces analyses ont pour but d'obtenir des informations sur la morphologie générale des films minces de terpolymère, comme la porosité par une observation par microscopie électronique à balayage (MEB), une éventuelle organisation entre les phases cristallines et amorphes par microscopie électronique à transmission (MET) ou encore la densité de ces films en utilisant la pycnométrie à hélium.

Ces analyses permettront également d'obtenir des informations sur la dispersion des charges magnéto-caloriques au sein de la matrice polymère par microscopies optique et électronique à balayage (MEB).

III.2.1. Densité

La détermination de la densité, paramètre important dans les calculs de variation de température adiabatique et de variation isotherme d'entropie, a été réalisée pour ces films P(VDF-TrFE-CTFE) à l'aide d'un pycnomètre à hélium Micromeritics AccuPyc TM II 1340. En effet, la pycnométrie permet de déterminer la masse volumique à partir d'une mesure très précise du volume d'un échantillon de masse connue.

Le principe de mesure est d'injecter un gaz, de l'hélium dans ce cas, à une pression donnée dans une enceinte de référence, puis à détendre ce gaz dans l'enceinte de mesure contenant l'échantillon, en mesurant la nouvelle pression du gaz dans cette enceinte. L'hélium est un gaz couramment utilisé car son faible diamètre atomique lui permet de pénétrer dans de très petites cavités.

III.2.2. Analyses par microscopies

Les analyses par microscopie optique ont été réalisées avec un microscope Leica type M205 A. Les échantillons observés ont été préparés par microtomie à température ambiante en réalisant des coupes de 10 μm d'épaisseur.

Les analyses polymères par microscopie électronique à balayage (MEB) ont été faites avec un microscope Hitachi S800 FEG, sous vide secondaire, avec une tension d'accélération de 10 kV et un détecteur ETD (électrons secondaires). Les échantillons ont été préparés par cryofracture dans l'azote liquide et ont subi une métallisation d'environ 10 nm par sputtering d'un mélange or-palladium à 80/20. La détermination de la porosité des films minces est nécessaire afin de comprendre les phénomènes de conduction électrique et de claquages électriques qui pourraient se produire lors de caractérisations électrique, diélectrique et électrocalorique. Ainsi, la porosité présente dans un film peut être observée par MEB à travers une observation de sa section.

La dispersion des charges magnétocaloriques au sein de la matrice polymère a été analysée par MEB également, sur un microscope FEI de type Quanta 250 sous vide secondaire, avec une tension d'accélération comprise entre 1 et 10 kV et un détecteur BSED (électrons rétrodiffusés). Les échantillons ont été préparés par cryo-ultra-microtomie en utilisant une lame de verre et non de diamant (présence de gros agrégats qui pourraient endommager la lame de diamant). Les observations ont été faites sur des échantillons surfacés et des échantillons fracturés dans l'azote liquide. Ceux-ci ont subi une métallisation d'environ 10 nm par sputtering or-palladium (80/20).

Les échantillons, pour une observation par microscope électronique à transmission (MET), ont été préparés par cryo-ultra-microtomie entre -70 et -80°C. La coupe a été suivie d'un marquage par vapeur de tétra-oxyde de ruthénium pendant une vingtaine de minutes. Ce marquage a pour but de mettre en évidence une différence de densité électronique entre les phases cristalline et amorphe du polymère observé et donc une possible organisation. La tension d'accélération utilisée est de 80 kV sur un microscope Philips CM120 équipé d'une caméra GATAN Orius200 2Kx2K.

III.2.3. Microstructure cristalline

La microstructure des phases cristallines peut être déterminée par des analyses de diffraction des rayons X qui permettent la détermination de la nature des phases cristallines présentes mais également le calcul de l'épaisseur des cristallites, comme l'illustre la Figure 35.

La formule de Scherrer permet le calcul de l'épaisseur des lamelles cristallines en utilisant la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction. Elle est définie ainsi :

$$t = \frac{k * \lambda}{H * \cos \theta}$$

Où : t correspond à l'épaisseur des lamelles cristallines,

λ est la longueur d'onde associée à l'onde incidente (ici 1.5406 Å),

k un facteur correctif de la largeur (en général considéré comme égal à 0,89) [77],

H est la largeur à mi-hauteur (en radian),

θ est l'angle de Bragg du pic de diffraction considéré.

Ces analyses ont été réalisées sur un diffractomètre Bruker D8 Advance. Un monochromateur de quartz coudé (avant l'échantillon) est utilisé pour sélectionner la radiation $K_{\alpha 1}$ du cuivre et l'acquisition a été faite sous des conditions de 45 mA et de 33 kV dans la géométrie de Bragg-Brentano. L'angle de détection utilisé est de $1^\circ < 2\theta < 30^\circ$ avec une vitesse de détection de $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ et un intervalle de pas de $0,02^\circ$.

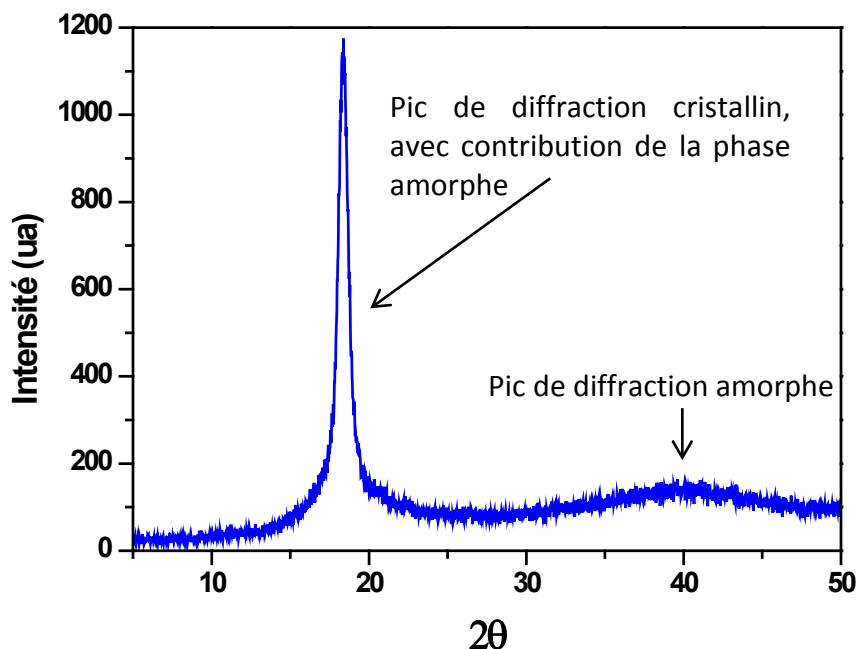


Figure 35 : Diffractogramme RX de films minces de terpolymère 1.

III.2.4. Spectroscopie infrarouge

Les caractérisations par spectrométrie infrarouge permettent de remonter aux différentes phases cristallines présentes dans les films minces de terpolymère.

Ces analyses ont été réalisées sur un spectromètre Thermo Scientific Nicolet iS10, en mode ATR (Attenuated total reflection) entre 1500 cm^{-1} à 600 cm^{-1} et en mode transmission de 600 cm^{-1} à 400 cm^{-1} . Le mode ATR conduira en une caractérisation de quelques micromètres (3-4 μm) proches de la surface du film, mais il ne permet pas d'atteindre une gamme de longueur d'onde couvrant l'intégralité du spectre, d'où le recours au mode transmission pour identifier la totalité des phases cristallines de l'unité VDF dans le terpolymère, comme l'illustre la Figure 36.

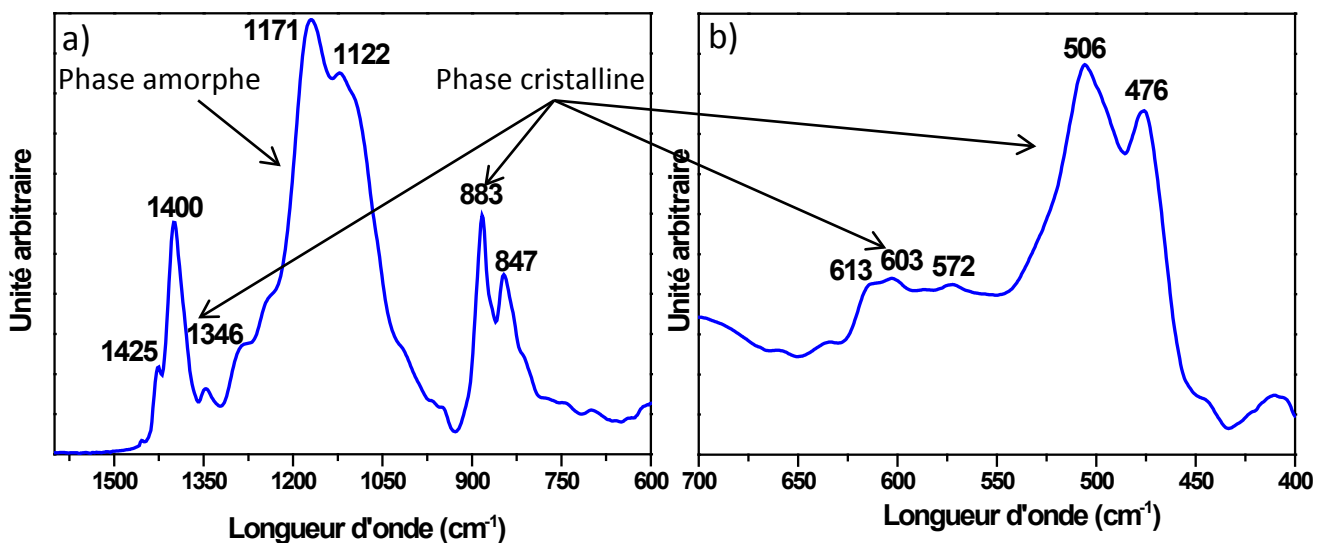


Figure 36 : Spectres infrarouge des films de terpolymère 2: a) en mode ATR, b) en mode transmission à température ambiante.

III.3. Comportements physiques

Les comportements physiques du terpolymère peuvent être mis en évidence à travers des analyses par spectrométrie diélectrique dynamique et par spectroscopie mécanique dynamique, qui permettent notamment de déterminer les transitions et relaxations présentes dans ces films minces de terpolymère.

III.3.1. Spectroscopie diélectrique dynamique (DDS)

Les analyses par spectrométrie diélectrique permettent de déterminer des propriétés diélectriques telles que la permittivité ou constante diélectrique du matériau ϵ' , la constante de perte ϵ'' et l'angle de perte $\tan \delta$, comme l'illustre la Figure 37, afin de mieux comprendre les relations entre les propriétés électriques et la structure du matériau.

Dans un matériau diélectrique, la polarisation est associée à des mécanismes liés à la répartition des charges électriques sous un champ électrique. Ces mobilités ne sont pas instantanées et génèrent une relaxation diélectrique qui induit une perte d'énergie caractérisée par la constante de perte ε'' (ou indice de pertes).

Ce type de matériau peut être représenté par un condensateur plan, soit un circuit contenant une résistance en parallèle avec une capacité. Dans un condensateur plan, il existe des relations liants le champ électrique E et le déplacement diélectrique D : $D = \varepsilon' \cdot \varepsilon_0 \cdot E$, avec ε' la permittivité relative du matériau et ε_0 la permittivité du vide.

La permittivité ε' correspond à la polarisabilité électrique des atomes ou molécules qui constituent le matériau. C'est la réponse macroscopique du matériau sous un champ électrique. La permittivité d'un milieu peut aussi être exprimée par la permittivité relative ou « constante diélectrique », qui est la permittivité du matériau normalisée par rapport à un milieu de référence (du vide) : $\varepsilon_r = \varepsilon' \cdot \varepsilon_0$.

Les pertes diélectriques associées à la relaxation diélectrique sont caractérisées par l'indice de perte qui correspond à un échauffement du matériau produit par l'application du champ. L'angle de perte diélectrique $\tan \delta$ est lié au déphasage du signal électrique suite à cette relaxation, il correspond au rapport entre l'indice de perte et la permittivité du matériau. La tangente δ est aussi appelée facteur de dissipation électrique.

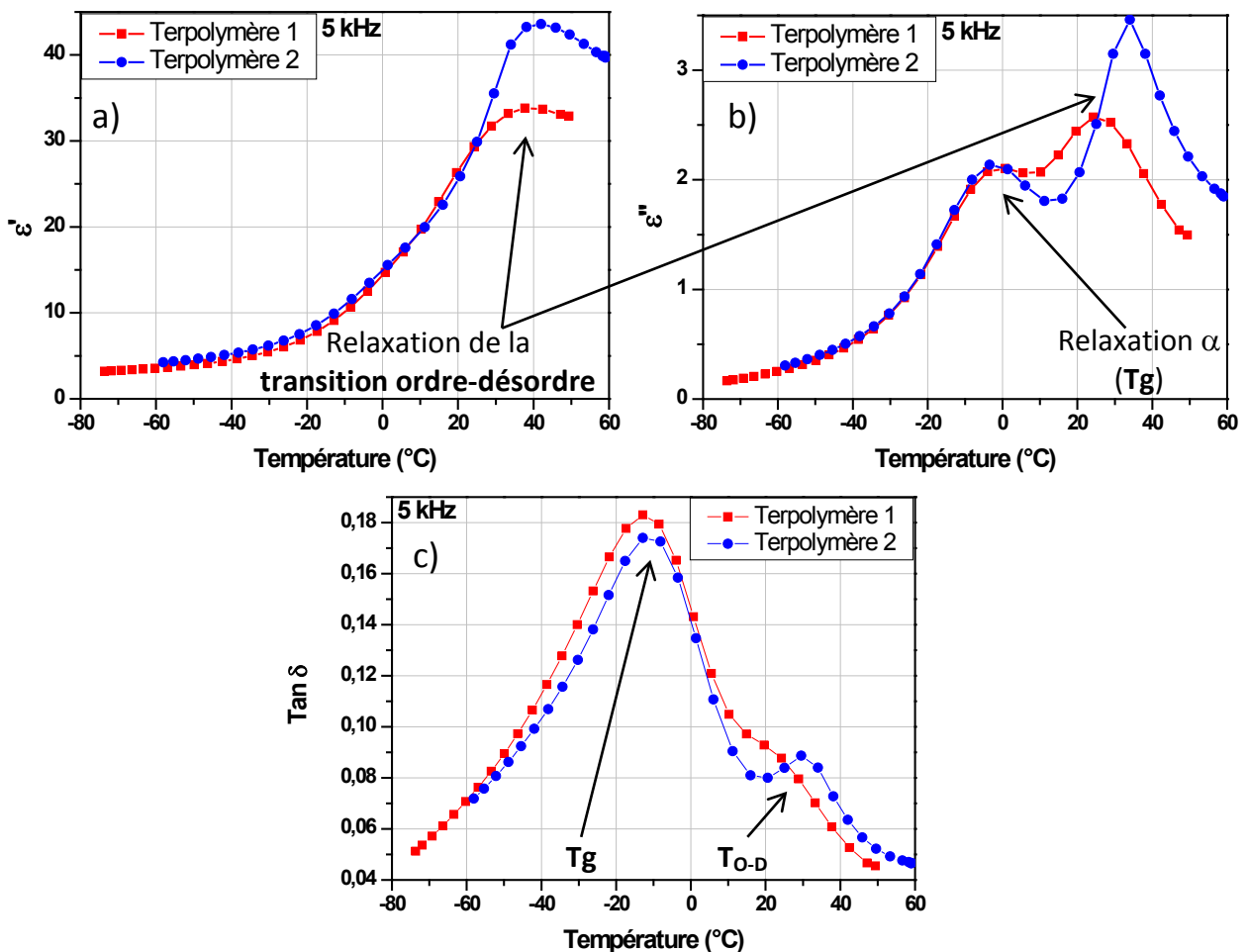


Figure 37 : Spectres diélectriques de : a) permittivité, b) indice de perte et c) facteur de dissipation électrique pour des films de terpolymère 1 et 2 à la fréquence de 5 kHz.

Ces analyses diélectriques ont été faites sur un spectromètre « Novocontrol Alpha » avec un système de contrôle de la température Novocontrol Quatro Cryosystem (Novocontrol Technologies, Montabaur, Allemagne) et équipé de deux électrodes. Ces mesures ont été réalisées sur une gamme de fréquence allant de 10^{-1} à 10^7 Hz et une gamme de température allant de -80 à 80°C avec une vitesse de rampe de $2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ sous flux d'azote afin d'éliminer l'humidité et la présence d'hydrogène dans la chambre de mesure. La tension appliquée pour ces mesures est de 1V RMS. Les données obtenues sont analysées avec le logiciel « Novocontrol WinDeta 3.8 ».

III.3.2. Spectroscopie mécanique dynamique (DMS)

La spectroscopie mécanique dynamique est une technique de mesure du comportement viscoélastique en température et en fréquence à faibles amplitudes de déformation. Ces analyses permettent de caractériser des phénomènes de relaxation associée à des transitions primaires (transition vitreuse, dépendante de la fréquence) ou secondaires (sans manifestation thermique). L'étude des composantes élastiques et inélastiques de la déformation en fonction de la température, pour une fréquence donnée, permet d'accéder au module de conservation en élongation (module de Young E'), au module de perte correspondant (E'') et à l'angle de perte mécanique ($\tan \delta = E''/E'$), comme l'illustre la Figure 38.

Dans les polymères, les modes de relaxation mécanique sont mis en évidence par des pics sur la tangente de l'angle de perte δ aux températures associées pour une fréquence donnée. Pour les polymères amorphes, deux modes de relaxation minimums sont observés : une relaxation primaire α (ou relaxation cristalline), qui est la manifestation viscoélastique de la transition vitreuse dont le temps de relaxation obéit à une loi de Vogel-Fulcher, et une relaxation secondaire β qui est associée à des mouvements plus localisés de la phase amorphe, dont le temps de relaxation obéit à une loi d'Arrhenius. Pour les polymères semi-cristallins, ces modes de relaxation sont également présents mais ils sont souvent atténués et une relaxation secondaire supplémentaire est présente à plus haute température, la relaxation γ qui est associée à la phase cristalline [115].

Ces analyse ont été faites avec un rhéomètre Rheometric RSA2 en déformation sur une plage de température allant de -100 à 100°C avec des vitesses de rampes de $2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ aux fréquences de 5 et 10 Hz dans le domaine de linéarité du matériau. Cependant, ces analyses n'ont pas pu être réalisées sur une large plage de température en raison de la rupture prématurée des films minces au-delà de 60°C .

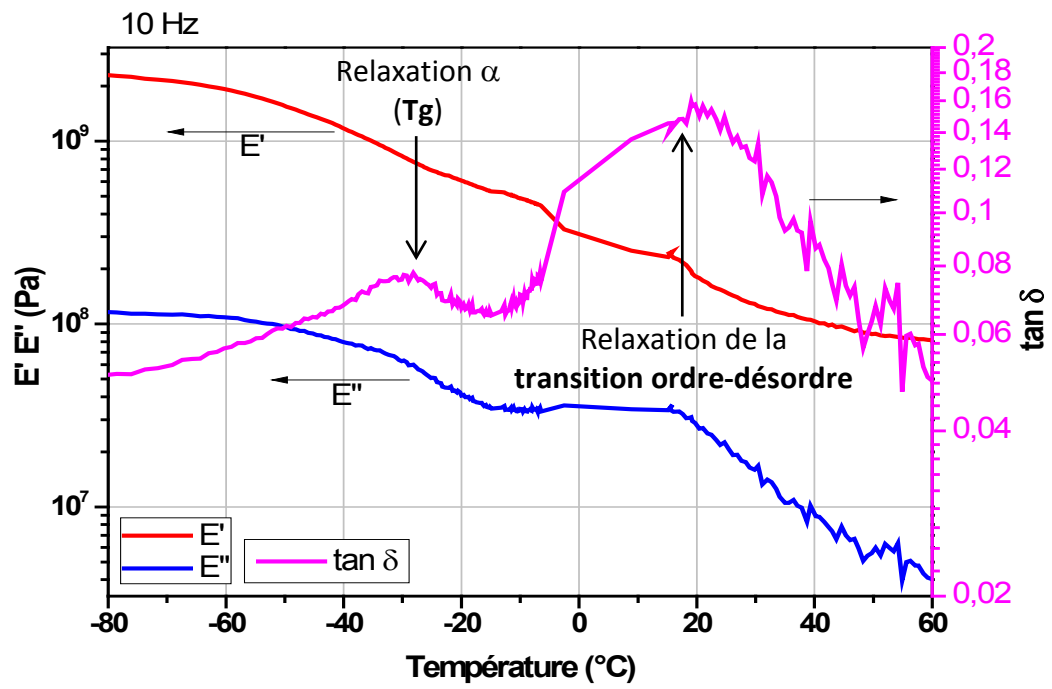


Figure 38 : Courbes de mécanique dynamique de film mince de terpolymère 1 à la fréquence de 10 Hz (vitesse de rampe 2 K.min⁻¹).

IV. Résultats et discussions

IV.1. Caractérisations du matériau polymère électrocalorique

IV.1.1. Analyses physico-chimiques

Les analyses structurales des films minces de terpolymère ont pour but d'établir une description de l'état du matériau, afin de voir par la suite si l'effet électrocalorique peut être influencé par une certaine modification structurale.

La composition en pourcentage molaire de chaque unité monomère qui constitue ce terpolymère a été déterminée par RMN à partir des spectres ^1H , avec une incertitude de 5% et des spectres ^{19}F , avec une incertitude de 10% (le détail de ces calculs est présenté dans l'annexe 1).

Ainsi la composition déterminée pour chacun des terpolymères étudiés dans cette thèse est la suivante :
terpolymère 1: VDF = 60,34 %, TrFE = 30,17 %, CTFE = 9,49 % ;
terpolymère 2: VDF = 60,06 %, TrFE = 30,03 %, CTFE = 9,91 %.

Ces valeurs concordent avec les valeurs fournies par Piezotech:

terpolymère 1 : VDF = 60 %, TrFE = 30,3 %, CTFE = 9,07 % ;

terpolymère 2 : VDF = 61,4 %, TrFE = 30,3 %, CTFE = 8,3 %.

De plus, les spectres ^1H du terpolymère (Figure 31-a)) mettent en évidence la présence d'un unique pic vers 2,8 ppm, dont le déplacement chimique correspond à celui de l'eau [116, 117]. La présence de trace d'eau dans les films minces de terpolymère serait préjudiciable à l'application d'un champ électrique. Ainsi, il est nécessaire d'identifier clairement la nature de cette résonance.

Pour cela, une analyse HSQC (Heteronuclear Single Quantum Coherence) a été réalisée. Cette expérience met en évidence les couplages ^1H - ^{13}C . Ainsi, cela permettra de déterminer si ces protons à 2,8 ppm sont portés par les carbones du polymère. Les résultats de cette analyse sont représentés sur la Figure 39 et ils indiquent une corrélation entre les signaux ^1H et les ^{13}C pour les unités VDF et TrFE mais pas pour ces protons à 2,8 ppm, qui ne sont donc pas liés aux carbones de la chaîne polymère.

Ainsi, la valeur du déplacement chimique et l'absence de corrélation avec le spectre ^{13}C indiquent que ces protons sont ceux de l'eau. De plus, la nature hydrophobe du terpolymère laisse penser que cette eau provient du solvant et non des conditions de stockage du polymère. C'est pourquoi des tests RMN ^1H ont été réalisés avec des ampoules d'acétone deutéré très pures, qui indiquent la présence d'eau résiduelle beaucoup moins marquée à ce déplacement chimique.

Ainsi les protons à 2,8 ppm peuvent être attribués à la présence d'eau résiduelle dans le solvant utilisé pour ces analyses RMN.

Les spectres RMN ^1H et ^{19}F (Figure 31-a) et b)) ne mettent pas en évidence la présence de pics supplémentaires à ceux du terpolymère et de l'eau apportée par le solvant d'analyse, ce qui indique que les terpolymères fournis sont sans impuretés importantes ayant un signal en RMN ^1H et ^{19}F .

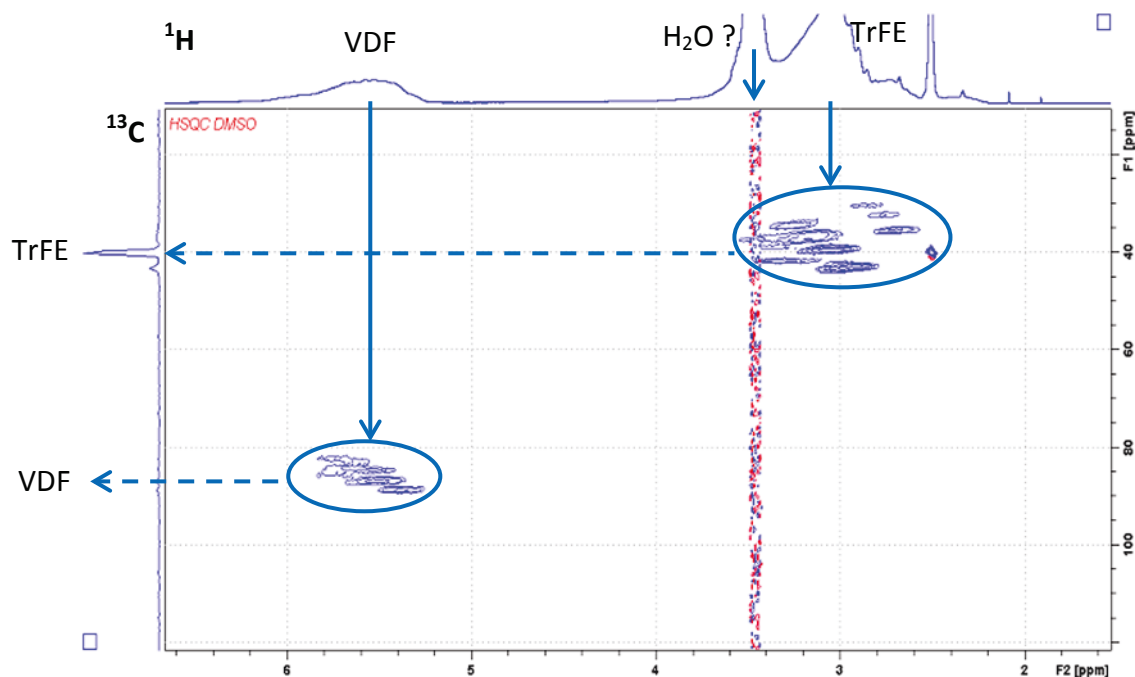


Figure 39 : Spectre HSQC du terpolymère 2 constitué des spectres ^1H et ^{13}C dans l'acétone- d_6 à 300K (400 MHz).

Cette observation est corroborée par l'absence de pics supplémentaires dans les analyses par chromatographie d'exclusion stérique du terpolymère 2 sur la Figure 32, ce qui exclut la présence d'espèces de masses molaires très différentes de celles du terpolymère.

Les résultats des analyses par chromatographie d'exclusion stérique selon les types de calibrations sont présentés dans le Tableau 3. Ceux obtenus avec une calibration conventionnelle PS sont en accord avec les données de Piezotech, ainsi qu'avec les brevets établis pour ce terpolymère et la littérature ayant aussi utilisée la polymérisation radicalaire pour synthétiser le terpolymère avec des compositions similaires, qui indiquent une masse molaire en taille (M_n) de l'ordre de 400 000 Dalton [96, 97, 118].

La calibration universelle permet d'avoir une idée moins biaisée que l'utilisation d'une référence PS. Ainsi les résultats obtenus avec cette calibration sont plus faibles que la calibration conventionnelle, comme l'illustre le Tableau 3. De plus, l'indice de polydispersité (I_p) est plus important selon la calibration universelle, ce qui est caractéristique d'une polymérisation par polyaddition radicalaire classique, technique utilisée par Piezotech.

Tableau 3 : Tableau comparatif des différentes calibrations de SEC.

| | Calibration conventionnelle PS | Calibration universelle |
|---------------------------|--------------------------------|-------------------------|
| M_n (Da) | 359 600 | 153 000 |
| M_w (Da) | 547 000 | 508 000 |
| I_p | 1,52 | 3,3 |

La présence de phase cristalline est révélée par des analyses thermiques par calorimétrie différentielle (DSC), qui permettent de déterminer les températures caractéristiques de ces régions cristallines. Ces analyses, présentées sur la Figure 33 avec des vitesses de chauffage/refroidissement de $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ permettent de déterminer les températures de cristallisation à 100°C et de fusion vers 120°C avec un endotherme commençant vers 90°C et se terminant vers 150°C ainsi que des enthalpies de cristallisation de $17 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ et de fusion de $18 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$.

Ces valeurs sont cohérentes avec celles de la littérature pour des compositions englobant celle des terpolymères considérés dans cette étude [22, 75, 118]. Ainsi pour un terpolymère P(VDF-TrFE-CTFE) de composition molaire 59,8/29,9/10,3%, la température de fusion a été déterminée à $119\pm 1^\circ\text{C}$ avec une enthalpie de fusion de $20 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ [118], ou encore la composition 57,1/31,4/11,5% dont la température de fusion est de $106\pm 1^\circ\text{C}$ avec une enthalpie de fusion de $19 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ [75]. La différence entre ces températures de fusion provient des différentes proportions molaires en unités monomère constituant ces terpolymères.

Le taux de cristallinité des terpolymères étudiés peut être déterminé par calcul à partir de l'enthalpie de fusion et est de l'ordre de 17-18%. Cependant ce taux est faible en comparaison de ceux rapportées dans la littérature [95, 118]. Cette différence, qui peut atteindre les 28% [118], s'explique par des compositions différentes en unités monomère entre les échantillons étudiés durant cette thèse et ceux de la littérature, mais aussi les conditions de réalisations utilisées pour les films minces, comme le montre la Figure 40 (échantillons moulés au-dessus du point de fusion, suivi d'un refroidissement à l'air ou échantillons par spin coating dans du DMF, suivi par séchage sous vide à 50°C). Ces conditions de mise en forme influencent le taux de cristallinité des films minces de terpolymère. Ainsi, la mise en forme par spin coating induit une cristallinité plus faible [118].

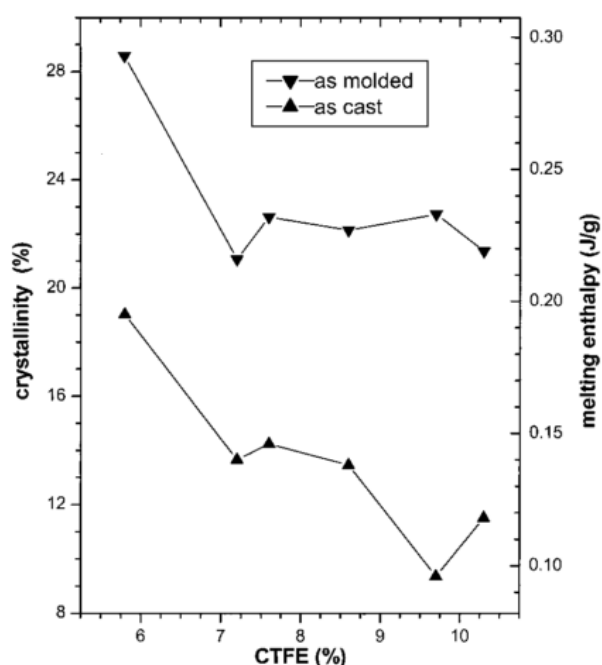


Figure 40 : Evolution du degré de cristallinité et de l'enthalpie de fusion en fonction de la proportion molaire d'unité CTFE constituant le terpolymère selon la mise en œuvre utilisée pour réaliser les films minces de P(VDF-TrFE-CTFE) [118].

« as molded » : échantillons moulés au-dessus du point de fusion, suivi d'un refroidissement à l'air ;
« as cast » : échantillons par spin coating dans du DMF, suivi par séchage sous vide à 50°C

De plus, cette différence du taux de cristallinité est plus marquée, avec un taux pouvant atteindre 42%, pour des terpolymères synthétisés selon l'autre voie de synthèse (déchloration) que pour celle utilisée pour les polymères de cette thèse (polymérisation radicalaire) [95]. Ainsi, la voie de synthèse influence certains paramètres du terpolymère, tels que le caractère statistique de la chaîne terpolymère, gouvernant les conformations des chaînes et en conséquence l'aptitude à cristalliser de celles-ci [95].

Ces analyses thermiques révèlent également la présence d'un pic voisin de la température ambiante (entre 20°C et 40°C) lors du chauffage et lors du refroidissement. De nombreux auteurs l'observent également dans les polymères à base de P(VDF) et l'associent à la transition ordre-désordre présente dans ce type de polymère [20, 43, 48, 75, 95, 118, 119]. L'origine de ce pic sera étudiée dans la section IV.1.3. de ce chapitre, portant sur l'identification des relaxations viscoélastiques et diélectriques.

De plus, la température de transition vitreuse est difficilement observable sur les thermogrammes (Figure 33). En effet, une variation de C_p devrait intervenir près de -23°C. Cette absence a également pu être observée pour des copolymères P(VDF-TrFE) et les terpolymères P(VDF-TrFE-CFE) et P(VDF-TrFE-CTFE) [17, 22, 43, 48, 79].

Le pic de cristallisation présente deux exothermes à 100° et 80°C, comme l'illustre la Figure 33, qui peuvent être attribués à la présence d'une « co-cristallisation » ou cristallisation simultanée des phases cristallines des unités VDF et TrFE constituant majoritairement ce terpolymère [75].

L'étude des cycles de chauffage et de refroidissement met en évidence une faible hystérésis thermique durant les étapes de chauffage pour la température de fusion et la température associée à la transition ordre-désordre, comme le montre la Figure 41, contrairement à l'endotherme de cristallisation (non représenté).

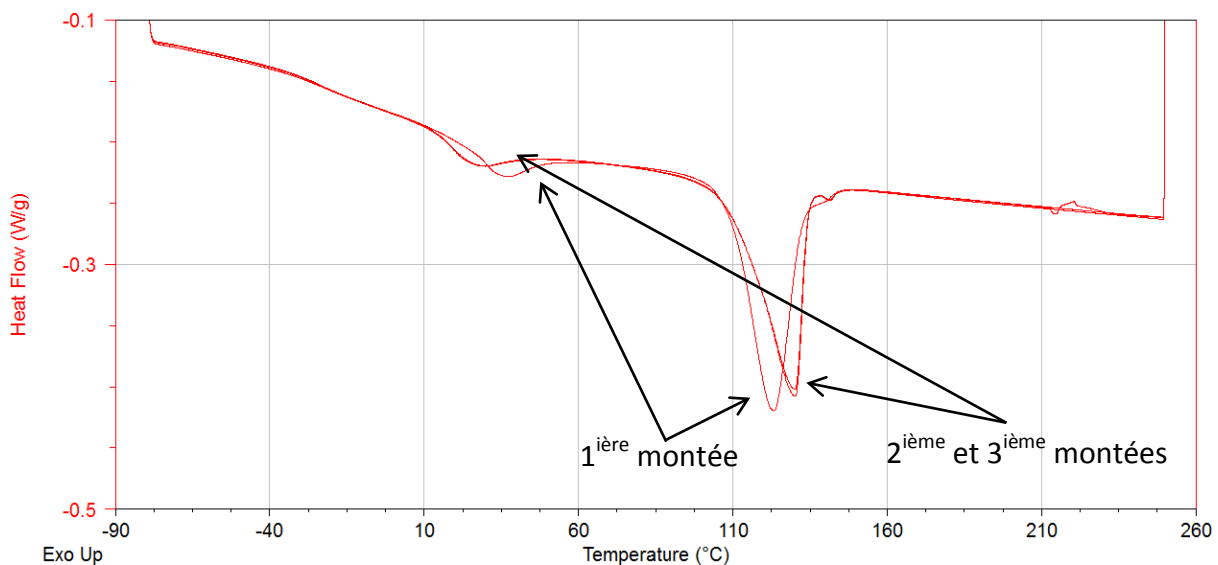


Figure 41 : Superposition des 1^{ière}, 2^{ième} et 3^{ième} montée des thermogrammes (DSC) de films minces de terpolymère 2 (rampe de 10 K.min⁻¹).

L'utilisation du mode modulé pour les analyses par DSC permet de déterminer une capacité calorifique de $1\,200\text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour les terpolymères étudiés dans ce travail [37].

La tenue en température des films minces de terpolymère est déterminée par analyses thermogravimétriques (ATG). Ces analyses indiquent une température de dégradation de 390°C sous atmosphère d'air et 395°C sous atmosphère d'azote comme le montre la Figure 34.

L'utilisation de deux atmosphères permet de déterminer les différents mécanismes associés à la dégradation des films minces. Ainsi, l'utilisation d'une atmosphère oxydante d'air permet d'observer la combustion de la partie carbonée et celle d'une atmosphère inerte d'azote permet d'observer la décomposition de la partie organique [114].

Les thermogrammes (Figure 34) présentent la même décomposition majeure sous les deux atmosphères et une seconde dégradation minimale autour des 500°C sous atmosphère d'air. La dégradation principale, qui se produit vers 400°C , correspond au début de la décomposition des chaînes polymère et à leur dépolymérisation. En effet, celle-ci conduit au dégagement de produits volatils par rupture de chaîne tels que des hydrocarbures aliphatiques et aromatiques légers, des composés oxygénés (alcools, cétones, aldéhydes, acides carboxyliques) et dans le cas de ces terpolymères fluorés, des chlorures et fluorures d'hydrogène et des hydrocarbures chlorés. Cette dégradation est associée à une perte de masse de 94% [114].

La seconde dégradation sous atmosphère oxydante correspond à la dégradation des résidus carbonés du terpolymère, qui sous l'action de l'oxygène se dégradent en CO , CO_2 et en vapeur d'eau, permettant d'obtenir une perte de masse de 99% et la dégradation quasi-totale des films minces de terpolymère [114].

IV.1.2. Analyses des morphologies

Les analyses morphologiques ont pour but de déterminer la densité des films minces, leur porosité mais également d'observer une organisation potentielle. Ces analyses permettent de caractériser les films minces à différentes échelles spatiales.

Les mesures par pycnométrie à hélium ont permis d'évaluer la densité des films minces à $1\,897\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Cette valeur est proche de la valeur de densité de l'homopolymère poly(fluorure de vinylidène) qui est de $1\,800\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ [112].

Les observations par MEB suivant la section des échantillons ont permis de déterminer l'absence de porosité micrométrique dans les films minces de terpolymère comme l'illustre la Figure 42.

Les observations par MET ne mettent en évidence aucune nanostructure particulière, comme l'illustre la Figure 43. En effet, les films minces observés apparaissent sans organisation spécifique tout en étant homogènes. Les terpolymères présentent d'après la littérature, des structures cristallines sphérolites de très faibles dimensions aux interfaces faiblement marquées avec la phase amorphe [120]. Ainsi, il est attendu que la mise en évidence par microscopie électronique à transmission reste difficile.

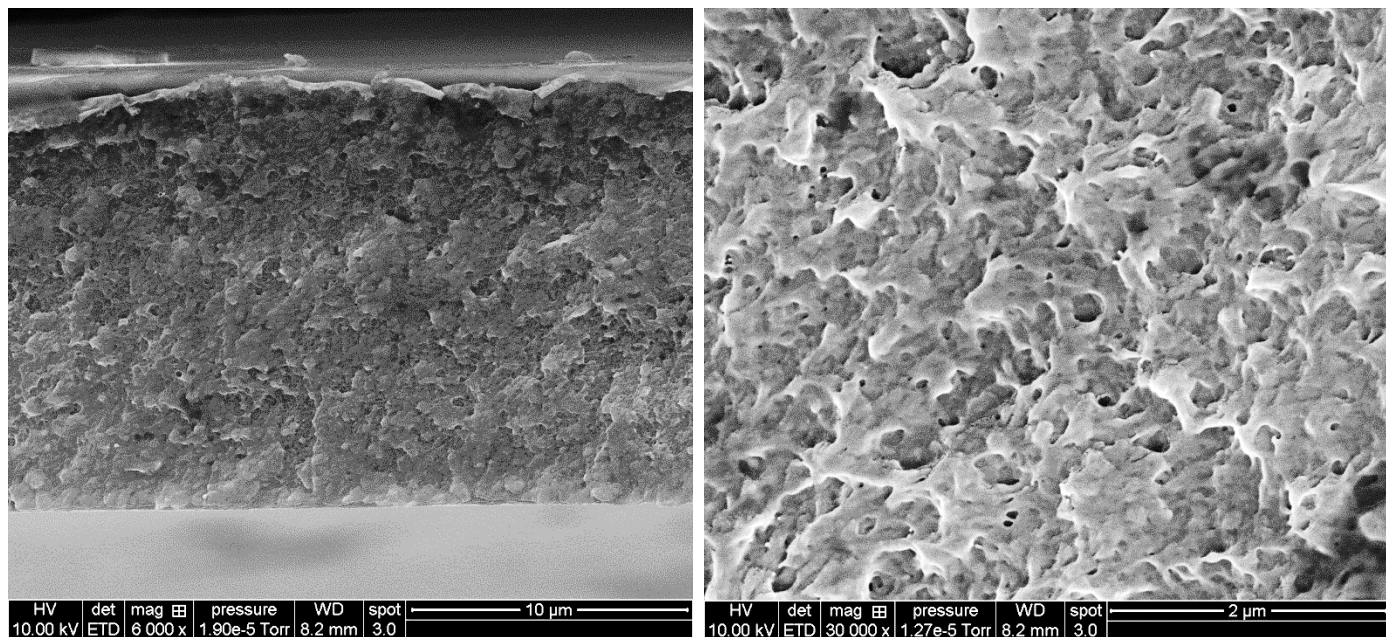


Figure 42 : Clichés MEB d'un échantillon de terpolymère 1 sous formes de films minces (différents grossissements).

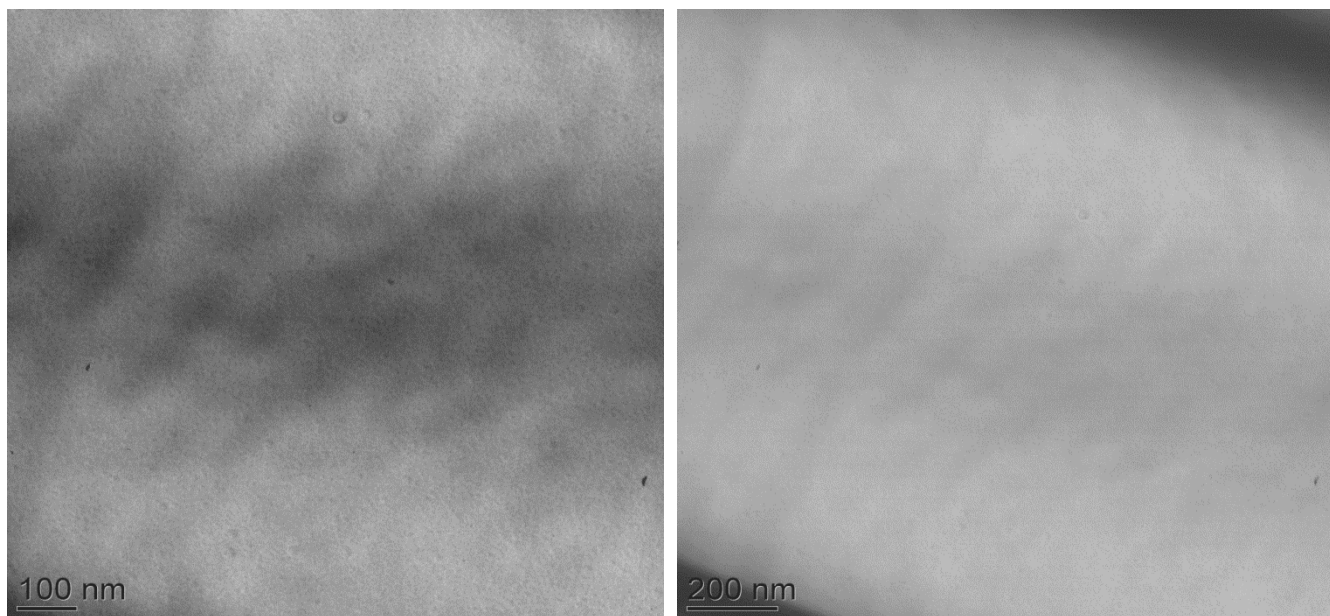


Figure 43 : Clichés TEM d'un échantillon de terpolymère 2 sous la forme de films minces (à différents grossissements).

Les différentes phases cristallines, associées à l'unité VDF, peuvent être identifiées par combinaison des analyses par spectroscopie infrarouge et par diffraction des rayons X. En effet, la spectrométrie infrarouge permet de différencier la phase α des phases β et γ , alors que la diffraction des rayons X permet de différencier la phase β des phases α et γ [74, 80-87]

La littérature référence les longueurs d'ondes caractéristiques des différentes phases cristallines du P(VDF) comme le montre le Tableau 4 et la Figure 44 [74, 80, 82-85].

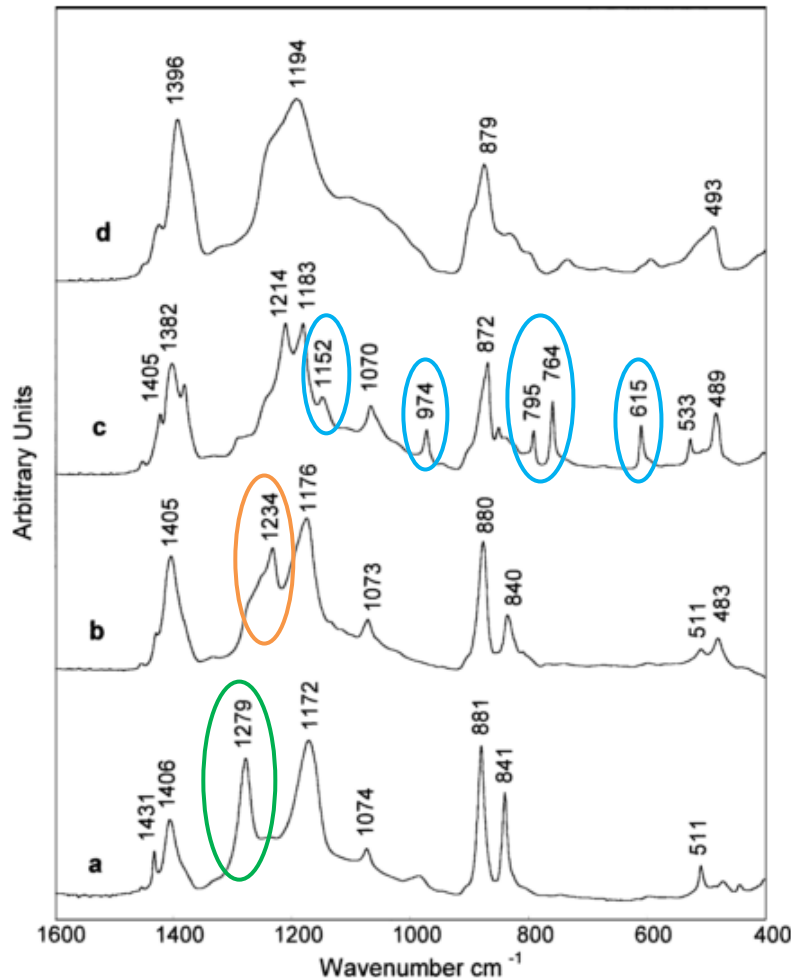


Figure 44 : Spectres FT-IR des différentes phases cristallines : a) β , b) γ , c) α ; et de la phase amorphe d) [85].

Tableau 4 : Tableau récapitulatif des longueurs d'ondes IR des phases cristallines du P(VDF) [74, 80, 82-85].

| Phase cristalline | Pic caractéristique (cm ⁻¹) |
|-------------------|--|
| α | 1 152, 974, 855, 795, 764, 615, 533, 408 |
| β | 1 431, 1 406, 1 279, 840, 444 |
| γ | 1 405, 1 234, 840, 833, 512, 430 |

Comme l'illustre la Figure 44 et le Tableau 4, les phases β et γ ont des longueurs d'ondes caractéristiques qui sont proches, alors que la phase α présente de nombreux pics en dessous de $1\ 200\text{ cm}^{-1}$. De plus, la présence de la phase amorphe dans le matériau se traduit par un pic large à $1\ 194\text{ cm}^{-1}$ [85] comme le montre la Figure 44-d).

Le spectre de films minces de terpolymère en mode transmission est présenté sur la Figure 45. Ce mode qualitatif permet de couvrir toute la gamme de longueurs d'ondes associées aux pics caractéristiques des différentes phases cristallines en prenant en compte la totalité de l'épaisseur des films. Cependant, l'épaisseur des films induit une saturation entre $1\ 195$ et $1\ 168\text{ cm}^{-1}$. Pour parer cela et obtenir une indication dans cette gamme de longueur d'onde, le mode ATR a été utilisé et est présenté sur la Figure 36-a), bien que ce mode ne caractérise qu'une épaisseur de 3 à 4 μm depuis la surface, soit un quart de l'épaisseur des films minces de terpolymère.

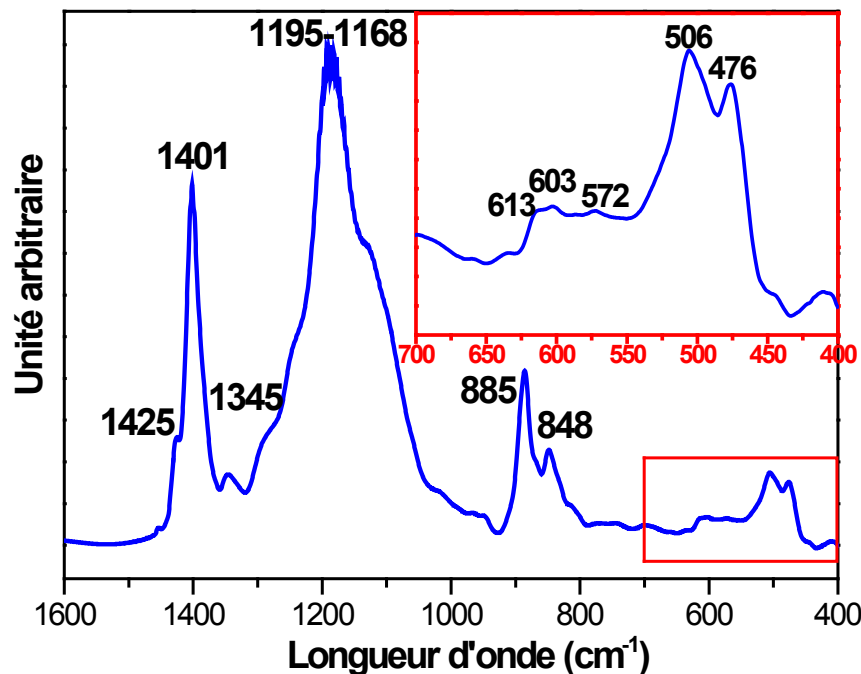


Figure 45 : Spectre FT-IR des films minces de terpolymère 2 en mode transmission à température ambiante.

Dans un premier temps, l'analyse de ce spectre met en évidence la présence de la phase amorphe à travers la présence d'un pic large entre $1\ 300$ et $1\ 000\text{ cm}^{-1}$, et dont le sommet du pic est compris entre $1\ 195$ et $1\ 168\text{ cm}^{-1}$. Les valeurs de ce nombre d'onde sont en accord avec celles de la littérature comme l'illustre la Figure 44-d).

Dans un second temps, l'étude des autres pics de ce spectre ne permet pas de mettre en évidence la présence de la phase α . En effet, bien que les longueurs d'ondes soient légèrement décalées par rapport à la littérature en raison de la présence des unités TrFE et CTFE, aucun pic caractéristique de la phase α n'est présent en-dessous de $1\ 200\text{ cm}^{-1}$, comme par exemple vers $1\ 152$, 974 , 795 , 764 et 615 cm^{-1} .

Le spectre du terpolymère présente deux pics à 885 et 848 cm^{-1} pouvant être associés aux pics des phases β et γ vers 881 et 840 cm^{-1} , ainsi que deux autres pics à 1 425 et 1 400 cm^{-1} associables aux pics de la phase β à 1 431 et 1 406 cm^{-1} . L'analyse du spectre obtenu par le mode ATR met en évidence deux pics proches à 1 171 et 1 122 cm^{-1} qui peuvent être attribués aux pics de la phase γ à 1 234 et 1 176 cm^{-1} .

Les phases β et γ sont difficilement différenciables en raison de leur conformation proche [74].

La différenciation entre ces phases peut être faite par diffraction des rayons X [74, 81, 82, 86, 87]. En effet, les phases α et γ présentent des pics de diffraction intenses à 20 et à 18,30°, ce qui les rend plus facilement différenciables de la morphologie β qui a un seul pic de diffraction intense à 20,26°, comme l'illustre la Figure 46.

Ce pic de diffraction β est associé à la somme des plans diffractants (110) et (200) [74, 77, 95]. Les pics de diffraction de la phase γ présentent une superposition des pics à 19,20 et 20,04° qui est respectivement associé aux plans (002) et (110), ainsi qu'un pic moins intense à 18,5° qui correspond au plan cristallin (020). Les pics de diffraction de la phase α sont plus nombreux. Il y a une faible superposition des pics à 17,66 et 18,30° qui sont respectivement associés aux plans (100) et (020) et le pic le plus intense à 20° est attribué au plan (110). La phase α présente également un pic de diffraction faible à 26,56° qui est associé au plan (021) [74].

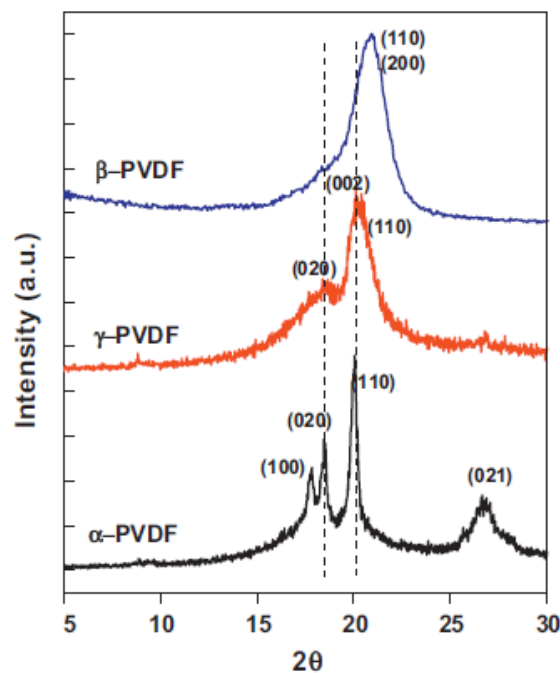


Figure 46 : Diffractogrammes des différentes phases cristallines du P(VDF) [74].

L'analyse du diffractogramme des films minces de terpolymère est représentée par la Figure 35. Elle met en évidence un pic de diffraction intense à 18,43° et un second pic beaucoup plus faible et plus large centré autour de 40°. Ce dernier pic, ou « bosse amorphe », est caractéristique de la phase amorphe du terpolymère en raison de son allure.

De plus, l'absence d'autre pic de diffraction permet d'exclure la présence des phases α et γ , permettant d'identifier la phase β comme étant la phase cristalline constituant le terpolymère, bien que la valeur répertoriée par la littérature ($2\theta = 20,26^\circ$) diffère de celle de ce terpolymère ($2\theta = 18,43^\circ$). Cette différence peut être attribuée à l'ajout des unités TrFE et CTFE et elle est également observée dans le cas du terpolymère P(VDF-TrFE-CFE) avec un pic unique intense $2\theta = 18,00^\circ$ [77] et du terpolymère P(VDF-TrFE-CTFE) avec un unique pic à $2\theta = 18,50^\circ$ [95] ou à $2\theta = 18,40^\circ$ [41], l'associant également à la phase β .

L'utilisation de la méthode de Hermans-Weidinger permet la détermination du taux de cristallinité dans les matériaux polymères semi-cristallins à partir de l'intensité entre les pics de diffraction de phase cristalline et de la bosse amorphe [121]. Cependant la déconvolution des pics de diffraction, représentée sur la Figure 47, met en évidence la superposition d'une bosse amorphe à la base du pic cristallin à $18,43^\circ$, ce qui rend délicate l'utilisation de cette méthode pour déterminer le taux de cristallinité des films minces de terpolymère.

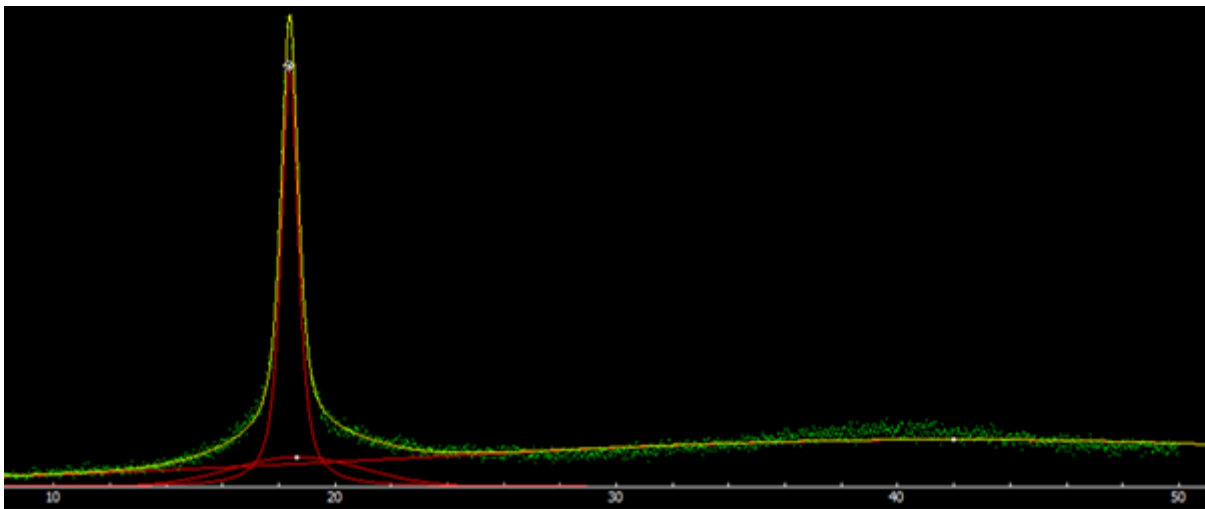


Figure 47 : Diffractogramme (vert) et fit (rouge) à l'aide du logiciel Fityk en utilisant une fonction Pseudo-Voigt avec un paramètre de 0,95 du terpolymère 1.

Il est également possible de déterminer les dimensions caractéristiques des objets diffractants, c'est-à-dire l'épaisseur des lamelles à partir de la largeur à mi-hauteur en utilisant la formule de Scherrer [86, 122].

L'application de cette formule permet d'accéder à l'épaisseur des lamelles cristallines, qui est de $88,4 \text{ \AA}$, soit $8,84 \text{ nm}$ dans le cas du pic intégrale et de $109,9 \text{ \AA}$, soit 11 nm après fit. Ces valeurs sont en accord avec celles rapportées par la littérature (10 nm) [20, 77, 95].

IV.1.3. Comportements physiques

Un certain nombre d'analyses (BDS, DMA, DSC) permettent de déterminer des comportements physiques des films minces de ce terpolymère et de déterminer la relaxation associée à la transition vitreuse, mais également celle associée à la transition ordre-désordre.

Ainsi, il est possible de déterminer si ce polymère est un ferroélectrique conventionnel ou relaxeur en observant l'évolution de la constante diélectrique ϵ' selon la température pour différentes fréquences. La dépendance en fréquence, illustrée par la Figure 48, permet de déterminer que le terpolymère P(VDF-TrFE-CTFE) est un ferroélectrique relaxeur [16].

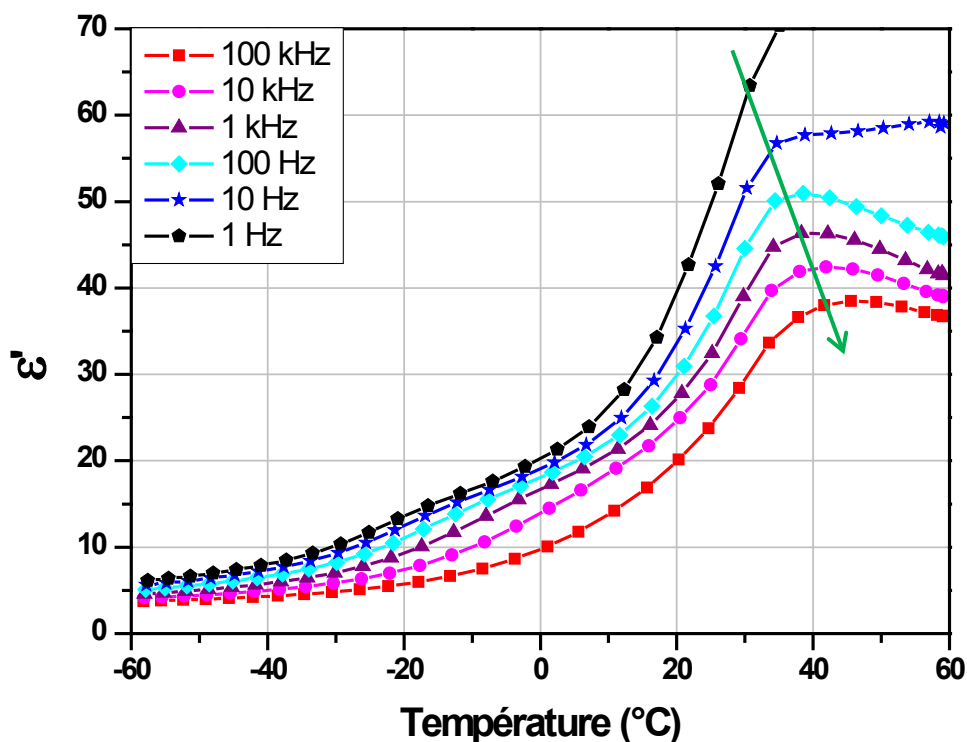


Figure 48 : Evolution de la constante diélectrique ϵ' en fonction de la température à différentes fréquences pour des films minces de terpolymère 2 (vitesse de chauffage/refroidissement de $2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, sous une pression de flux d'azote liquide de 15 mbar).

L'analyse comparative des différentes constantes diélectriques pour les deux terpolymères étudiés dans le cadre de cette thèse est représentée sur la Figure 37 et met en évidence une différence non négligeable entre les terpolymères. En effet, les propriétés diélectriques du terpolymère 1 sont plus faibles que le terpolymère 2. Ces modifications sont attribuées à la différence de composition en unité monomère entre les terpolymères.

L'étude comparative de diverses techniques d'analyses (DSC, spectroscopies diélectrique dynamique et mécanique dynamique) permet de mettre en évidence deux relaxations aux comportements différents présentes dans les films minces de terpolymère comme l'illustre les Figure 38 et Figure 49 représentant respectivement les spectres mécanique et diélectrique.

L'analyse de ces spectres diélectriques permet de déterminer les températures associées à ces deux relaxations. La plus basse, vers -20°C , présente une dépendance en fréquence comme l'illustre la Figure 49, alors que la plus élevée à proximité de la température ambiante est indépendante de la fréquence appliquée.

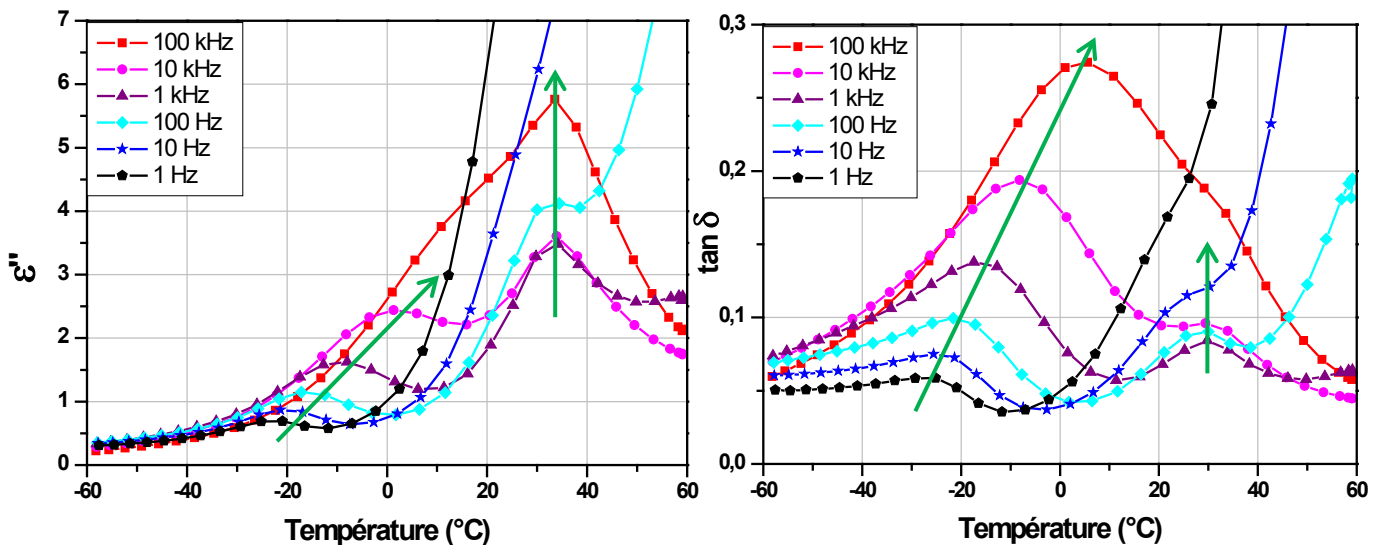


Figure 49 : Evolution de ϵ'' et $\tan \delta$ en fonction de la température à différentes fréquences pour des films minces de terpolymère 2 (vitesse de chauffage/refroidissement de $2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, sous une pression de flux d'azote de 15 mbar).

Les analyses thermomécaniques dynamiques montrent la présence de ces deux relaxations à des températures similaires aux analyses diélectriques à la même fréquence, comme l'illustre la Figure 38. Le pic présent voisin de -30°C est clairement associé à la transition vitreuse (T_g). Le second pic est associé au phénomène observé par analyse thermique DSC et spectroscopie diélectrique et est accompagné d'une chute du module de conservation (E').

Afin de s'assurer des comportements en fréquence de ces deux relaxations, des analyses mécaniques ont été réalisées aux fréquences de 5 et 10 Hz (Tableau 5). Une très faible dépendance avec la fréquence pour la seconde relaxation, au regard de celle de la transition vitreuse avec la fréquence, confirme que cette relaxation à proximité de la température ambiante est indépendante de la fréquence.

Tableau 5 : Tableau récapitulatif de l'étude des transitions et relaxations selon la fréquence utilisée.

| | T_{α} (°C) | Température (transition de phase) (°C) |
|--------------|-------------------|--|
| 5 Hz | $-24 \pm 0,5$ | 27 ± 1 |
| 10 Hz | $-22 \pm 0,5$ | 27 ± 1 |

Les relaxations de l'homopolymère P(VDF) sont largement décrites dans la littérature et sont associées à des températures spécifiques détectées par spectrométrie diélectrique et mécanique [90, 91, 122].

Ainsi, la relaxation γ présente aux alentours des $-100^{\circ}/-80^{\circ}\text{C}$ est attribuée à des mouvements locaux des segments de chaînes polymère dans les régions amorphes du polymère [90, 122, 123]. La relaxation β présente à -40°C est attribuée à des mouvements micro-Brownien dans les régions amorphes qui sont la manifestation de la transition vitreuse [90, 91, 122]. La dernière relaxation α ou β' est présente entre 35 et 55°C [90, 122]. Cette dernière possède plusieurs attributions selon la littérature. Ainsi, Fukada et Ceccorulli l'attribuent à des mouvements moléculaires dans les régions cristallines [90, 122] et Hahn l'attribue à des mouvements de segments à l'interphase cristallite-amorphe [124]. Boyer suggère plutôt la présence des deux T_g reliées aux régions libres et contraintes de la phase amorphe [125]. Loufakis et Wunderlich l'attribuent à l'existence de « condis » (mésophases dans la phase cristalline ou dans des oligomères désordonnés) dans la transition vitreuse [126].

La relaxation à basse température présente donc un décalage vers les plus hautes températures suivant l'augmentation de la fréquence. Ce phénomène est caractéristique d'une relaxation principale et peut être associé à la transition vitreuse T_g aux environs de -20°C [122].

La seconde relaxation proche de la température ambiante (30°C) est indépendante de la fréquence appliquée et donc ne peut pas être associée à une relaxation proprement dite, bien que l'homopolymère P(VDF) présente une relaxation β' voisine de 35°C [122]. Nous attribuerons ce phénomène à une transition de phase en raison de son indépendance en fréquence. Cette transition voisine de la température ambiante est comme on l'a vu également mise en évidence par analyse thermique DSC des films minces sous forme d'un endotherme (Figure 33). Plusieurs hypothèses sont avancées dans la littérature quant à l'origine de cette transition [119, 127]. Ainsi, Fröbing observe une transition similaire pour le copolymère P(VDF-HFP) à travers la présence d'un endotherme sur les analyses DSC (Figure 50-a)) mais également par spectroscopie diélectrique avec une relaxation indépendante de la fréquence (Figure 50-b)) et par spectroscopie mécanique avec la présence d'une relaxation à température élevée supplémentaire à l'homopolymère P(VDF) (Figure 50-c)). Il l'attribue à la fusion de cristallites secondaires qui se seraient formées pendant un stockage sur une longue période [127], alors que Serghei l'observe pour le copolymère P(VDF-TrFE) à travers la présence d'endothermes par analyse DSC qu'il corrèle avec la dérivée première de la permittivité diélectrique en fonction de la température obtenue par spectroscopie diélectrique (Figure 51) l'attribuant alors à la transition de Curie [119].

De plus, dans le cas de cette étude, cette transition de phase est également associée au maximum de l'effet électrocalorique (Chapitre 4), ce qui tend à identifier cette transition de phase comme étant la transition ordre-désordre, comme le rapporte Serghei [119]. En effet, il est admis que l'effet électrocalorique est maximum près de cette transition de phase ferroélectrique [12].

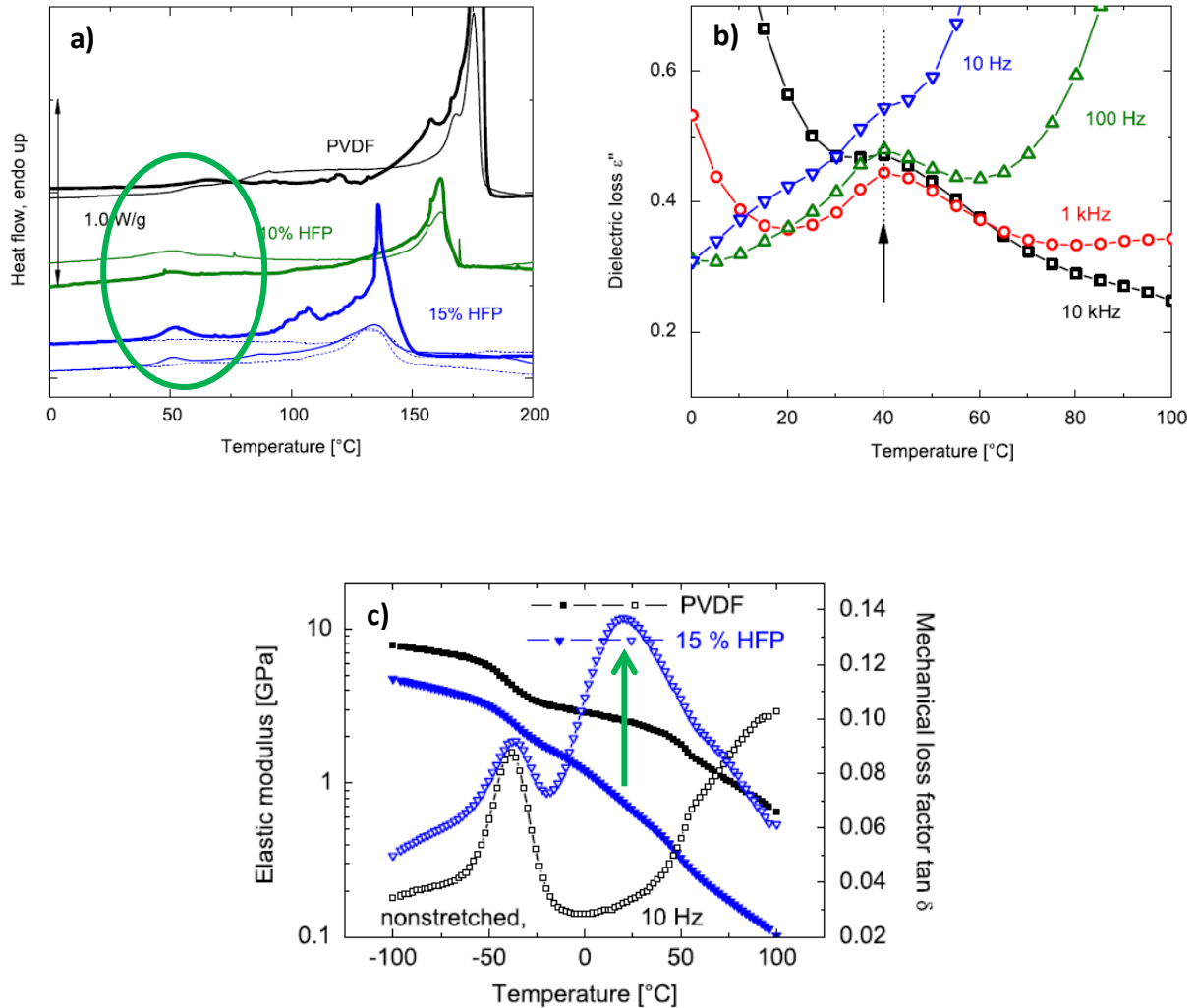


Figure 50 : Analyses a) DSC, b) diélectrique et c) mécanique du P(VDF-HFP) mettant en évidence une transition indépendante de la fréquence [127].

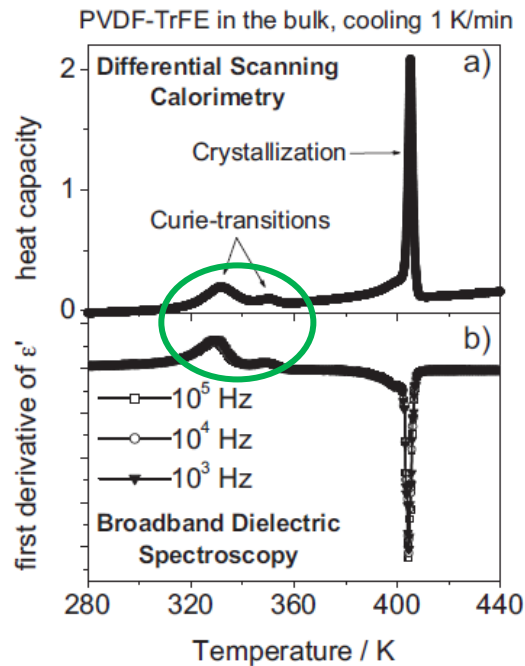


Figure 51 : Analyse par DSC et spectrométrie diélectrique (dérivée première de ϵ' en fonction de la température) pour du P(VDF-TrFE) [119].

IV.1.4. En résumé

Les différentes techniques analytiques ont permis de caractériser les films minces de terpolymère. Ainsi, à partir des spectres RMN du proton et du fluor, la composition de chaque terpolymère a été déterminée et est en accord avec la littérature et avec les données fournies par Piezotech. Il en est de même pour les masses molaires et l'indice de polydispersité, déterminés par chromatographie d'exclusion stérique, qui sont en accord avec les brevets établis pour une polymérisation radicalaire classique, technique de synthèse utilisée pour le terpolymère P(VDF-TrFE-CTFE).

Des traces d'eau ou d'autres éléments dans les films minces de polymère n'ont pas été mises en évidence à travers ces analyses par RMN et chromatographie.

Les propriétés thermiques (températures caractéristiques des zones cristallines et de tenue en température) ont été déterminées par analyses DSC et ATG. De plus, le taux de cristallinité de ces films minces a également été déterminé par DSC.

Les différentes analyses morphologiques ont permis de déterminer la densité de ces films par pycnométrie et l'absence de porosité à travers l'observation de clichés MEB. De plus, les clichés MET n'indiquent pas d'organisation spécifique des films minces tout en étant homogènes, bien que des sphérolites de très faibles dimensions soient attendus d'après la littérature.

La combinaison des analyses par diffraction des rayons X et par spectroscopie infrarouge a permis de déterminer la phase cristalline du terpolymère, l'assimilant à la phase cristalline β de l'homopolymère. De plus, ces analyses par DRX ont permis de déterminer l'épaisseur des lamelles cristallines de l'ordre de 10 nm, ce qui est en accord avec la littérature. Cependant, il est délicat de déterminer le taux de cristallinité par cette technique en raison de la superposition d'une bosse amorphe à la base de l'unique pic cristallin.

Les analyses par spectroscopie diélectrique dynamique et mécanique dynamique ont mis en évidence la température de transition vitreuse du terpolymère à -30°C . De plus, les analyses croisées par spectroscopie diélectrique dynamique et mécanique dynamique, mais aussi par analyse thermique DSC et par mesure électrocalorique ont permis de déterminer la température associée à la transition de phase ordre-désordre propre aux matériaux ferroélectrique en accord avec la littérature.

IV.2. Caractérisations des matériaux composites magnéto-caloriques

Afin d'étudier l'influence de la dispersion de ces charges magnéto-caloriques dans une matrice polymère, plusieurs composites massifs ont été réalisés contenant des taux massiques de microparticules magnéto-caloriques différents : 0%, 30% et 50%, comme l'illustre la Figure 52.

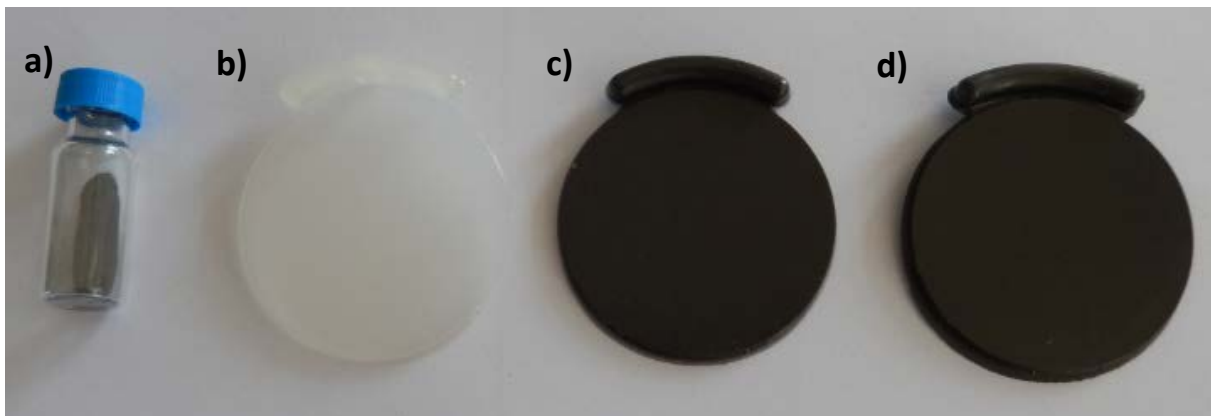


Figure 52 : Photos des différents composites : c) 30% et d) 50% ; ainsi que des éléments de réalisation : b) 0%, et a) poudre magnéto-calorique.

Le calcul utilisé pour obtenir la fraction volumique de charges pour le microcomposite chargé à 50% en masse est le suivant :

$$m_{\text{totale}} = m_{\text{particules}} + m_{\text{polymère}} \text{ et donc } m_{\text{particules}} = m_{\text{polymère}} = \frac{1}{2} m_{\text{totale}}$$

La masse peut être exprimée selon la masse volumique et le volume par l'expression suivante: $m = \rho * V$; permettant d'obtenir l'équation suivante :

$$\rho_{\text{total}} * V_{\text{total}} = \rho_{\text{particules}} * V_{\text{particules}} + \rho_{\text{polymère}} * V_{\text{polymère}}$$

De plus, on peut établir l'équation suivante : $V_{total} = V_{particules} + V_{polymère}$
 $\Rightarrow V_{particules} = V_{total} - V_{polymère}$

Ainsi on peut utiliser cette dernière pour exprimer l'équation des masses :

$$\rho_{total} * V_{total} = \rho_{particules} * V_{particules} + \rho_{polymère} * V_{polymère}$$

$$\rho_{total} * V_{total} = \rho_{particules} * (V_{total} - V_{polymère}) + \rho_{polymère} * V_{polymère}$$

$$V_{polymère} * (\rho_{polymère} - \rho_{particules}) = V_{total} * (\rho_{total} - \rho_{particules})$$

$$V_{polymère} = V_{total} * \frac{(\rho_{total} - \rho_{particules})}{(\rho_{polymère} - \rho_{particules})}$$

Connaissant la masse volumique apparente des particules magnétocaloriques (7 g.cm⁻³ [128]) et du polymère (1 g.cm⁻³ [112]) et la masse volumique du composite déterminée par pycnométrie à hélium de 1,4 g.cm⁻³, on peut écrire l'équation suivante :

$$V_{polymère} = V_{total} * \frac{(1,4 - 7)}{(1 - 7)} = V_{total} * \frac{-5,6}{-6} = 0,93 * V_{total}$$

Ainsi le volume du polymère correspond à 93% du volume total et le volume occupé par les particules correspond à 7% du volume total du microcomposite ayant un taux de charge massique de 50%. Cependant, la masse volumique du microcomposite est physiquement non-pertinente. En effet, cette valeur de 1,4 g.cm⁻³ est faible en comparaison de celle calculée à partir d'une loi des mélanges, qui est de 4 g.cm⁻³.

IV.2.1. Analyses physico-chimiques et comportements physiques

Les études physico-chimiques de ces microcomposites et de leurs composants initiaux (particules magnétocaloriques et matrice polymère) ont été réalisées à travers des analyses thermiques DSC et thermomécaniques ATG. Ces résultats par analyse DSC sont représentés sur la Figure 53 et sont récapitulés Tableau 6.

L'analyse des thermogrammes des différents matériaux indiquent que les températures caractéristiques de la matrice polymère ne sont pas affectées par la présence des particules magnétocaloriques. De plus, l'évolution des enthalpies de fusion et de cristallisation de la matrice PP des microcomposites en référence à la matrice polymère, met en évidence une dépendance selon la proportion de matrice dans les microcomposites.

L'analyse des thermogrammes des particules magnétocaloriques et des microcomposites indiquent la présence d'un endotherme à 16°C qui correspond à la température de transition de la phase ferromagnétique à la phase paramagnétique (température de Curie) de ces particules. De plus, l'évolution de l'enthalpie associée à cette transition est dépendant de la fraction massique de charges magnétocaloriques contenues dans les microcomposites.

L'absence de modification des températures caractéristiques de la matrice polymère et des particules magnétiques dans les différents microcomposites indique une absence de matrice à l'intérieur des agrégats. Ces observations confirment les très faibles interactions présentes entre les deux phases, matrice de polypropylène et microparticules de La(Fe,Si)H : pas d'interaction en surface induisant une cristallisation spécifique (comme épitaxie, transcrystallinité) et des conséquences sur la mobilité moléculaire.

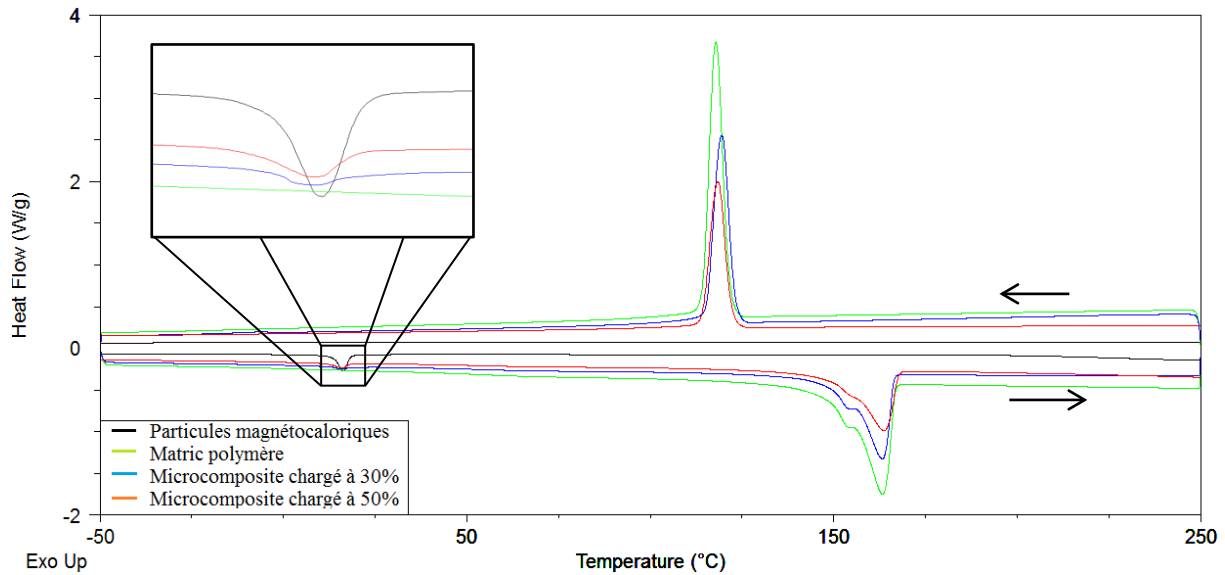


Figure 53 : Thermogrammes des différents matériaux microcomposites, de la matrice polymère et des particules magnéto-caloriques (1^{ière} montée et descente - rampe de 10 K.min⁻¹).

Tableau 6 : Analyses DSC pour les différents matériaux.

| Echantillons | Température de fusion (°C) | ΔH_{fus} (J.g ⁻¹) | Température de cristallisation (°C) | ΔH_{cris} (J.g ⁻¹) | Température de Curie (°C) | ΔH_{Curie} (J.g ⁻¹) |
|-------------------------------|----------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|--|---------------------------|---|
| Particules magnéto-caloriques | - | - | - | - | 16 | 6,17 |
| Matrice polymère (PP) | 163 | 83,70 | 118 | 92,61 | - | - |
| Microcomposite chargé à 30% | 163 | 65,12 | 119 | 70,21 | 16 | 0,88 |
| Microcomposite chargé à 50% | 164 | 52,45 | 118 | 55,81 | 16 | 1,77 |

Les analyses thermogravimétriques des microcomposites et de la matrice polymère sous atmosphère d'air et d'azote sont récapitulées dans le Tableau 7. Les résultats obtenus pour des particules magnéto-caloriques ne sont pas présentés ici car elles ne sont pas pertinentes en raison de réactions d'oxydation au-dessus de 300°C. Des analyses sous atmosphère d'argon ont également été réalisées mais conduisent au même problème d'oxydation.

Ces analyses mettent en évidence le fait que les températures de dégradation, sous air et sous azote, ne sont que peu modifiées par la présence des particules magnéto-caloriques. L'absence de dégradation des particules indique qu'elles sont enrobées par la matrice polymère et sont ainsi protégées quant à leur exposition à l'atmosphère.

Tableau 7 : Analyses ATG pour les différents matériaux.

| Echantillon | Air | | Azote | |
|-------------|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------|
| | T° dégradation (°C) | Perte de masse (%) | T° dégradation (°C) | Perte en masse (%) |
| Particules | - | - | - | - |
| PP | 220 | 99 | 310 | 99 |
| PP+30% | 208 | 75 | 337 | 74 |
| PP+50% | 215 | 58 | 332 | 59 |

IV.2.2. Analyses morphologiques

L'observation des particules magnéto-caloriques par microscopie optique met en évidence la présence de particules isolées ayant une taille de l'ordre de 2 µm, mais également la présence d'agrégats de différentes tailles (de 5 et 10 µm) (Figure 54).

La distribution de ces particules dans les microcomposites est similaire à la poudre seule (Figure 55). Des agrégats de tailles différentes sont néanmoins présents dans les deux microcomposites et également des objets plus petits.

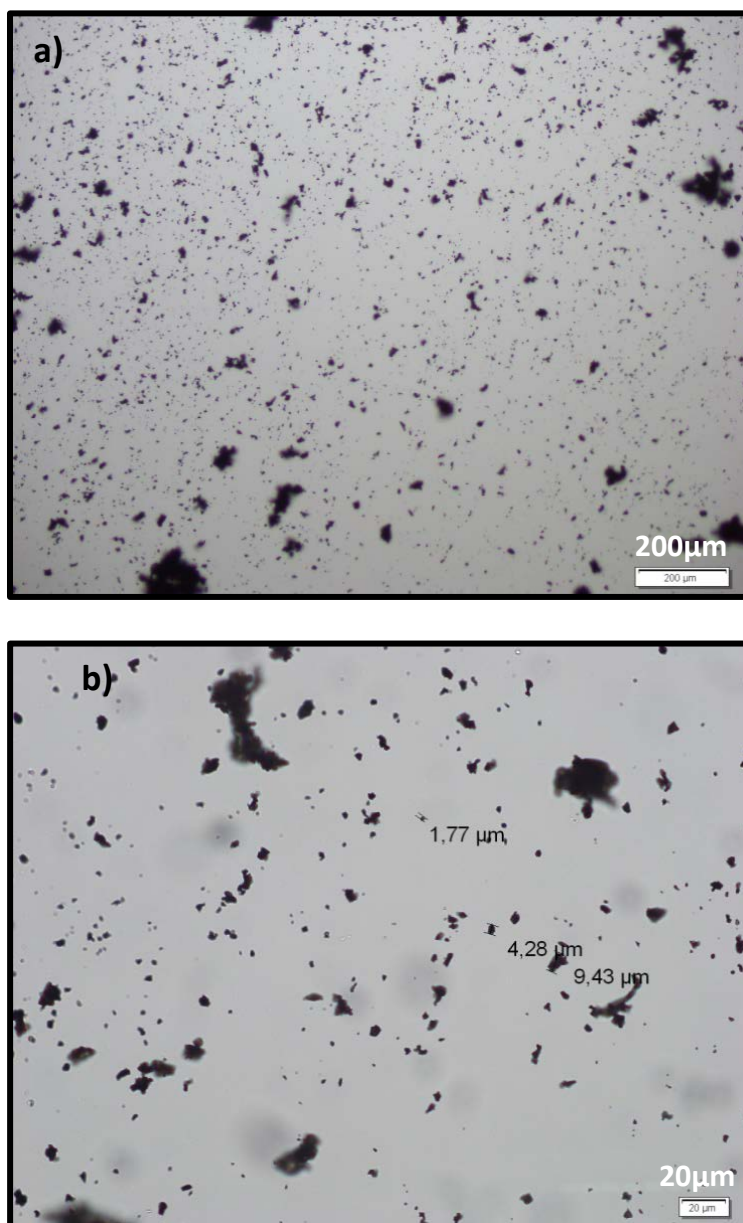


Figure 54 : Microscopies optiques des particules magnéto-caloriques à différents grossissements.

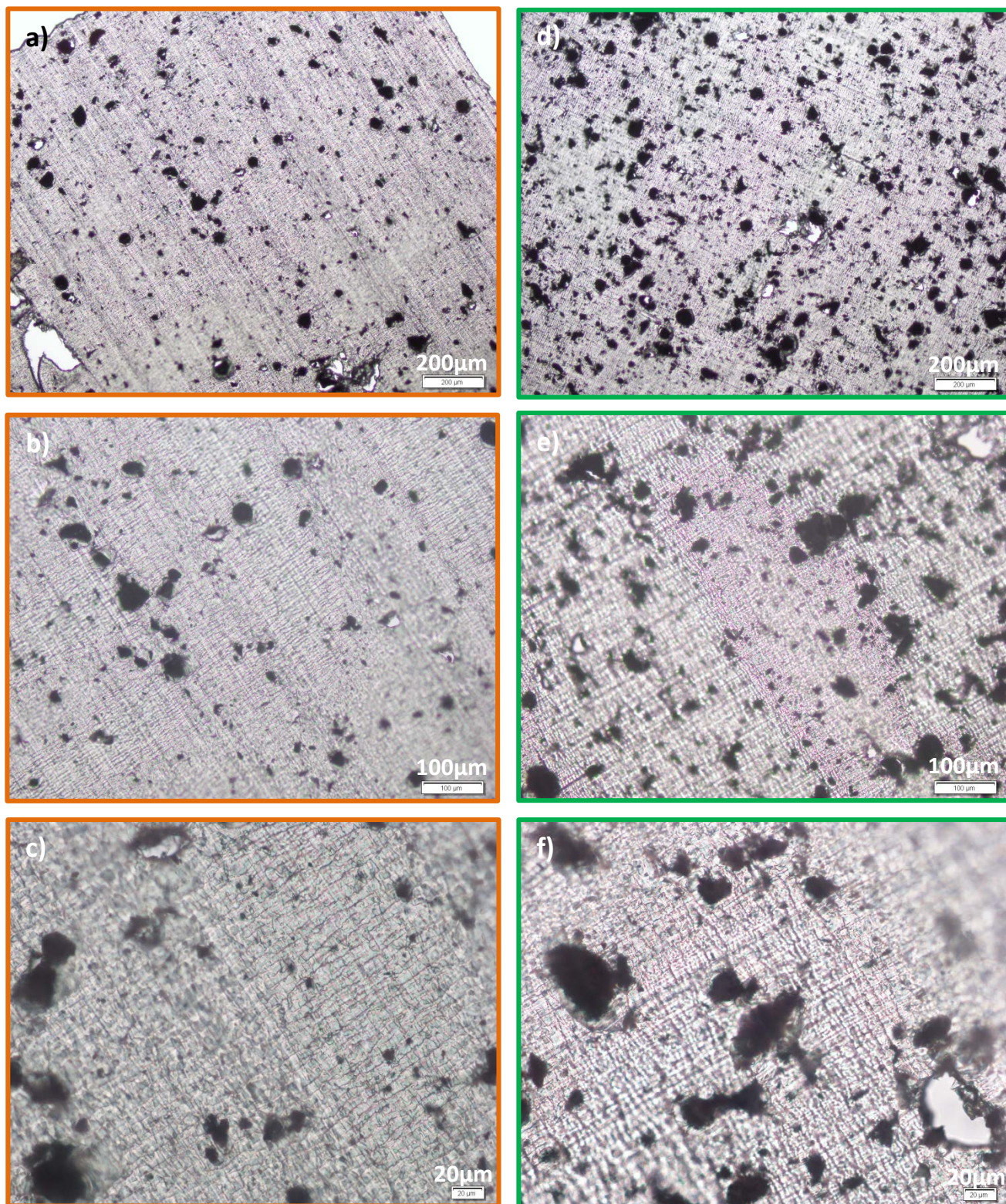


Figure 55 : Microscopies optiques des microcomposites magnétocaloriques avec des fractions massiques de 30% (encadrés orange de a à c) et de 50% (encadrés vert de d à f).

Les observations par microscopie électronique à balayage (MEB) ont été réalisées sur des échantillons ayant des préparations différentes (surfaçage et fracture dans l'azote liquide) afin de pouvoir observer la répartition des charges magnétocaloriques dans la matrice polymère mais aussi la composition des agrégats formés.

L'observation de la poudre de particules seules (placées sur un scotch carbone) permet de mettre en évidence la présence de particules de tailles et de formes différentes comme l'illustre la Figure 56-a). En effectuant différents grossissements sur ces particules (Figure 56-b) -c) et -d)), il apparaît que la poudre présente des agrégats de tailles différentes (entre 60 et 40 μm) ainsi que de petits débris en surface de particules plus grosses, comme le montre les clichés c) et d) de la Figure 56.

L'observation de la matrice polymère seule sert de référence à l'observation des composites (Figure 57).

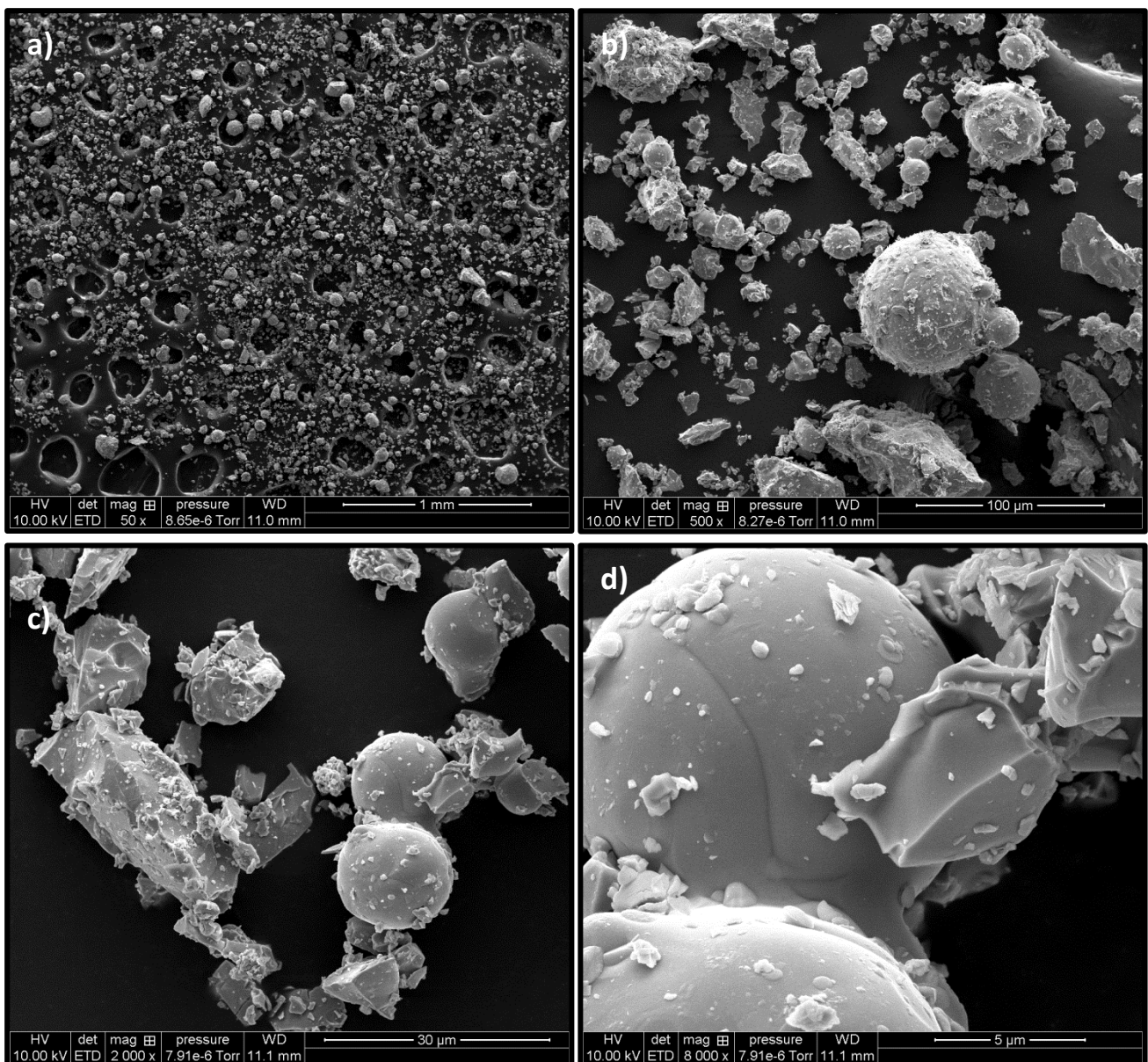


Figure 56 : Micrographies de particules magnétocaloriques $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})\text{H}$ à différents grossissements.

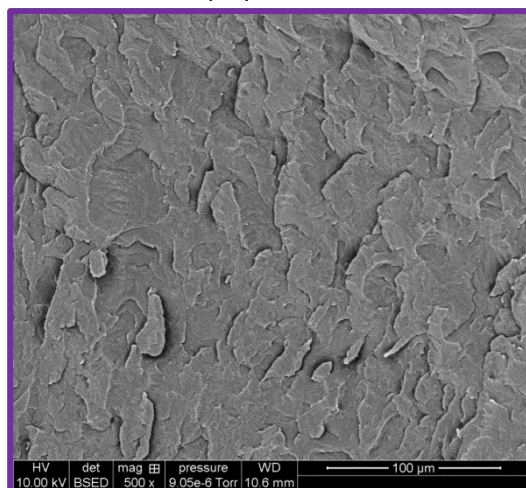


Figure 57 : Micrographie d'un échantillon fracturé de matrice polypropylène.

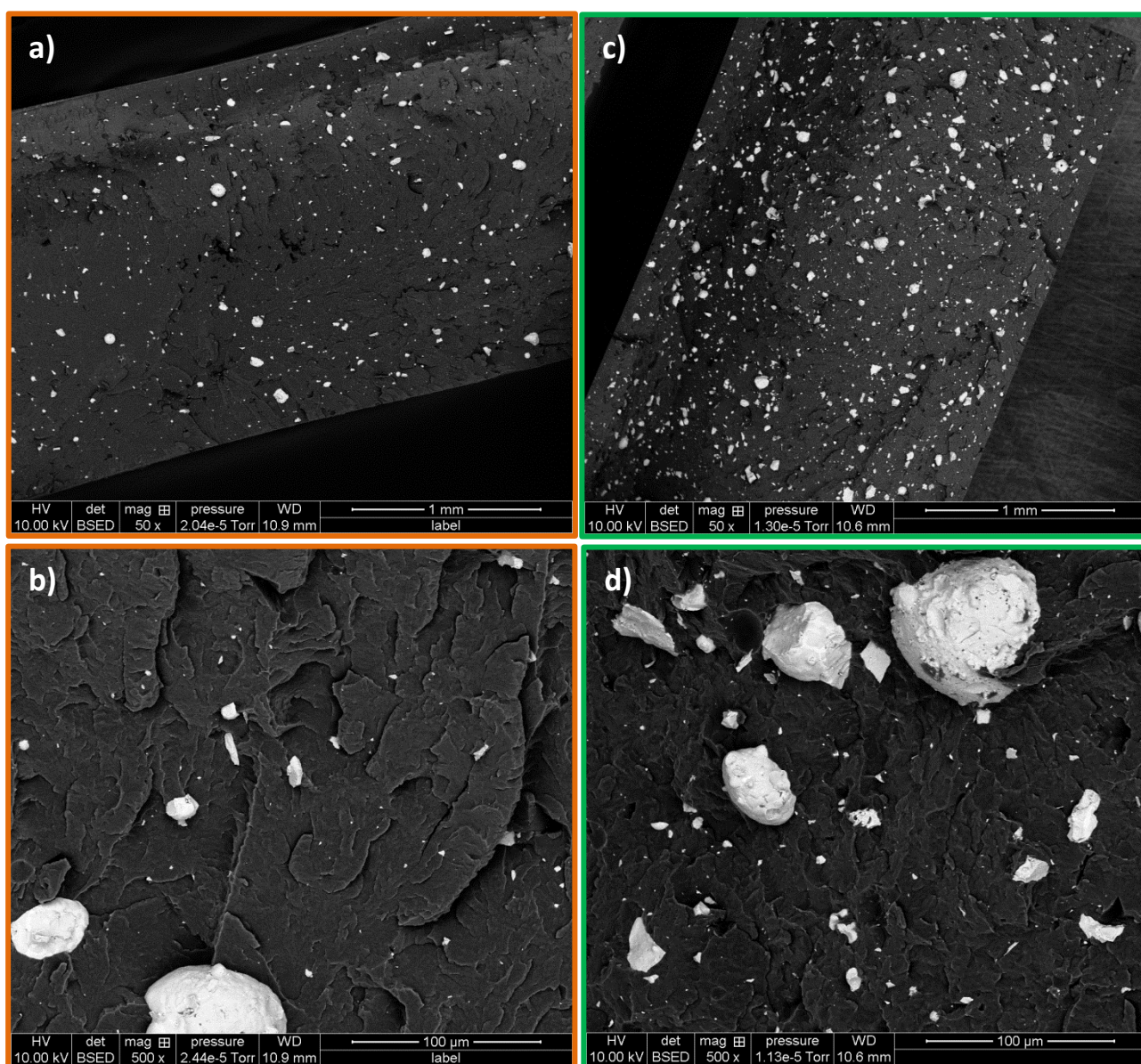


Figure 58 : Micrographiques de microcomposites à 30% (a, b) et 50% (c, d) de microparticules de La(Fe,Si)H à différents grossissements.

L'observation de la dispersion des particules magnéto-caloriques dans les différents microcomposites permet d'identifier une dispersion homogène avec également la présence d'agrégats de tailles variées (Figure 58).

Afin de caractériser la distribution de la taille des microparticules dans les microcomposites, une analyse à partir des clichés MEB (Figure 56-b) et Figure 58-b) et -d)) a été réalisée et est présentée sur la Figure 59.

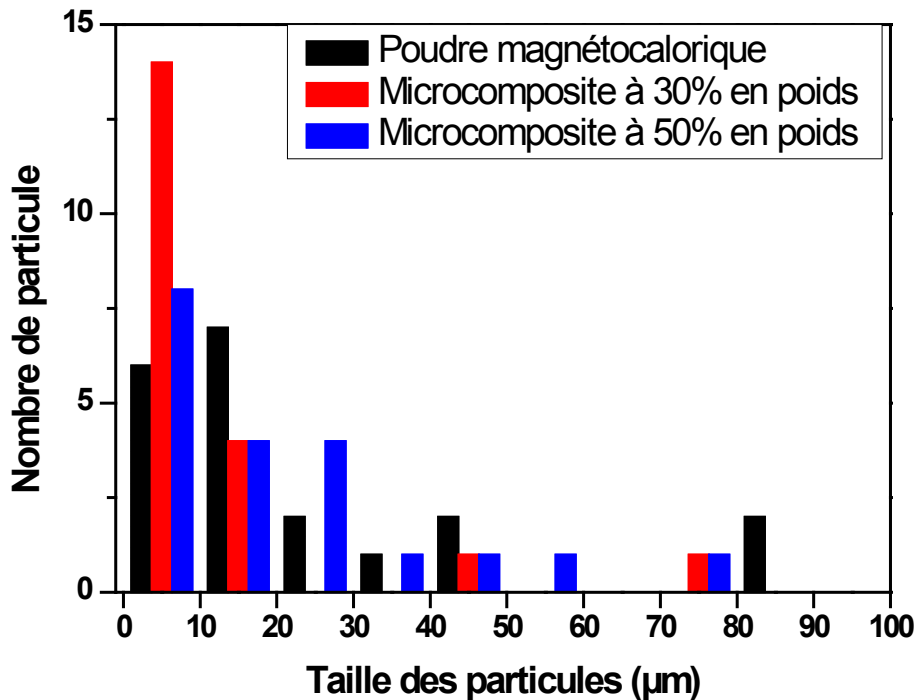


Figure 59 : Histogramme représentant la distribution de la taille des particules magnéto-caloriques La(Fe,Si)H pour les microcomposites chargés à 30 et 50% en masse et pour la poudre de La(Fe,Si)H.

L'analyse de la distribution de la taille des particules met en évidence la présence de particules de petite taille en nombre important et de peu de particules de taille importante dans le microcomposite chargé à 30% en masse, ce qui indique une fragmentation des agrégats de particules lors de la mise en forme.

De plus, la distribution en nombre et en taille reste proche entre la poudre de particule magnéto-calorique et le microcomposite chargé à 50% en masse, ce qui indique une répartition homogène des particules, sans modification, dans ce microcomposite.

IV.2.3. En résumé

Les différentes techniques analytiques ont permis de caractériser les microcomposites ayant des taux de charges massiques différents (30 et 50 %) mais également les composants initiaux (matrice polymère et particules magnéto-caloriques). Ainsi, à partir des analyses thermiques DSC, les températures caractéristiques de la matrice polymère ont été déterminées et sont conservées dans les microcomposites. De plus, ces analyses ont permis de mettre en évidence la température de Curie des particules magnéto-caloriques, température associée à la transition ferromagnétique-paramagnétique, mais également sa conservation dans les microcomposites.

L'analyse des morphologies de ces matériaux a été réalisée avec l'aide d'observations par microscopie optique et électronique à balayage (MEB), mettant en évidence une répartition homogène en taille et en nombre des particules magnéto-caloriques dans le microcomposite chargé à 50% en masse et une diminution de la taille des particules dans le microcomposite chargé à 30% en masse.

De plus, ces analyses indiquent que les particules magnéto-caloriques ont tendance à être enrobées dans la matrice polymère, sans interaction spécifique, ce qui leur assure une protection face à de potentielles dégradations sous atmosphère oxydante (air).

V. Conclusion

Ce chapitre permet d'exposer les matériaux sélectionnés pour les études électro-caloriques et magnéto-caloriques, ainsi que les mises en forme choisies. De plus, ces matériaux ont été caractérisés à travers des nombreuses analyses physico-chimiques, thermiques et morphologiques.

Ces analyses ont mis en évidence les comportements physiques (relaxations et transitions de phase) présents dans les matériaux électro-caloriques et magnéto-caloriques.

Ces études ont pour but de connaître les caractéristiques physico-chimiques et morphologiques de ces matériaux afin d'identifier par la suite les relations entre la structure, la morphologie et les effets électro-calorique et magnéto-calorique.

Chapitre 3

Dispositif expérimental développé pour l'effet électrocalorique dans le terpolymère P(VDF-TrFE-CTFE)

Sommaire

| | |
|--|------------|
| I. Généralités sur les systèmes de mesures de l'effet électrocalorique et magnétocalorique..... | 95 |
| I.1. Mesure indirecte..... | 95 |
| I.1.1. Cas de l'effet électrocalorique..... | 96 |
| I.1.2. Cas de l'effet magnétocalorique..... | 97 |
| I.2. Mesure directe..... | 98 |
| I.2.1. Principe..... | 98 |
| I.2.2. Systèmes de mesure directe de l'effet électrocalorique..... | 98 |
| I.3. Etudes comparatives des deux types de mesure..... | 104 |
| II. Système de mesure direct développé pour l'effet électrocalorique..... | 104 |
| I.1. Description du système de mesure..... | 105 |
| I.2. Calibration du système de mesure..... | 107 |
| I.3. Caractéristiques des matériaux électrocaloriques..... | 108 |
| I.4. Exploitation des résultats obtenus..... | 109 |
| III. Conclusion..... | 111 |

Ce chapitre se propose d'exposer les différentes méthodes de caractérisation des effets électrocalorique et magnétocalorique, mais aussi de détailler le système de mesure spécifique de l'effet électrocalorique développé dans le cadre de cette thèse, en collaboration avec le Dr. Basso de l'INRIM de Turin.

I. Généralités sur les systèmes de mesures de l'effet électrocalorique et magnétocalorique

Les effets électrocalorique et magnétocalorique sont caractérisés par une variation isotherme d'entropie et une variation adiabatique de température. Afin d'évaluer ces effets, ce sont les évolutions de ces grandeurs qui sont observées avec la température. Il existe deux types de méthodes de détection de ces effets : la méthode directe et la méthode indirecte, qui ont chacune leurs spécificités et leurs limites de validité.

I.1. Mesure indirecte

Cette détermination nécessite une modélisation thermodynamique des phénomènes comme l'illustre la Figure 60.

Elle s'effectue en deux étapes : la première consiste en la mesure de cycles de polarisation (ou d'aimantation) en fonction du champ électrique (ou magnétique) pour différentes températures. Ces isothermes $P(E,T)$ ou $M(H,T)$ sont traitées numériquement (ajustement avec un polynôme d'ordre 4 dans notre cas), puis utilisées pour calculer la variation d'entropie en s'appuyant sur les relations de Maxwell [7, 8, 15, 35].

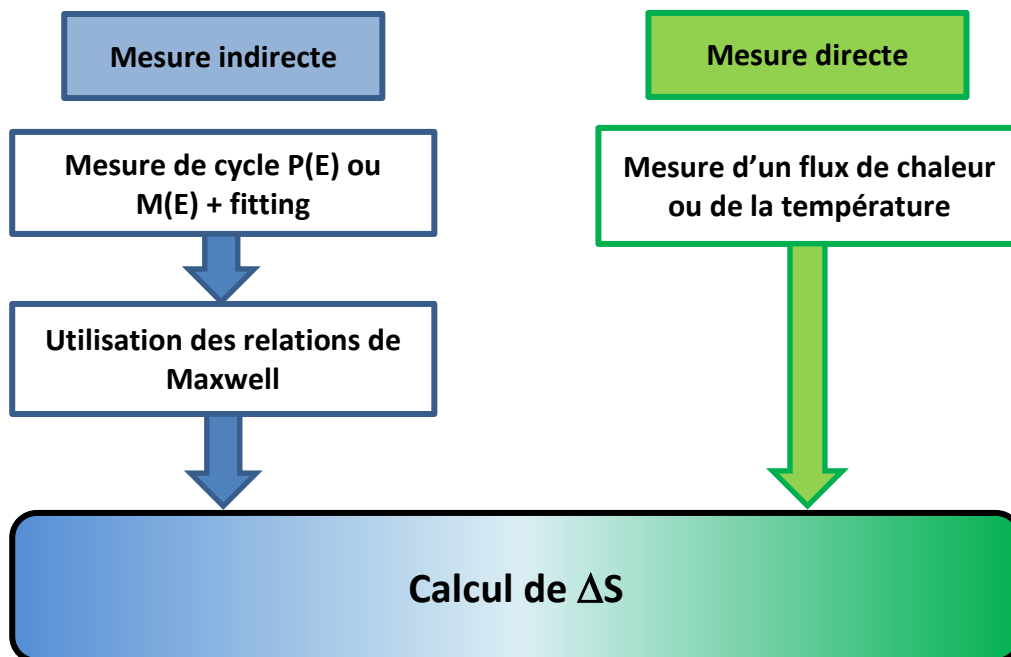


Figure 60 : Schéma représentatif des méthodes de mesures directes et indirectes.

1.1.1. Cas de l'effet électrocalorique

Les équations utilisées pour le calcul de la variation isotherme d'entropie et adiabatique de température sont les suivantes (équations 17 et 20 définies Chapitre 1):

$$\Delta S_{isotherme} = \int_{E_1}^{E_2} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E dE \quad (17)$$

$$\Delta T_{ad} = - \int_{E_1}^{E_2} \frac{T}{c_E} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E dE \quad (20)$$

La mesure des cycles de P(E) se fait le plus généralement en utilisant un circuit de Sawyer–Tower (le plus souvent à 1 kHz) dans une enceinte thermorégulée et ne nécessite pas l'adaptation d'appareils de mesure [19, 35].

Cependant, cette méthode est dépendante de l'ordre thermodynamique de la transition ordre-désordre du matériau [8]. En effet, la dérivée de la polarisation $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E$ tend vers l'infini dans le cas d'une transition thermodynamique du premier ordre car celle-ci est discontinue. Ainsi, l'utilisation stricte des relations de Maxwell pour une transition du premier ordre est incorrecte.

De plus, certaines hypothèses thermodynamiques doivent être soumises à vérification avant l'utilisation de cette méthode. En effet, d'une part, l'effet électrocalorique est décrit par ces relations comme un phénomène réversible, alors que la mesure de cycles P(E) de nos polymères met en évidence la présence d'hystérésis traduisant une certaine part d'irréversibilité.

D'autre part, le système est considéré comme isochore. Cependant, aucun contrôle du volume de l'échantillon n'est réalisé au cours des essais, or les matériaux ferroélectriques peuvent être également considérés comme piézoélectriques (comportement réversible lié à la polarisation du matériau par l'application d'une contrainte mécanique, réciproquement de se déformer sous l'action d'un champ électrique). Ainsi, ces matériaux pourraient présenter une variation de leur volume sous un champ électrique, source éventuelle d'erreurs lors de la détermination de l'effet électrocalorique.

Pour les matériaux ferroélectriques relaxeurs, l'utilisation de cette méthode de mesure de l'effet électrocalorique soulève des interrogations quant à la validité de certaines hypothèses thermodynamiques [30, 129]. En effet, cette nature ferroélectrique relaxeur n'est pas encore clairement identifiée avant la transition d'un point de vue thermodynamique et l'utilisation de la mesure indirecte est pour le moment propre à chaque matériau.

Ainsi pour le terpolymère relaxeur P(VDF-TrFE-CFE), cette méthode a été utilisée dans plusieurs études, comme détaillé dans le Chapitre 1 [15, 35, 129].

Dans le cadre de cette thèse, la validité de cette mesure indirecte sera abordée pour le terpolymère relaxeur P(VDF-TrFE-CTFE) au cours du Chapitre 4.

1.1.2. Cas de l'effet magnétocalorique

La méthode de mesure indirecte, dans le cas de l'effet magnétocalorique, nécessite de connaître les courbes d'aimantation $M(H,T)$ pour déterminer la variation d'entropie via les relations de Maxwell, et en plus la capacité calorifique $C_{p,H}$ pour déterminer la variation adiabatique de température.

Pour ce faire, les relations de Maxwell sont alors utilisées en s'appuyant sur les équations 22 et 23 définies dans le Chapitre 1 [130]. La mesure calorimétrique seule ne permet pas l'obtention de la variation adiabatique de la température [130, 131].

$$\Delta S_{isotherme} = \int_{H_1}^{H_2} \mu_0 \cdot \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{p,H} dH \quad (22)$$

$$\Delta T_{ad} = - \int_{H_1}^{H_2} \mu_0 \cdot \frac{T}{c_{p,H}} \cdot \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{p,H} dH \quad (23)$$

La méthode magnétique est dépendante de l'ordre de la transition ordre-désordre du matériau, contrairement à la méthode calorimétrique.

En toute rigueur, les relations de Maxwell peuvent être appliquées uniquement dans le cas d'un matériau ayant une transition du second ordre. En effet, la dérivée de l'aimantation selon la température $\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)$ tend vers l'infini dans le cas d'une transition thermodynamique du premier ordre à la transition car celle-ci présente une discontinuité [130].

Dans ce cas, il est thermodynamiquement plus correct d'utiliser l'équation de Clapeyron-Clausius (équation 24) [130]:

$$\frac{dH}{dT} = - \frac{\Delta S}{\Delta M} \quad (24)$$

Cependant, l'utilisation de cette équation ne fait pas l'unanimité au sein de la communauté scientifique. En effet, des comparaisons entre les mesures indirectes (Maxwell seul ou Maxwell-Clapeyron) et les mesures directes ont été faites. Il en résulte que l'utilisation des relations de Maxwell seules ne permet pas d'obtenir des valeurs similaires à la mesure directe. Mais de nombreux points de discordance sur les conditions expérimentales des mesures existent entre les différentes équipes travaillant sur l'effet magnétocalorique [130]. Ainsi, cette controverse sera exposée et la comparaison entre les deux méthodes de mesure sera abordée dans le Chapitre 4.

En attendant, il est admis que les relations de Maxwell seules peuvent être appliquées à tout système thermodynamique homogène en état de quasi-équilibre thermodynamique [130]. Contrairement à l'effet magnétocalorique, l'étude de l'effet électrocalorique est relativement récente et peu d'analyse des relations de Maxwell a été effectuée. Récemment, Lu et son équipe ont introduit l'équation de Belov-Goryaga dans la mesure indirecte pour le polymère ferroélectrique conventionnel P(VDF-TrFE) et mettent en évidence une concordance entre ces mesures et les mesures directes faites avec un calorimètre haute définition [132].

I.2. Mesure directe

Ce type de mesure est considéré comme une lecture directe des variations thermiques présentes dans le matériau sous l'action d'un champ électrique ou d'un champ magnétique, puis au calcul de la variation isotherme d'entropie et/ou de la variation adiabatique de la température, comme l'illustre la Figure 60.

I.2.1. Principe

La lecture directe des variations thermiques consiste en la mesure de la variation de la température en conditions adiabatiques en utilisant divers instruments (thermocouples [7] ou détecteurs/caméra infrarouge [14, 33, 38]) ou du flux de chaleur [37] au sein de l'échantillon.

Les différentes équipes qui étudient ces effets ont donc développé divers appareillages : calorimètre (différentiel) adiabatique, lecture directe de la température à la surface de l'échantillon avec des capteurs de températures (thermocouples, capteurs IR, caméra IR...).

Dans le cadre de cette thèse, nous avons développé un système de mesure directe de l'effet électrocalorique. C'est pourquoi les différents systèmes de mesure directe seront exposés avant de détailler le système de mesure directe réalisé.

I.2.2. Systèmes de mesure directe de l'effet électrocalorique

Les systèmes de mesure directe de l'effet électrocalorique peuvent être classés en deux catégories : les mesures de flux de chaleur et les mesures de température de l'échantillon.

La différence entre ces deux types de systèmes réside dans le fait que les mesures de variation de flux de chaleur sont faites pour la totalité de l'échantillon, alors que les systèmes de mesure de température de l'échantillon relèvent la température de l'échantillon à la surface de l'échantillon.

- Les systèmes de mesures de flux de chaleur

La mise en évidence en 1963 de l'effet électrocalorique dans le sel de Rochelle par Wiseman et Kuebler [27] a été réalisée en utilisant un système fonctionnant sur le même principe qu'un calorimètre, comme le montre la Figure 61. Ce type de mesure permet de quantifier la chaleur libérée durant l'application d'un champ électrique par un échantillon placé dans une enceinte adiabatique thermostatée à température contrôlée. La mesure de la chaleur produite se fait à l'aide de deux thermocouples de cuivre-constantan à la surface de la chambre contenant l'échantillon et non en contact avec ce dernier [27].

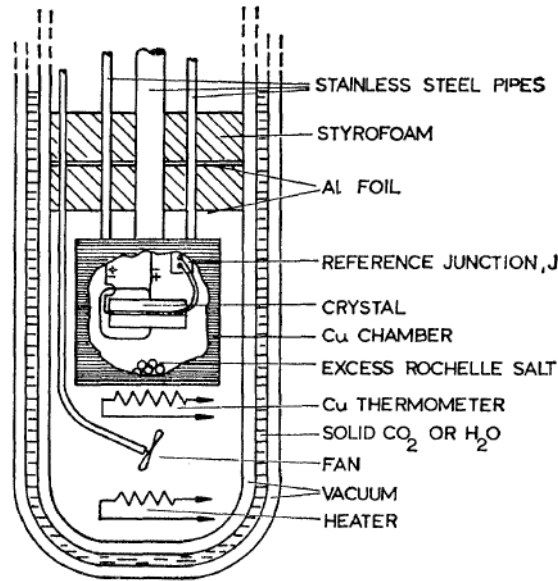


Figure 61 : Schéma du système de mesure directe développé par Wiseman et Kukbler [27].

Plus récemment, l'équipe de Q.M. Zhang de l'Université de PennState a développé un système de mesure directe par calorimétrie utilisant un détecteur de flux de chaleur (model RdF P/N 27134-3), comme l'illustre la Figure 62-a) [18]. La mesure de flux se fait directement sur la plaque de chauffage de référence, en supposant que cela est l'image de ce qui se passe dans l'échantillon.

Dans ce système, la chaleur générée par l'échantillon sous l'application du champ électrique, ainsi que la chaleur absorbée lors de l'arrêt du champ est directement mesurée (Figure 62-b)). Le flux de chaleur Q est directement lié à la variation d'entropie par la relation suivante : $Q = T \cdot \Delta S$, ainsi la variation isotherme d'entropie est directement déduite à partir du flux de chaleur mesuré [18].

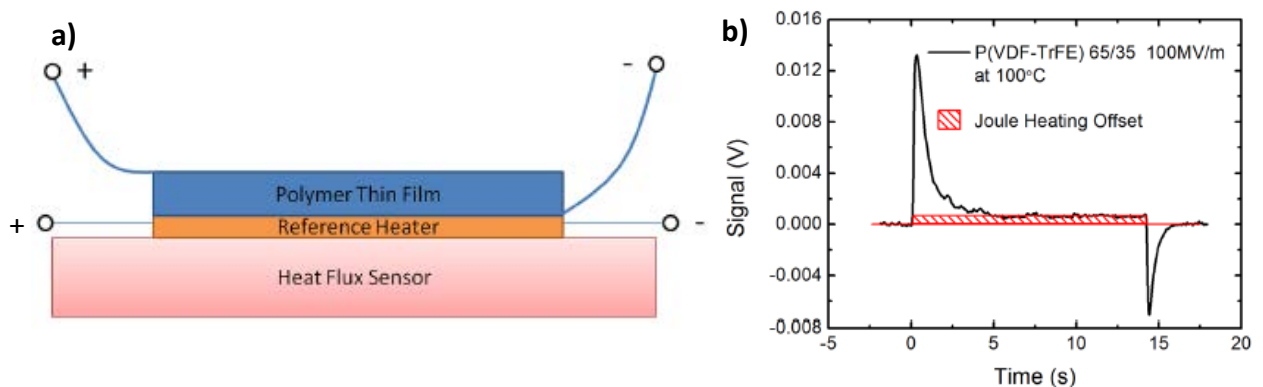


Figure 62 : Schéma du système directe développé par l'équipe de Zhang [18].

Lors de l'application du champ électrique, la référence de chaleur produit de l'effet Joule, qui est mesuré par le détecteur et est soustrait de la mesure de l'échantillon. Lors de la mesure, il se produit également un effet de conduction électrique qui génère de l'effet Joule, comme le montre la Figure 62-b). Une correction est ainsi réalisée en déterminant la valeur de cet effet en la soustrayant à la valeur initiale du flux de chaleur [18].

Un autre type de système calorimétrique a été développé. Il repose sur un principe de détection différentielle utilisant un appareil DSC (Differential Scanning Calorimetry) modifié pour y appliquer un champ électrique externe, comme représenté sur la Figure 63-a) [14, 29, 30, 36, 132]. Les détecteurs enregistrent une différence de flux de chaleur entre l'échantillon et une référence. Pour éviter le claquage électrique de l'échantillon lors des mesures, il est possible de l'immerger dans de l'huile silicone [14].

Les signaux obtenus sont représentés sur la Figure 63-b). Les pics exothermiques correspondent à l'effet électrocalorique. La variation de température peut être obtenue à partir de l'intensité des pics, et ainsi l'effet électrocalorique peut être calculé en intégrant directement ceux-ci.

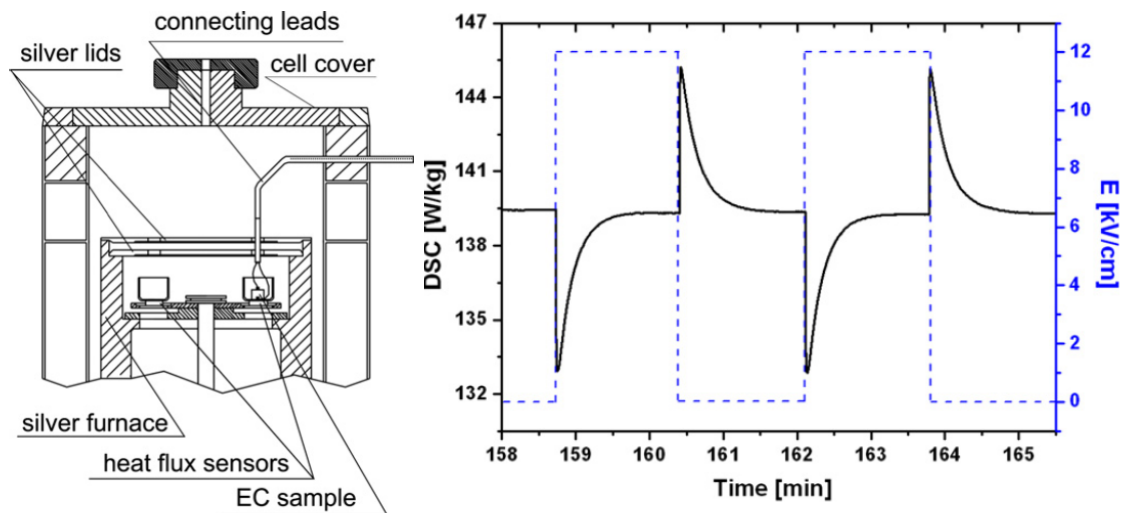


Figure 63 : a) Schéma du système de mesure directe par calorimétrie différentielle ; b) Courbes caractéristiques du système de mesure directe par calorimétrie différentielle [7, 133].

Cependant, les conditions de ces mesures ne sont pas toujours adiabatiques, ce qui signifie que le flux de chaleur se dissipe vers l'extérieur du système de mesure et que le refroidissement de l'échantillon, associé à l'arrêt de l'application du champ électrique, conduit à un phénomène endothermique (Figure 63-b)). Cela implique que le champ électrique doit être appliqué avec une vitesse élevée pour être dans des conditions quasi-adiabatiques. Or, un cyclage rapide du champ engendre un échauffement parasite par effet Joule plus important qui doit être corrigé pour limiter les erreurs de mesures et d'interprétation.

Ainsi, le système de mesure doit être étalonné afin d'obtenir une valeur absolue du flux de chaleur [134]. La calibration peut être réalisée en utilisant une résistance ou un matériau dont l'effet Joule peut être déterminé [7, 37].

Ces systèmes de mesure sont souvent utilisés pour les mesures directes de l'effet électrocalorique dans des films polymère. Leur principal avantage est que les mesures sont représentatives de l'ensemble du volume de l'échantillon et non de certaines zones. Cependant ils présentent certains inconvénients, notamment celui de ne pas effectuer de mesure de variation du flux de chaleur directement à la surface de l'échantillon.

- Les systèmes de mesures de température de l'échantillon

Ce type de système de mesure repose sur la lecture directe de l'évolution de la température durant l'application du champ électrique externe, en utilisant des thermocouples [19, 32, 135-138], des détecteurs [33] ou des caméras opérant dans l'infrarouge [14, 38]. Dans le cas de ces dernières mesures, cette mesure n'est pas considérée comme totalement adiabatique de par sa configuration.

En 2010, Lu et son équipe ont utilisé un système de mesure utilisant un détecteur infrarouge, comme le montre la Figure 64 [33]. Dans ce système, la mesure de température est comparée à celle obtenue avec une résistance de référence.

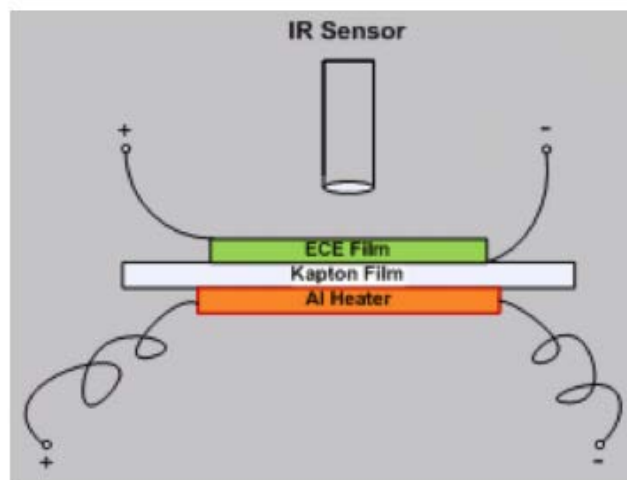


Figure 64 : Schéma du système de mesure développé par Lu S.G. et son équipe [33].

L'équipe de Guo [38] et l'équipe de Sebald [14] ont développé des systèmes de mesures utilisant l'imagerie infrarouge afin de suivre l'évolution de la température au cours de l'application du champ électrique, comme le montrent les Figure 65 et Figure 66. Ainsi l'évolution de la température obtenue par cette technique peut être corrélée au cycle du champ électrique appliqué.

L'équipe de Sebald utilise une caméra infrarouge (10 Hz) à la surface de l'échantillon électrodé comme l'illustre la Figure 65–a) suivi d'un traitement de ces images par Matlab®. Le champ électrique appliqué varie de 20 à 100 MV.m⁻¹. Afin d'augmenter l'émissivité radiométrique des électrodes, ces dernières sont recouvertes de polyaniline. La calibration se fait en comparant les images infrarouge avec les mesures obtenues par un thermocouple. La sensibilité de la caméra est de $\pm 0,1K$ [14].

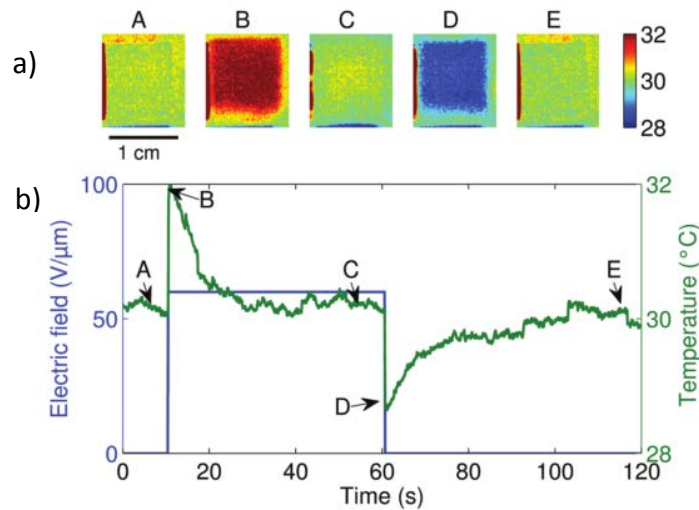


Figure 65 : Schéma du système de mesure par imagerie IR développé par Sebald [14] : a) images IR obtenues lors du cycle électrique ; b) cycle du champ électrique et réponse en température.

Récemment, Guo et son équipe ont développé un système de mesure directe utilisant l'imagerie infrarouge à haute fréquence (14 images par seconde), comme l'illustre la Figure 66–a), images collectées via le logiciel LabVIEW®, pour un champ électrique allant de 40 à 90 MV.m⁻¹ [38]. Le transfert de chaleur par convection entre l'échantillon et l'air n'est pas négligeable et est donc inclus dans les résultats. Une encre de carbone est déposée à la surface de l'électrode pour augmenter l'émissivité de l'électrode (Figure 66-c)). La sensibilité de la caméra est de ± 0,1K [38].

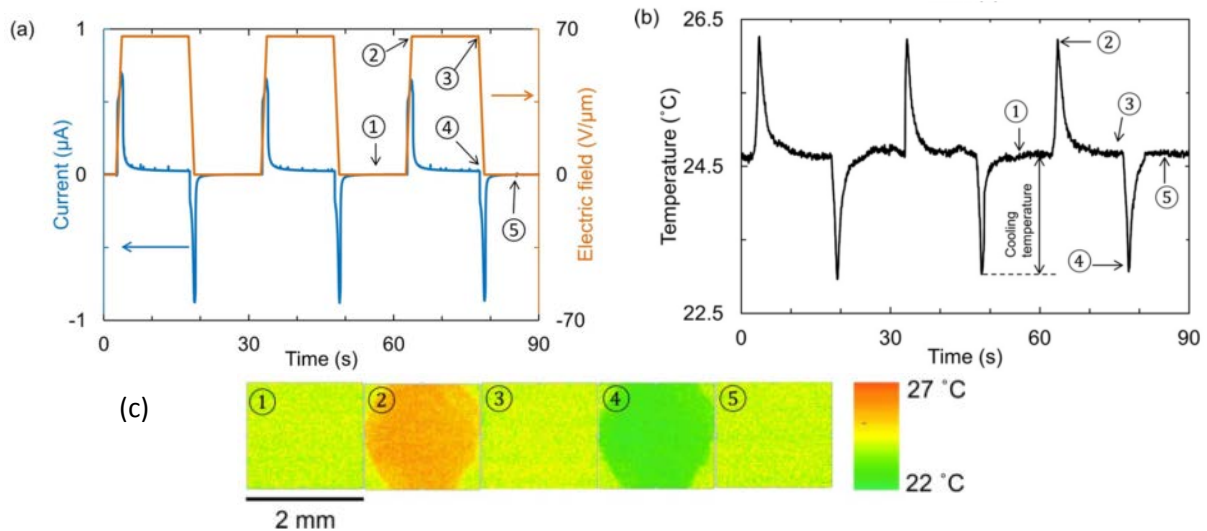


Figure 66 : Schéma du système de mesure par imagerie IR développé par Guo [38] : a) cycles de courant et électrique ; b) réponse de la température ; c) images IR obtenues durant le cycle électrocalorique.

L'utilisation de thermistances ou thermocouples est plus courante dans les matériaux massifs céramiques (BaTiO_3 [32], PMN-PT [135], zirconite modifiée [136]), mais est plus délicate pour des films polymère [19].

Le passage du courant électrique à travers l'échantillon est assuré par deux fils fins en cuivre ou en or fixés de part et d'autre de l'échantillon et les thermocouples sont disposés à la surface de l'échantillon, comme l'illustre la Figure 67.

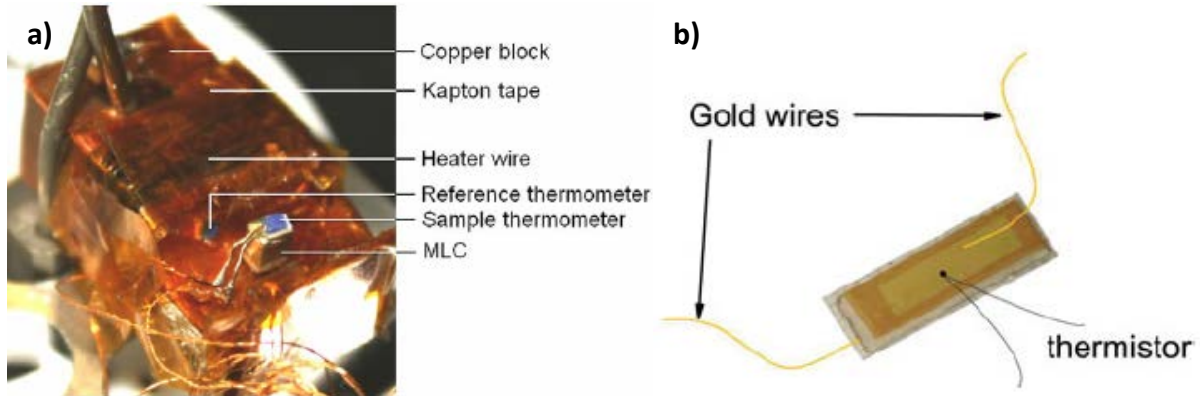


Figure 67 : Systèmes de mesure de la température de l'échantillon par lecture directe utilisant des thermocouples [32, 135] : a) mesure directe sur un échantillon de céramique BaTiO_3 [32] ; b) mesure directe sur un échantillon de PMN-PT [135].

La précision de ce système de mesure est dépendante du nombre de thermocouples utilisés mais aussi de l'homogénéité de la température de l'échantillon, or le plus souvent un seul thermocouple est utilisé à la surface de l'échantillon comme l'illustrent la Figure 67 et la Figure 68.

L'utilisation de thermocouples pour des films autosupportés de polymère présente plusieurs inconvénients car les polymères sont généralement obtenus sous forme de films minces où la fixation des fils pour le courant électrique et des thermocouples est délicate, comme le montre la Figure 68.

Ainsi l'utilisation de thermocouple à la surface de films minces de polymères est contraignante de par la mise en place de toutes les connexions nécessaires à la mesure électrocalorique.

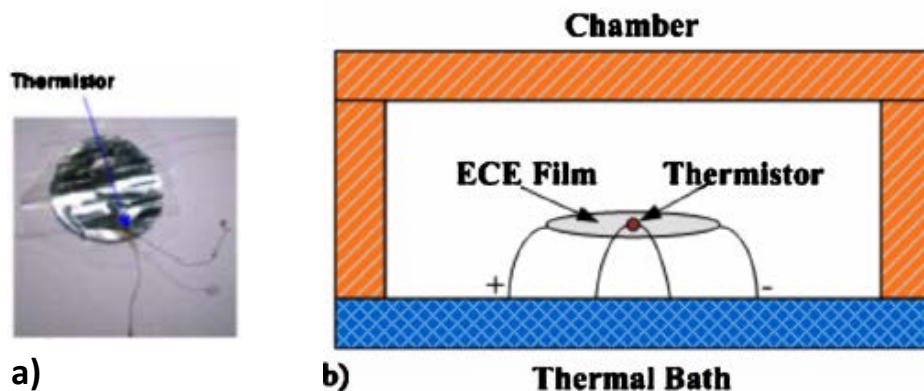


Figure 68 : Mesure directe par thermocouple pour des échantillons polymère [129].

Le principal inconvénient de ces systèmes de mesure est que les acquisitions des variations de température de l'échantillon est représentative de la surface de mesure et non de la totalité de l'échantillon. En effet, les détecteurs infrarouge sont fixés sur une seule face et les thermocouples sont fixés en un ou plusieurs points seulement à la surface, ce qui peut induire des erreurs en cas de non-homogénéité en température de l'échantillon.

L'avantage principal de ces systèmes de mesure est qu'ils ne nécessitent pas de prendre en considération l'effet Joule.

I.3. Etudes comparatives des deux types de mesure

Plusieurs études ont été réalisées dans le but de vérifier ces deux types de mesures de l'effet électrocalorique.

En 2010, Kar-Narayan et son équipe ont montré que les mesures directes et indirectes étaient similaires pour un condensateur commercial multicouches à base de BaTiO_3 [32]. En 2012, ces deux types de mesures furent trouvées proches également dans le cas du BaTiO_3 , avec une mesure directe utilisant la capacité calorifique sous champ [30].

En 2011, Lu et son équipe ont également montré que les deux types de mesure étaient en accord pour des températures supérieures à la température de transition ordre-désordre mais cette fois dans des films minces de copolymère P(VDF-TrFE) de composition 55/45 % molaire [19].

Cependant en 2010, cette observation ne fut pas reproduite pour des films minces de terpolymère P(VDF-TrFE-CFE) [19, 129, 139]. Les auteurs attribuent cette différence en partie au fait que les relations de Maxwell ont été utilisées pour des films fixés sur des substrats [35] alors que les mesures directes ont été faites sur des films autosupportés [129]. Ils considèrent que les matériaux ferroélectriques relaxeurs sont non-ergodiques (la variation d'un seul processus pour des temps longs n'est pas égale à celle de plusieurs processus simultanés). Ainsi, il n'y a pas de rapprochement possible entre la simulation et la mesure directe [17, 129].

II. Système de mesure directe de l'effet électrocalorique

Dans le cadre de cette thèse, un système de mesure directe a été développé sur le principe de détection différentielle du flux de chaleur. Il se base sur le principe d'une analyse thermique différentielle, sans utiliser un appareillage DSC modifié, mais un système utilisant des cellules Peltier [37]. Il peut être classifié comme étant un appareillage de calorimétrie.

Dans ce but, une collaboration a été réalisée avec l'INRIM de Turin, et plus particulièrement avec le Dr. Basso Vittorio.

Cette collaboration a abouti à la création d'un système de mesure directe comme le montre la Figure 69. On peut y voir le système dans son ensemble (Figure 69-a)) puis le système de mesure contenant l'échantillon fait d'un film mince (Figure 69-b)).

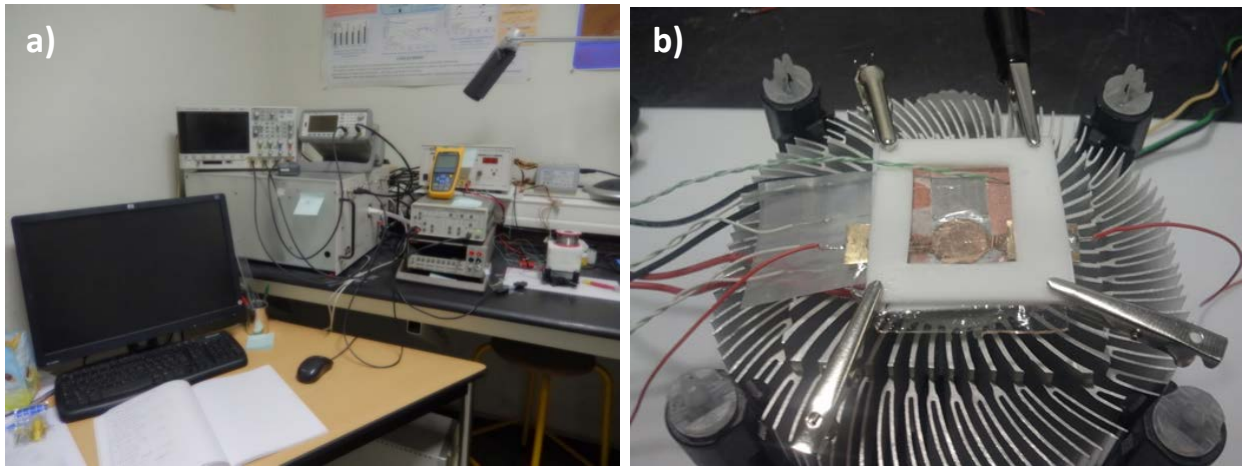


Figure 69 : Système de mesure directe développé avec le Dr. Basso V. :
a) photo de l'ensemble du système ; b) photo du système de mesure directe.

II.1. Description du système de mesure

Le montage global du système de mesure est schématisé sur la Figure 70. Il est constitué d'un générateur (Agilent 33500), d'un amplificateur de tension (Trek, 10kV, 40mA), d'un amplificateur de courant (SRS570) pour la mesure de courant, et d'un multimètre (Keithley 2000) pour la mesure de la tension. L'ensemble est contrôlé par ordinateur, à travers une interface de traitement du signal fonctionnant avec le logiciel VEE, développée par le Dr. Basso.

Ce système de mesure directe repose sur une mesure différentielle du flux de chaleur, émis ou absorbé par l'échantillon, en utilisant des modules Peltier miniaturisés, comme le montre le schéma de la Figure 71.

Ces mesures peuvent être réalisées dans une large gamme de température allant de -10 à 70°C.

Le contrôle de la température du système est assuré par une cellule Peltier (A) d'une taille de 30x30 mm², comme l'illustre la Figure 71. L'homogénéité thermique du système de mesure est assurée par la présence d'un bloc de cuivre (B) d'une taille de 25x25 mm² au-dessus de cette cellule Peltier. Un thermocouple cuivre-constantan (C) permet le contrôle de la température du système, avec une précision de $\pm 0,1K$; il est placé sur le bloc de cuivre. Deux cellules Peltier miniaturisées (D), d'une taille de 9,6x9,6 mm² et d'une épaisseur de 1mm (Thermion 1MC04-070-03), sont utilisées comme détecteurs de flux de chaleur sur un principe similaire à celui d'une mesure différentielle d'une analyse DSC. Elles sont maintenues sur le bloc de cuivre par une pâte thermique conductrice. L'échantillon (S) est placé à la surface de ces cellules Peltier (D).

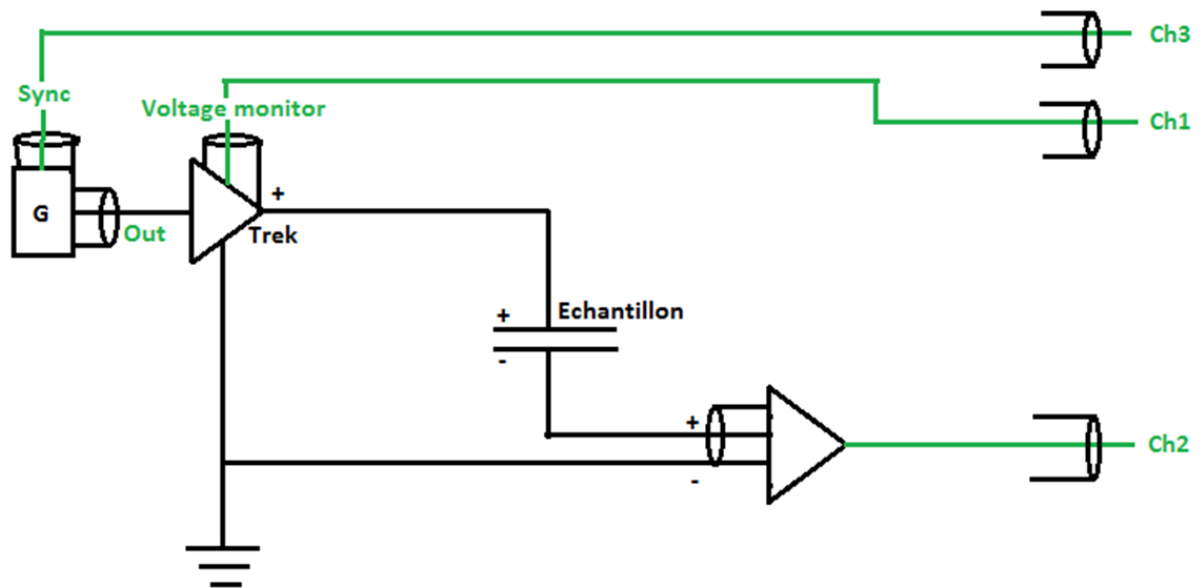


Figure 70 : Schéma du montage électrique du système de mesure.

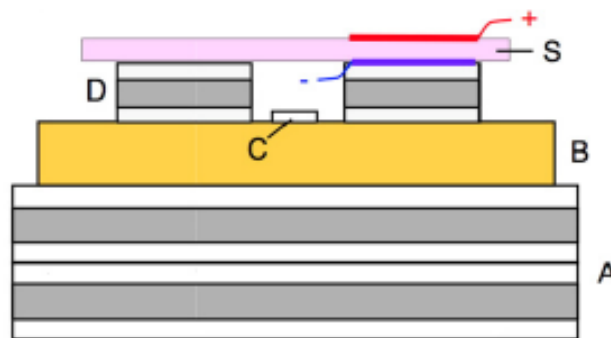


Figure 71 : Schéma du calorimètre permettant la mesure directe : (A) Cellule Peltier de gestion de la température; (B) Bloc de cuivre; (C) Thermomètre; (D) Cellules Peltier miniatures détecteurs de flux de chaleur; (S) échantillon [37].

Le passage du courant électrique est assuré par des contraintes mécaniques sous tension appliquées de part et d'autre du film. Le contact thermique, entre l'échantillon et les détecteurs, est maintenu en utilisant une fine couche de pâte thermique conductrice (pâte de silicone contenant de la poudre d'alumine). L'échantillon est isolé de l'air grâce à une fine couche d'huile silicone placée à la surface de l'échantillon.

II.2. Calibration du système de mesure

Comme expliqué précédemment, un tel système nécessite un étalonnage de la chaleur dégagée par l'effet Joule, présente lors de la mesure électrocalorique afin d'obtenir une valeur absolue du flux de chaleur échangé avec l'échantillon [134].

Les cellules Peltier de détection du flux de chaleur (Figure 71-D) sont calibrées en utilisant le chauffage par effet Joule provenant d'une jauge de contrainte de résistance connue, ayant approximativement la même taille et la même épaisseur que les échantillons de films minces de terpolymère.

En effet, cette jauge est de résistance connue et l'utilisation de la loi d'Ohm permet ainsi de connaître la chaleur dégagée par effet Joule lors de l'application d'une tension sur celle-ci.

Cette calibration repose sur le principe suivant : la tension mesurée V_p est proportionnelle au courant de chaleur q_s passant à travers les modules Peltier : $V_p = S_p \cdot q_s$. La constante de calibration S_p est déterminée à l'état stationnaire par le rapport $S_p = V_p/q_s$, où q_s est la puissance dissipée par l'effet Joule $q_s = -R \cdot i^2$.

Cette constante est déterminée sur une plage de température allant de -10 à 70°C, sous la forme d'une équation polynômiale du second degré, comme le montre la Figure 72. Cette équation est ensuite utilisée dans le logiciel de traitement du signal développé par le Dr. Basso, afin de déterminer une valeur absolue du flux de chaleur. Ainsi, le chauffage par effet Joule est soustrait de l'effet électrocalorique mesuré pour les échantillons de films minces, comme détaillé dans la section II.4. de ce chapitre.

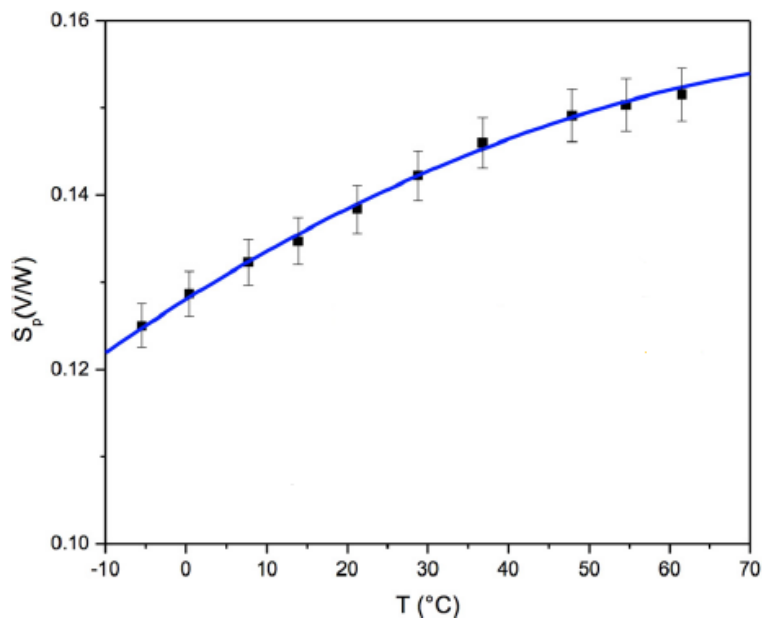


Figure 72 : Courbe de calibration type de la constante S_p [37].

II.3. Caractéristiques des matériaux électrocaloriques

Une fine électrode d'or a été déposée par pulvérisation cathodique sur les deux côtés de chaque film mince de dimension 30 x 30 cm².

Contrairement aux électrodes utilisées pour des analyses diélectriques et électriques (Figure 73-a)), celles-ci ont une forme particulière comme le montre la Figure 73-b). En effet, dans le but d'assurer le passage du courant à travers l'échantillon tout en laissant une surface circulaire en contact direct avec le détecteur de flux de chaleur, ces électrodes sont de forme circulaire de diamètre 1 cm avec une patte en opposition de chaque côté du film. La présence de ces contacts latéraux permet le passage du contact électrique par simple pression sans affecter la surface circulaire centrale servant aux mesures électrocaloriques.

Avant chaque acquisition, les échantillons sont soumis pendant 120 secondes à la valeur du champ électrique, traitement électrique qui sera utilisé pour chaque température de mesure. Si les échantillons ne sont pas traités électriquement avant les mesures, la conductivité augmente progressivement (quelques pourcents pour plusieurs minutes ou heures). Cette augmentation de la conductivité pourrait trouver son origine dans la présence d'impuretés ioniques notamment issues de la polymérisation, le traitement électrique permettrait alors de réduire la mobilité de ces impuretés [37].



Figure 73 : Photographies des électrodes : a) pour des analyses électriques et diélectriques ; b) pour des analyses électrocaloriques.

II.4. Exploitation des résultats obtenus

Ce système de mesure directe de l'effet électrocalorique permet d'acquérir les réponses de flux de chaleur q_s et de densité de courant j de l'échantillon, comme le montre la Figure 74, selon le cycle de champ électrique appliqué et ce sur une large gamme de température.

Le champ électrique appliqué est de forme particulière, comme le montrent la Figure 74 et la Figure 75. En effet, c'est un champ impulsionnel qui est appliqué pendant 0,25 seconde, puis laissé constant pendant 5 secondes afin de permettre au matériau de revenir à sa température initiale. Cette valeur de 5 secondes prend également en compte la constante de temps de la cellule Peltier. Puis le champ électrique est stoppé sur 0,25 seconde, puis pendant à nouveau 5 secondes. Ce cycle est appliqué trois fois successivement afin de s'assurer de la répétabilité de la mesure.

Lors de l'application du champ électrique, la densité de courant j et le flux de chaleur q_s présentent tous les deux un pic suivi d'un plateau, comme l'illustre la Figure 74. Ces pics correspondent, en ce qui concerne la densité de courant j , à la charge du matériau diélectrique qui est assimilé à un condensateur, et pour le flux de chaleur q_s à l'effet électrocalorique et à l'effet Joule. Le plateau est dû à une conductivité non-nulle, propre aux échantillons de films minces de terpolymère.

Sur ce plateau, la densité de courant présente une dépendance proportionnelle avec le champ électrique : $j_{dc} = \sigma E$ (Équation 24) ; et le flux de chaleur, provenant de l'effet Joule, est proportionnel au carré du champ électrique : $q_{J,dc} = -v\sigma E^2$ (Équation 25), où v est le volume ($v = d * A$, d = épaisseur et A = surface).

A partir des valeurs de ces deux plateaux, la conductivité électrique des échantillons peut être estimée sous une tension continue. Les deux valeurs ainsi obtenues sont cohérentes entre elles et présentent une incertitude inférieure à 10%.

A partir de ces données, et en utilisant les équations (25) et (26), les grandeurs caractéristiques de l'effet électrocalorique, c'est-à-dire la polarisation maximale P_{max} et la variation d'entropie $|\Delta S|$, peuvent être déterminées :

$$P_{max} = \int (j - j_{dc}) dt - \varepsilon_0 E \Rightarrow P_{max} = \int (j - \sigma E) dt - \varepsilon_0 E \quad (25)$$

$$|\Delta S| = \left(\frac{1}{T}\right) * \int \left(\frac{q_s}{v} - q_{J,dc}\right) dt \Rightarrow |\Delta S| = \left(\frac{1}{T}\right) * \int \left(\frac{q_s}{v} + \sigma E^2\right) dt \quad (26)$$

En effet, la polarisation est obtenue en soustrayant la participation de la conductivité électrique DC de l'échantillon à la densité de courant mesurée. La variation d'entropie est obtenue en soustrayant la contribution du chauffage par effet Joule au flux de chaleur mesuré.

Ces calculs permettent donc d'obtenir une évolution de la polarisation et de l'entropie pour une température donnée, comme l'illustre la Figure 75, qui est donc représentative de l'effet électrocalorique.

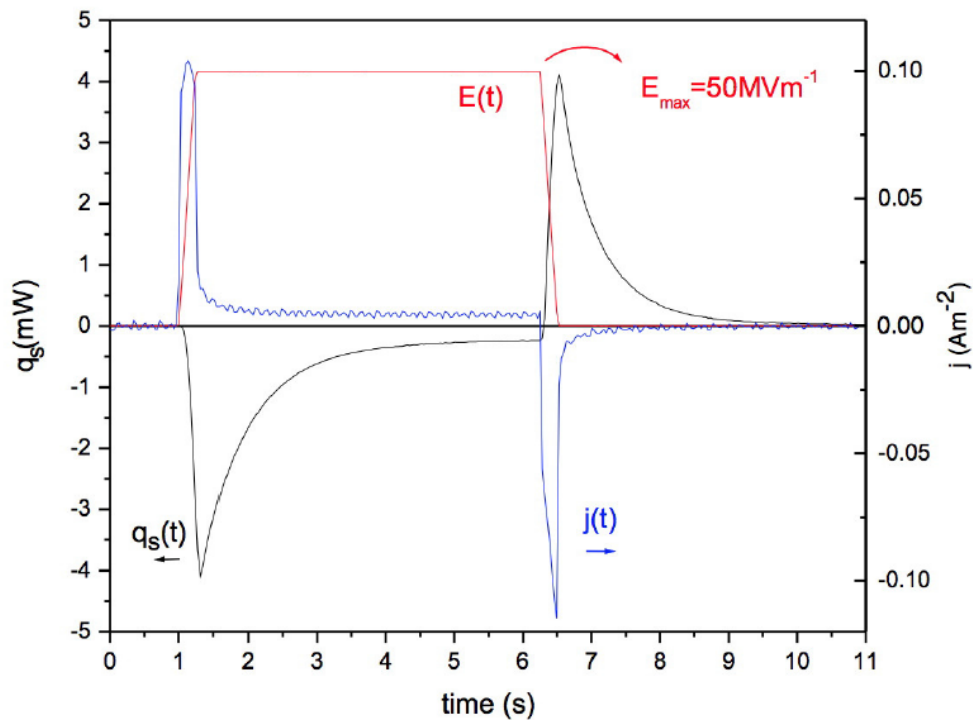


Figure 74 : Courbes représentant les signaux bruts de la mesure directe pour un film mince de terpolymère 1 [37].

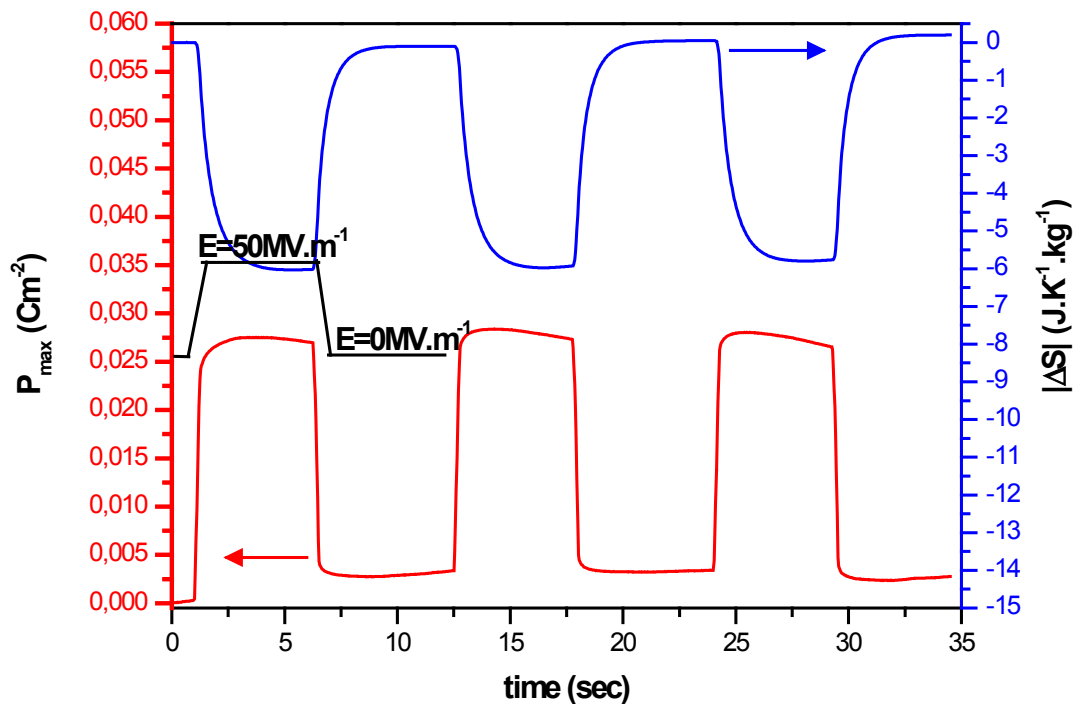


Figure 75 : Courbes représentant les grandeurs caractéristiques de l'effet électrocalorique pour un film mince de terpolymère 1.

Lors de cette mesure directe, il est également possible, sans modification du montage, de faire des mesures de cycles de polarisation/dépolarisation sous champ électrique unipolaire, de forme triangulaire. Cette mesure permet d'obtenir les cycles $P(E)$ à différentes températures nécessaires pour une modélisation de l'effet électrocalorique, via l'utilisation des relations de Maxwell pour le calcul de la variation d'entropie et de la variation de la température.

Ce système de détection direct de l'effet électrocalorique présente l'avantage majeur de détecter directement les variations de flux de chaleur à la surface de la totalité de l'échantillon, ce qui induit une diminution des potentielles pertes thermiques dues à des éléments supplémentaires, tels que des références de chaleur [18], présents dans les autres systèmes de mesure du flux de chaleur. En effet, l'utilisation d'une cellule Peltier comme détecteur pour l'échantillon et la référence permettent d'avoir un contact direct entre les détecteurs et l'échantillon.

De plus, ce système de mesure permet l'acquisition de la variation de flux de chaleur sur la surface totale de l'échantillon et non en certains points comme c'est le cas pour les systèmes de mesure utilisant des thermocouples pour déterminer la variation de température de l'échantillon [32, 129, 135]. Contrairement aux systèmes de mesure utilisant des appareils DSC modifiées [14, 29, 30, 36, 132], ce système ne nécessite pas l'utilisation de bain d'huile. Cependant, contrairement aux systèmes de mesure de la variation de température utilisant des détecteurs infrarouge [14, 33, 38], ce système nécessite la détermination de la contribution de la chaleur dégagée par l'effet Joule.

Enfin, ce système de détection permet l'acquisition de l'effet électrocalorique d'une manière directe à travers la détection du flux de chaleur q_s , et d'une manière indirecte en permettant l'acquisition de cycles de polarisation en fonction du champ électrique, sans aucune modification des conditions expérimentales. En effet, ces deux types de mesures peuvent être faits consécutivement pour une température donnée sans avoir à modifier les conditions expérimentales, ce qui rend la comparaison de ces deux sortes de mesures plus fiable.

III. Conclusion

Ce chapitre a illustré les différentes méthodes de mesure de l'effet électrocalorique (directe et indirecte), mais a également exposé les détails du système de mesure directe spécifique développé dans le cadre de cette thèse.

Le dernier chapitre traite des études de l'effet électrocalorique et de l'effet magnéto-calorique dans les matériaux polymère et composites sélectionnés.

Chapitre 4

Etudes de l'effet électrocalorique sur films minces de terpolymère à base de VDF et de l'effet magnétocalorique dans des composites à matrice polymère

Sommaire

| | |
|--|------------|
| I. Introduction..... | 117 |
| II. Etude de l'effet électrocalorique dans des films minces de terpolymère.. | 117 |
| II.1. Comparaison des mesures directe et indirecte..... | 118 |
| II.1.1. Etude expérimentale par mesure directe..... | 118 |
| II.1.2. Etude thermodynamique par mesure indirecte..... | 120 |
| II.1.3. Comparaison des mesures directe et indirecte..... | 123 |
| II.1.4. En résumé..... | 123 |
| II.2. Influence de la cristallinité..... | 124 |
| II.2.1. Etude bibliographique sur l'effet électrocalorique dans les terpolymères..... | 124 |
| II.2.2. Etude expérimentale par mesure directe..... | 125 |
| II.2.2.1. Modification du taux de cristallinité..... | 125 |
| II.2.2.1.1. Mesure directe..... | 126 |
| II.2.2.1.2. Caractérisations physico-chimiques et diélectriques..... | 128 |
| II.2.2.1.3. En résumé..... | 133 |
| II.2.2.2. Modification de la microstructure..... | 134 |
| II.2.2.2.1. Mesure directe..... | 134 |
| II.2.2.2.2. Caractérisations physico-chimiques et diélectriques..... | 136 |
| II.2.2.2.3. En résumé..... | 137 |
| II.2.3. Etude numérique : estimation du nombre de dipôle excitable..... | 138 |
| II.3. Conclusion des études électrocaloriques..... | 139 |
| III. Etude de l'effet magnétocalorique dans des composites magnétocalorique à matrice polymère..... | 140 |
| III.1. Caractérisations des poudres La(Fe,Si)H et du composite Erasteel..... | 140 |
| III.1.1. Caractérisation de la poudre..... | 141 |
| III.1.2. Caractérisation du composite Erasteel..... | 141 |
| III.2. Caractérisation du composite polymère- La(Fe,Si)H élaboré..... | 143 |

| | |
|---|------------|
| III.3. Comparaison des mesures magnétocaloriques..... | 144 |
| III.4. En résumé..... | 145 |
| IV. Conclusion..... | 145 |

I. Introduction

Ce chapitre porte sur l'étude plus spécifique de l'effet électrocalorique dans des films minces de terpolymère P(VDF-TrFE-CTFE) et de l'effet magnétocalorique dans des composites à matrices polymères et à charges magnétocaloriques.

Ces matériaux ont été préalablement caractérisés par différentes techniques physico-chimiques, morphologiques et électriques afin d'établir un état de référence sans application d'un champ électrique ou magnétique. Ces diverses caractérisations ont été détaillées dans le Chapitre 2.

II. Etude de l'effet électrocalorique dans des films minces de terpolymère

De plus, comme détaillé dans les chapitres précédents, l'effet électrocalorique a été découvert et étudié dans les matériaux inorganiques (céramiques et monocristaux), l'origine de ce phénomène ayant été attribuée principalement à l'organisation cristalline de ces matériaux.

Ce n'est que récemment, à partir des années 2000, que les matériaux organiques, c'est-à-dire les polymères semi-cristallins, présentant cet effet ont commencé à être étudiés, mettant en évidence une plus grande complexité de ce phénomène.

L'effet électrocalorique peut être détecté par deux types de mesures différentes, comme détaillé dans le Chapitre 3 : une mesure directe de la variation de température ou du flux de chaleur, et une mesure indirecte nécessitant une modélisation thermodynamique de cet effet. L'utilisation de l'une ou l'autre de ces méthodes de détection doit être adaptée à la nature ferroélectrique du matériau étudié.

Ainsi, nous nous proposons dans un premier temps de comparer les deux méthodes de détection de ce phénomène pour les polymères ferroélectriques relaxeurs afin de déterminer la méthode de mesure la plus adaptée pour ces polymères de type ferroélectrique relaxeur.

Dans un deuxième temps, l'influence de la cristallinité sera abordée à travers diverses études et leurs comparaisons avec la littérature.

Puis la modification des paramètres de mise en forme sera étudiée afin d'identifier les paramètres physico-chimiques clés qui pourraient piloter ce phénomène dans les matériaux polymère.

Toutes les mesures directes de l'effet électrocalorique ont été réalisées par mesure différentielle du flux de chaleur, en utilisant l'appareillage spécifique mis en place et décrit dans le Chapitre 3. De plus, lors de l'acquisition de la mesure directe, des mesures de cycles de polarisation en fonction du champ électrique appliqué sont également réalisées pour ces mêmes températures afin d'évaluer également l'effet électrocalorique par une méthode indirecte. Toutes ces mesures ont été effectuées sur une plage de température allant de -10 à 70°C et sous une variation de champ électrique de 0 à 50 MV.m⁻¹.

II.1. Comparaison des mesures directe et indirecte

Comme exposé dans le Chapitre 3, les résultats obtenus avec les méthodes de mesures directe et indirecte ne sont pas équivalents selon la nature ferroélectrique du matériau polymère étudié, les études des matériaux inorganiques ayant montré que généralement ces deux méthodes concordent [30, 32].

En effet, ces mesures sont similaires pour des films minces de copolymère ferroélectrique conventionnel P(VDF-TrFE) [19] mais cela n'est pas observé pour des films minces de terpolymère ferroélectrique relaxeur P(VDF-TrFE-CFE) [17, 35, 129, 139].

Ainsi, cette étude porte sur la comparaison de ces deux types de mesures pour des films minces de terpolymère ferroélectrique relaxeur P(VDF-TrFE-CTFE) sur une plage de température englobant celle de la transition ordre-désordre de ce polymère voisine de la température ambiante.

II.1.1. Etude expérimentale par mesure directe

Les mesures directes de l'effet électrocalorique sont représentées sur la Figure 76 et la Figure 77 (courbes rouges), et mettent en évidence la présence d'un maximum de ΔS et de la polarisation maximale pour une température proche de la température ambiante, grandeurs déterminées lors de l'arrêt du champ électrique.

Ce maximum peut être associé à la température de transition ordre-désordre de ce terpolymère, comme déterminé dans le Chapitre 2. En effet, il a été observé dans d'autres matériaux organiques et inorganiques que l'effet électrocalorique était plus important à proximité de la température de transition de phase [12, 15, 19].

La valeur de ce ΔS maximum est de $-5,4 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à 34°C . L'utilisation de l'équation thermodynamique suivante (équation 21 définie Chapitre 1) permet de déterminer la variation de température associée :

$$\Delta T_{ad} = - \frac{T}{C_E} \Delta S_{isotherme}$$

La capacité calorifique utilisée dans cette équation est celle déterminée par DSC modulé, dont la valeur est de $1\,200 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ sous champ électrique nul. Il est supposé que les valeurs de capacité calorifique sont très proches à champ nul et sous champ électrique. Ainsi, la valeur utilisée dans cette équation est donc celle sous champ électrique nul, qui est plus aisément accessible [14, 15].

La variation de température en conditions adiabatiques est donc de $1,4 \text{ K}$ pour ces films minces de terpolymère. Cette valeur est en accord avec la littérature [14].

L'effet électrocalorique de ces films minces de terpolymère apparaît plus faible que dans les copolymères ou autre terpolymère à base de VDF [7]. Cette différence pourrait s'expliquer par le fait que ce terpolymère P(VDF-TrFE-CTFE) contient un atome de chlore contrairement aux autres copolymères et terpolymères. Ainsi, la présence de cet atome plus gros stériquement augmente la distance entre les chaînes polymère, modifiant l'organisation locale de la phase cristalline et la mobilité moléculaire du polymère, comme détaillé dans le Chapitre 1 [20, 43, 44].

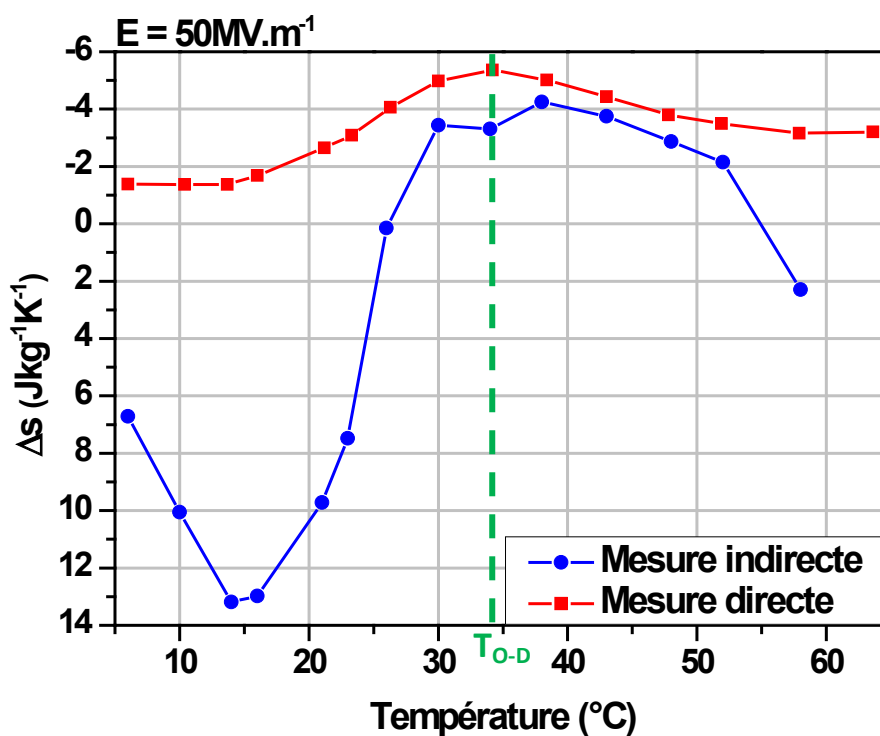


Figure 76 : Variations d'entropies obtenues par mesures directe et indirecte pour des films minces de terpolymère 2, sous une variation de champ électrique de 0 à 50 MV.m⁻¹.

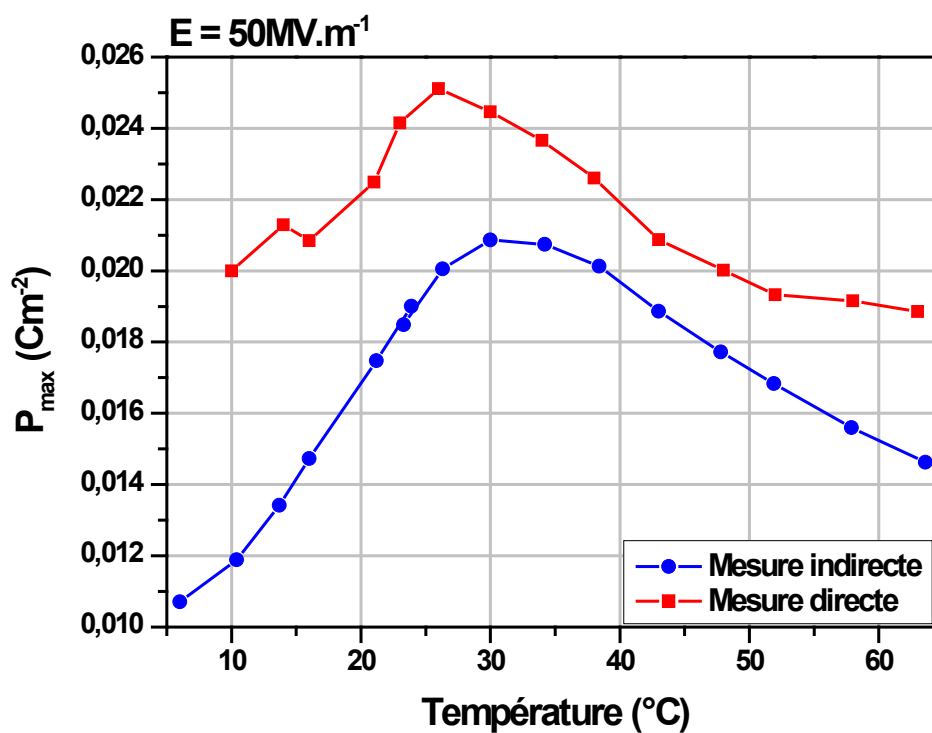


Figure 77 : Evolution de la polarisation maximale obtenue par mesures directe et indirecte pour des films minces de terpolymère 2 sous une variation de champ de 0 à 50 MV.m⁻¹.

L'allure de la courbe de la variation d'entropie selon la température sous une variation de champ de 0 à 50 MV.m⁻¹ (Figure 76) met en évidence trois zones différentes attribuables à des comportements différents des dipôles présents le long de la chaîne carbonée et contenus dans les nano-domaines polaires de ce terpolymère.

La relaxation associée à la transition ordre-désordre correspondrait à la réorientation des dipôles dans la phase cristalline à travers un mouvement de rotation des chaînes polymère. De plus, l'introduction d'un troisième monomère stériquement plus important induit une augmentation de la distance entre les chaînes, une diminution de la cristallinité et de la taille des cristallites et crée des défauts structuraux qui conduisent à une structure cristalline moins ordonnée avec des morphologies hétérogènes. Ces modifications ne permettent pas la coopérativité de la mobilité dipolaire en raison de l'absence d'ordre à grande distance ce qui affecte la transition ordre-désordre dans ce terpolymère [20, 43, 44].

Ainsi, en-dessous de la température ordre-désordre les dipôles ont une très faible mobilité [35]. Le champ électrique est toutefois capable de les orienter mais générant des pertes et donc de l'hystérésis. A la température ordre-désordre T_{O-D}, la mobilité des dipôles est alors plus aisée, permettant d'avoir un effet électrocalorique maximum. Au-dessus de cette température, l'application du champ électrique induit la nucléation des nano-domaines polaires créant un effet de nano-confinement de ces dipôles, d'où une diminution de l'effet électrocalorique [20].

II.1.2. Etude thermodynamique par mesure indirecte

La méthode indirecte choisie pour cette étude est la mesure de cycle de polarisation en fonction du champ appliqué pour différentes températures, suivie d'une modélisation utilisant les relations de Maxwell permettant de calculer la variation d'entropie.

Ainsi, les mesures de cycles de polarisation réalisées pour cette méthode sont représentées sur la Figure 78, sous une variation de champ électrique de 0 à 50 MV.m⁻¹ et sur une plage de température allant de 5 à 60°C, encadrant la température T_{O-D} de ce polymère. A partir de ces cycles de polarisation, la variation d'entropie peut être calculée en utilisant l'équation suivante (équation 17 établie Chapitre 1) :

$$\Delta S = \frac{1}{\text{masse volumique}} \cdot \left(\int_0^E \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_E \cdot dE \right) \quad (17)$$

Les résultats de cette modélisation sont illustrés sur la Figure 76 (courbe bleue), et mettent en évidence deux évolutions différentes de ΔS selon la gamme de température. En effet, pour des températures supérieures à la T_{O-D} il y a concordance entre ces deux méthodes de mesure, alors que pour des températures inférieures à T_{O-D}, la variation ΔS est positive ce qui correspond à un effet électrocalorique inverse.

Comme décrit dans le Chapitre 1, l'effet électrocalorique est un phénomène produisant une augmentation de température lors de l'application d'un champ électrique extérieur, issue d'une orientation des dipôles selon la direction de ce champ, et associée à la diminution de l'entropie du système en conditions adiabatiques. Ainsi, l'arrêt de l'application de ce champ produit une désorientation des dipôles qui induit la diminution de la température du système associée à l'augmentation de l'entropie. Il est néanmoins physiquement impossible que l'application d'un champ électrique extérieur désorientent les dipôles contenus dans le matériau, induisant un état ayant une entropie plus importante que l'état d'équilibre du système initial pour cette transition de phase.

Dans les matériaux magnétocaloriques, l'origine de cet effet inverse a été attribuée à la présence d'une transition antiferromagnétique-ferromagnétique (transition structurale ordre-ordre pouvant être accompagnée de changement de phase cristalline) et non ferromagnétique-paramagnétique (ordre-désordre). Ainsi, par analogie, un effet électrocalorique inverse n'est pas possible à cette transition de phase ordre-désordre [140].

Ce résultat ouvre la discussion quant à la validité des hypothèses thermodynamiques utilisées lors de l'établissement des équations décrivant l'effet électrocalorique. En effet, parmi les différentes hypothèses utilisées, certaines sont sujettes à discussion dans notre cas. Ainsi, l'une des premières hypothèses est que le corps considéré est pur et homogène. Dans le cas de notre polymère, il ne peut être considéré comme pur au sens strict du terme car constitué des trois unités monomère ayant une distribution statistique le long de la chaîne, celui-ci présente une « hétérogénéité » à l'échelle moléculaire.

Le phénomène électrocalorique est thermodynamiquement décrit comme une transformation réversible, isobare et isochore. Or ce phénomène est présent dans des matériaux ferroélectriques, matériaux qui sont également piézoélectriques et donc qui présentent des variations de leurs géométries sous un champ électrique. De plus, les cycles de polarisation $P(E)$, représentés sur la Figure 78, présentent des hystérésis qui sont associées à des phénomènes irréversibles. Ainsi, l'hypothèse d'une transformation réversible et isochore doit donc être soumise à vérification pour ce matériau.

L'entropie électrocalorique est décrite comme une fonction d'état qui est la somme des contributions de l'entropie électrique, de l'entropie du réseau cristallin et de l'entropie provenant des électrons. Or les polymères ne possèdent pas de réseau cristallin au sens strict du terme mais une organisation semi-cristalline faite d'une phase amorphe, et d'une phase cristalline désordonnée sur une grande distance. Les dipôles responsables de l'effet électrocalorique sont des liaisons covalentes polarisées C-F et/ou C-Cl et sont donc présents dans la phase cristalline mais également dans la phase amorphe, phase qui n'est pas prise en compte dans les contributions thermodynamiques de l'entropie électrocalorique.

De plus, lors de l'application des théorèmes de Schwarz et de Cauchy-Lipschitz pour établir les relations de Maxwell, la fonction d'état de l'énergie interne est considérée comme une fonction continue. Or cette fonction n'est pas continue dans le cas d'une transition du premier ordre, et donc les relations de Maxwell ne sont pas valables dans ce cas-là. Mais le terpolymère étudié n'est pas un matériau ferroélectrique conventionnel, puisque c'est un ferroélectrique relaxeur dont la nature thermodynamique n'est pas encore clairement

établie. Ainsi, la validité de l'application de ces théorèmes nécessite la définition en termes de thermodynamique des polymères ferroélectriques relaxeurs.

De plus, dans les matériaux magnétocaloriques, il a été mis en évidence que l'utilisation des relations de Maxwell, relations établies pour des matériaux ayant une transition thermodynamique du second ordre purement magnétique et non magnéto-structurale, induit des erreurs sur l'évaluation de l'effet magnétocalorique. En effet, ces erreurs sont dues à la présence d'hystérésis thermiques et d'une discontinuité de l'aimantation à la température de transition, induisant la présence d'une réponse de type artéfact sur la variation de l'entropie [141]. Cependant, une telle réponse n'a pas été rapportée pour les matériaux électrocaloriques dans la littérature.

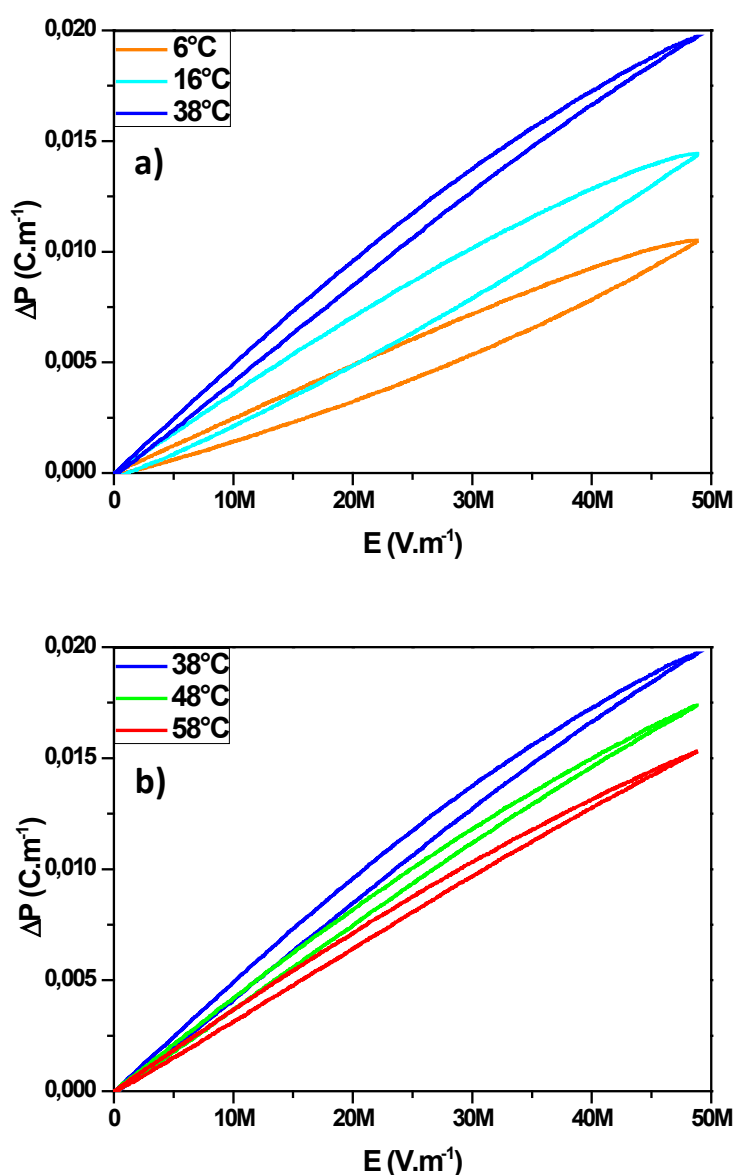


Figure 78 : Cycles de polarisation des films minces de terpolymère 2 sous une variation de champ de 0 à 50 MV.m⁻¹ : a) à des températures inférieures à T_{0-D} ; b) à des températures supérieures à T_{0-D}.

II.1.3. Comparaison des mesures directe et indirecte

La comparaison des méthodes directe et indirecte sur une large gamme de température englobant la température de transition ordre-désordre permet de mettre en évidence une contradiction entre ces deux déterminations pour des températures inférieures à la température de la transition (domaine ordonné ou ferroélectrique), comme illustré sur la Figure 76, et une concordance pour des températures inférieures à T_{O-D} (domaine désordonné ou paraélectrique).

Cet écart peut être justifié par l'invalidité de certaines hypothèses thermodynamiques dans le cas de ce terpolymère.

Le faible décalage observé entre ces types de mesures pour des températures supérieures à la température de transition peut être attribué à la présence de faibles hystérésis lors des cycles de polarisation comme l'illustre la Figure 78-b), traduisant de faibles pertes énergétiques au cours de ces cycles de polarisation qui ne sont pas prises en compte dans la modélisation thermodynamique.

II.1.4. En résumé

La comparaison des deux méthodes de détection de l'effet électrocalorique présent dans les films minces de terpolymère ferroélectrique relaxeur P(VDF-TrFE-CTFE) met en évidence la non-concordance de ces mesures pour des températures inférieures à la température de transition ordre-désordre.

En effet, il apparaît que les hypothèses thermodynamiques utilisées pour établir les équations décrivant ce phénomène ne peuvent être appliquées, d'un point de vue thermodynamique strict, que dans le cas d'un matériau ferroélectrique conventionnel du second ordre.

Cette observation est en accord avec la conclusion faite par Lu dans l'étude de films minces de terpolymère ferroélectrique relaxeur P(VDF-TrFE-CFE) mais pour des températures supérieures à la température de transition ordre-désordre. Son étude conclut que la méthode indirecte ne peut être utilisée pour déterminer l'effet électrocalorique de manière incontestable pour des polymères ferroélectriques relaxeurs [129].

De plus, les observations faites durant les comparaisons de ces méthodes de détection pour l'effet magnétocalorique indiquent que l'utilisation des relations de Maxwell pour un matériau ne respectant pas strictement les hypothèses thermodynamiques établies induit des erreurs dans l'évaluation de ce phénomène [141].

II.2. Influence de la cristallinité

Dans les matériaux inorganiques, la taille des grains est un paramètre influençant l'effet électrocalorique [12]. Par transposition aux matériaux polymère, la cristallinité devrait être un paramètre clé de ce phénomène.

Pour s'assurer de cela, différentes études liées à la cristallinité des films minces de polymères ont été réalisées.

II.2.1. Etude bibliographique sur l'effet électrocalorique dans les terpolymères

L'équipe de Neese a étudié l'influence du taux de cristallinité dans des films de terpolymère P(VDF-TrFE-CFE), de composition 59,2/33,6/7,2% mol, ayant une épaisseur d'environ 1 μm sur substrat de verre [35]. Ce terpolymère, bien que différent de celui de notre étude, est également un polymère ferroélectrique relaxeur ayant une température de transition ordre-désordre proche de la température ambiante.

Cette étude a été réalisée par une méthode de mesure indirecte en utilisant des cycles de polarisation [35]. Les taux de cristallinité de ces films ont été modifiés en effectuant un traitement thermique à 200°C, durant un temps non précisé, puis ils ont été immédiatement plongés dans un bain d'eau glacé pour diminuer leur cristallinité. La modification de ces taux est vérifiée par analyse DSC qui indique une diminution de 15% de la cristallinité. Les analyses par diffraction des rayons X présentent un pic de diffraction à 18,5° qui est inchangé selon la cristallinité de ces films, ainsi qu'une conservation du paramètre de maille et de la taille des cristallites. Ces modifications de la cristallinité induisent une diminution des constantes diélectriques, comme l'illustre la Figure 79-a), mais aussi une diminution d'environ 12% des niveaux maximum des cycles de polarisation sous une variation de champ de 0 à 300MV.m⁻¹.

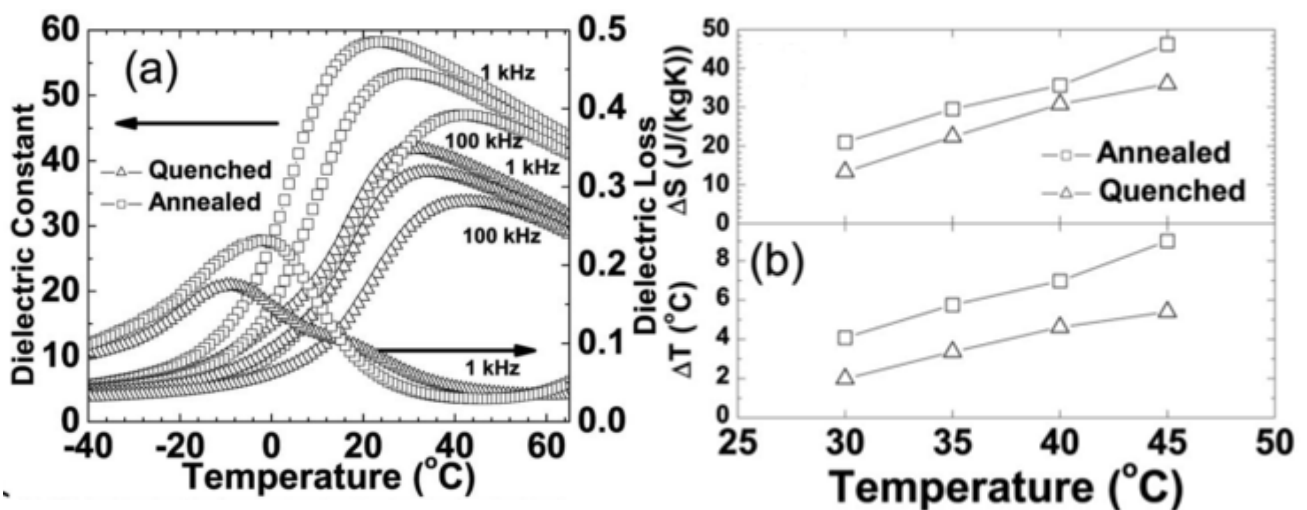


Figure 79 : Variations des constantes diélectriques (a) ; et des grandeurs caractéristiques ΔS et ΔT obtenues par mesure indirecte de l'effet électrocalorique sous une variation de champ de 0 à 300 MV.m⁻¹ (b), pour des films de terpolymère P(VDF-TrFE-CFE) sur substrat de verre [35].

L'utilisation des relations de Maxwell permet de déterminer les variations d'entropie et de température en conditions adiabatiques pour des températures supérieures à celle de la transition ordre-désordre de ce terpolymère, comme illustré sur la Figure 79-b), indiquant une diminution de ces constantes pour les films ayant un taux de cristallinité réduit (quenched).

Ainsi, cette étude met en évidence une dépendance directe de l'effet électrocalorique selon le taux de cristallinité [35].

Cependant, Lu et son équipe ont mis en évidence le fait que cette détermination par la méthode indirecte de la variation adiabatique de température était sous-estimée dans le cas des polymères ferroélectriques relaxeurs pour des températures supérieures à celle de la transition ordre-désordre [129].

II.2.2. Etude expérimentale

Face à l'étude de Neese par détection indirecte [35] et à la mise en évidence de l'invalidité de cette mesure pour des polymères ferroélectriques relaxeurs [129], il paraît intéressant de réaliser une étude similaire sur la dépendance de l'effet électrocalorique selon du taux de cristallinité, en utilisant le système de mesure directe sur une gamme de température englobant la température de transition ordre-désordre du terpolymère P(VDF-TrFE-CTFE).

II.2.2.1. Modification du taux de cristallinité

De manière similaire à l'étude de Neese [35], cette étude se propose de diminuer le taux de cristallinité de films minces de terpolymère P(VDF-TrFE-CTFE) 1. Ainsi, ces films ont été élaborés selon le protocole décrit dans le Chapitre 2, puis ils ont subi des traitements thermiques à des températures supérieures de celle de la transition ordre-désordre du matériau, suivis d'une trempe immédiate dans l'azote liquide ou d'un refroidissement pendant 12h. Les températures du traitement thermique ont été choisies proches de la température de fusion du polymère, déterminées par analyses DSC (Chapitre 2). Elles sont la température de fusion de 125°C et une température supérieure à celle-ci, soit 150°C.

Les taux de cristallinité ont été déterminés par analyses DSC et sont récapitulés dans le Tableau 8 selon le traitement thermique subi. Ces différents traitements thermiques permettent d'obtenir une diminution de 17% (taux initial sans traitement thermique) à 12 ou 10% (recuit à 125 ou 150°C), soit une variation de 29 ou 41% de la cristallinité, respectivement.

Tableau 8 : Tableau récapitulatif des différents taux de cristallinité des films de P(VDF-TrFE-CTFE) 1 selon le traitement thermique subi.

| Température de recuit | Taux relatif de cristallinité (%) |
|---------------------------------------|-----------------------------------|
| Sans recuit | 17 |
| recuit à 125°C + trempe | 12 |
| recuit à 150°C + trempe | 10 |
| recuit à 150°C + refroidissement lent | 17 |

II.2.2.1.1. Mesure directe

Les résultats de la mesure directe de l'effet électrocalorique de ces films minces ayant subi des traitements thermiques différents sont représentés sur la Figure 80. La variation d'entropie des films ayant subi une modification du taux de cristallinité (recuit à 125 et 150°C suivi d'une trempe et recuit à 150°C suivi d'un refroidissement lent) n'est que très faiblement modifiée et il apparaît une variation de ΔS entre le film mince de référence (sans recuit) et celui ayant subi un traitement thermique à 150°C suivi d'un refroidissement lent, films ayant le même taux de cristallinité (17%).

Ainsi, ces mesures mettent en évidence une non-dépendance de ΔS selon le taux de cristallinité, indiquant que l'effet électrocalorique n'est pas dépendant uniquement du taux de cristallinité. Cette observation est en opposition avec celles faites par Neese par mesures indirectes [35], mais en accord avec les conclusions faites par Lu sur l'invalidité des résultats de Neese [129].

De plus, le recuit à 150°C suivi d'un refroidissement lent induit une diminution de ΔS , ce qui traduit la modification d'un paramètre physico-chimique néfaste pour l'effet électrocalorique.

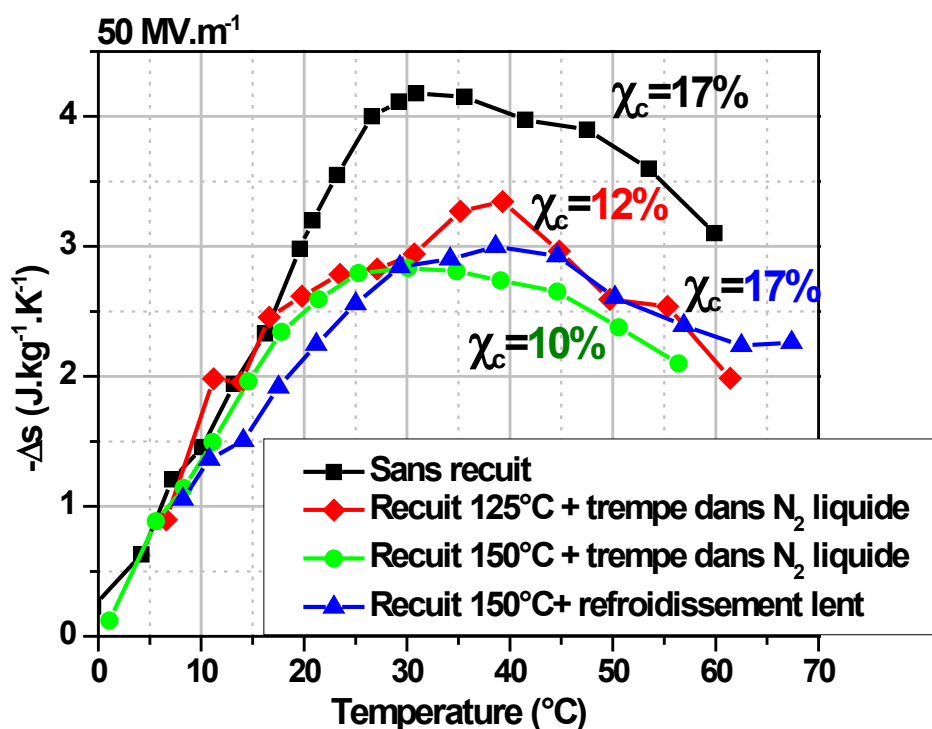


Figure 80 : Variation de l'entropie selon la température par mesure directe de films minces de terpolymère 1 ayant des taux de cristallinité différents (17, 12 et 10%) sous une variation de champ électrique de 0 à 50 MV.m⁻¹.

Lors de l'acquisition de la mesure directe de cette étude, des cycles de polarisation ont été réalisés et leur polarisation maximale selon la température est représentée sur la Figure 81. Ainsi, l'évolution de la polarisation maximale montre une dépendance selon le taux de cristallinité pour les films ayant subi un traitement thermique. On observe également une faible variation entre le film mince de référence (sans recuit) et celui ayant subi un refroidissement lent, dont les taux de cristallinité sont les mêmes (17%).

La variation de la polarisation entre les films minces ayant des taux de cristallinité différents est attendue car la polarisation correspond à la réponse macroscopique des mouvements des dipôles sous un champ électrique, et la diminution du taux de cristallinité correspond à la diminution du nombre de dipôles présents dans la phase cristalline du polymère. Cependant, cette variation est de 22% entre les films recuits à 150°C puis trempé ou refroidi lentement, alors que leur variation de cristallinité est de 41%, ce qui indique qu'une partie des dipôles présents dans la phase cristalline n'est pas excitée par le champ électrique appliqué.

De plus, le recuit à 150°C suivi d'un refroidissement lent induit une diminution de ΔP_{max} , ce qui traduit une diminution de la mobilité des dipôles contenus dans la phase cristalline sans diminution de leur nombre. Ainsi, ce traitement thermique induit la modification d'un paramètre physico-chimique relié à l'organisation des dipôles de la phase cristalline ou à la taille des cristallites.

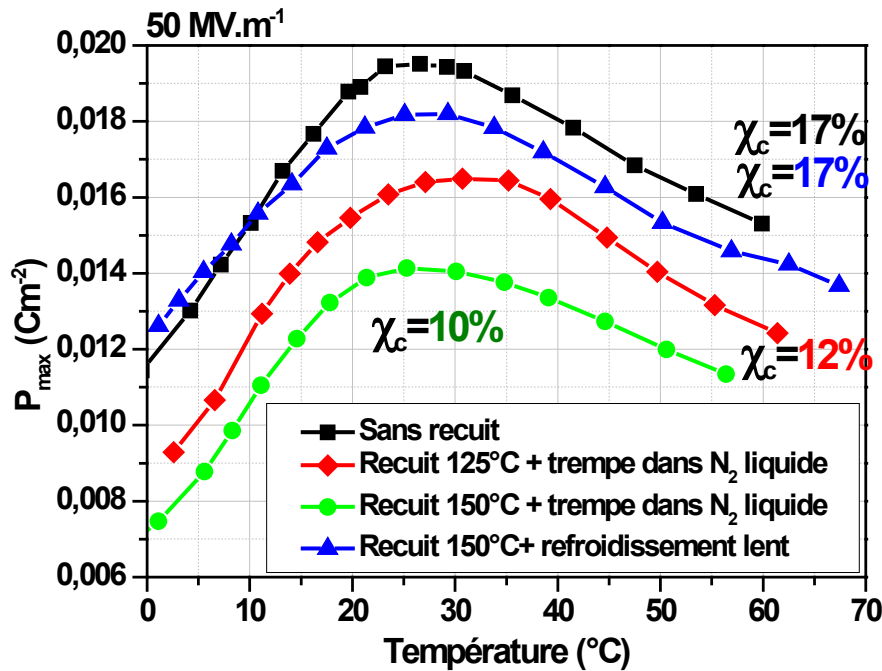


Figure 81 : Polarisation maximale (obtenue pas des cycles de polarisation) selon la température de films minces de terpolymère 1 ayant des taux de cristallinité différents (17, 12 et 10%) sous une variation de champ électrique de 0 à $50 MV.m^{-1}$.

Ainsi, l'observation des grandeurs caractéristiques de l'effet électrocalorique indique que le taux de cristallinité du polymère n'est pas le paramètre clé pilotant ce phénomène. De plus, l'ajout d'un recuit à $150^{\circ}C$ suivi d'un refroidissement lent diminue l'effet électrocalorique car, bien que le nombre de dipôles de la phase cristalline reste inchangé, leur mobilité est diminuée. Dans le but d'identifier précisément ce paramètre, différentes caractérisations physico-chimiques et diélectriques ont été entreprises.

II.2.2.1.2. Caractérisations physico-chimiques et diélectriques

Les caractérisations physico-chimiques utilisées pour déterminer la grandeur physico-chimique modifiée par le traitement thermique à $150^{\circ}C$ suivi d'un refroidissement lent pendant 12h, sont la spectroscopie infrarouge en mode ATR pour déterminer une possible modification de la phase cristalline et la diffraction des rayons X afin de calculer l'épaisseur des lamelles cristallines. Le mode FTIR-ATR a été utilisé dans cette étude en raison de saturations en mode réflexion liées à une épaisseur trop importante des films minces.

De plus, une analyse comparative par spectroscopie diélectrique a également été utilisée afin de s'assurer de la conservation des propriétés diélectriques.

La spectrométrie infrarouge, associée à la diffraction des rayons X, a permis d'identifier la phase cristalline de ces films minces de terpolymère comme étant de type β du P(VDF), phase cristalline associée à une configuration spatiale en zig-zag des chaînes polymère comme définie dans le chapitre 2, Figure 23.

Cette étude a pour but d'observer une éventuelle apparition d'un pic caractéristique de la phase α car, comme déterminé précédemment, la spectroscopie infrarouge seule ne permet pas de différencier les phases β et γ .

Les résultats de ces analyses sont représentés Figure 82 ainsi que les longueurs d'ondes caractéristiques des différentes phases cristallines. La comparaison de ces spectres ne met en évidence aucune modification des bandes d'absorption du matériau. Les différences d'intensité des pics sont dues aux différentes épaisseurs des films analysés et non à la différence de cristallinité.

Ces observations indiquent que la modification du taux de cristallinité n'est pas associée à une modification des chaînes polymère, la forme cristalline étant supposée inchangée.

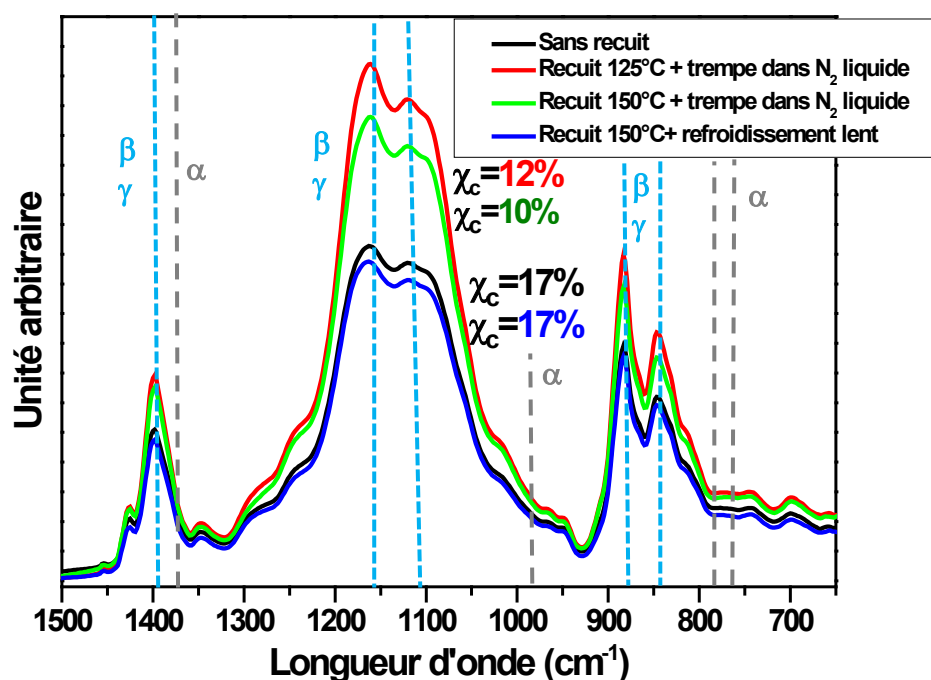


Figure 82 : Spectres infrarouge en mode ATR de films de terpolymère 1 ayant des taux de cristallinité différents.

Ainsi, des analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées entre le film mince de terpolymère 1 de référence (sans traitement thermique) et celui ayant subi un traitement thermique à 150°C suivi d'un refroidissement lent mais avec le même taux de cristallinité (17%) afin de s'assurer que la phase cristalline est bien inchangée mais également pour déterminer une éventuelle modification de l'épaisseur des lamelles cristallines.

La superposition des diffractogrammes de ces films minces est représentée sur la Figure 83 et met en évidence aucune modification des pics de diffraction attribués dans le Chapitre 2 à une phase cristalline de type β du P(VDF). Ainsi, ces modifications n'affectent pas la phase cristalline du terpolymère.

Cependant, l'observation des pics de diffraction associés à la phase cristalline à $2\theta \approx 18,4^\circ$ montrent une allure légèrement différente. En effet, le pic de diffraction du film de référence est plus intense et a une base légèrement plus large. Ces différences peuvent être attribuées à une modification de l'épaisseur des lamelles cristallines. Pour quantifier cette hypothèse, la formule de Scherrer a été utilisée.

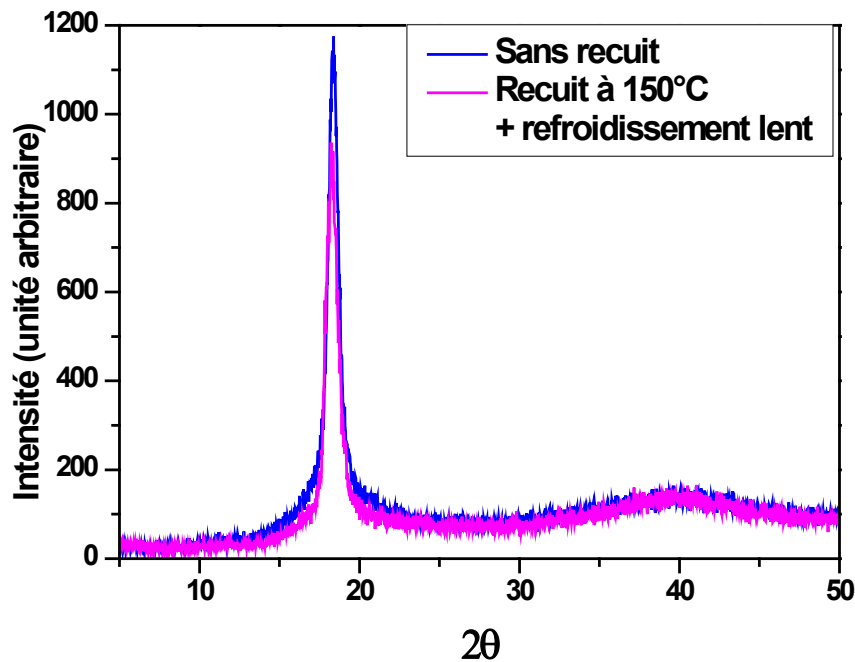


Figure 83 : Superposition des diffractogrammes RX des films minces de terpolymère 1 de référence et ayant subi un refroidissement lent, avec un taux de cristallinité identique (17%).

Comme détaillé dans le Chapitre 2, la formule de Scherrer utilise la largeur à mi-hauteur (Figure 84) pour déterminer la taille des éléments diffractants en soustrayant le signal correspondant à la bosse amorphe (courbe rouge sur la Figure 84). Les résultats de ces calculs sont récapitulés Tableau 9. Une légère diminution de l'épaisseur des lamelles cristallines pour le film mince ayant subi un recuit à 150°C suivi d'un refroidissement lent est observée.

Ainsi, ce traitement thermique à 150°C suivi d'un refroidissement lent pendant 12h induit une diminution de l'effet électrocalorique qui peut être associée à une faible diminution de l'épaisseur des lamelles cristallines, sans modification de la nature de la phase cristalline.

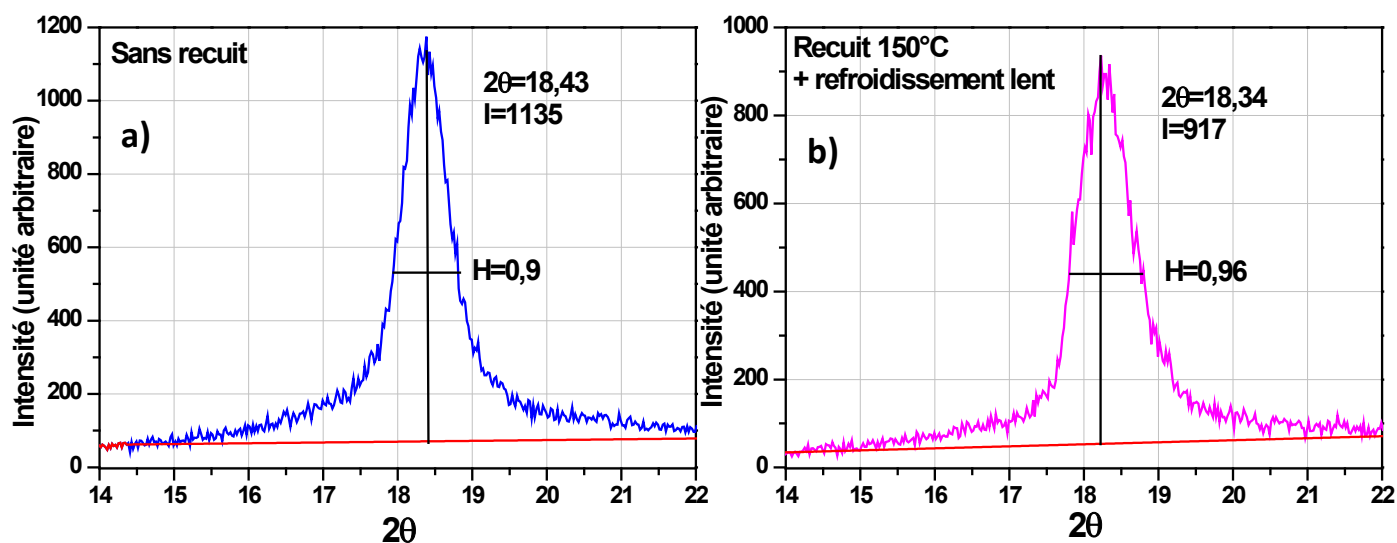


Figure 84 : Diffractogrammes RX des films de terpolymère 1 ayant un même taux de cristallinité (17%): a) films sans traitement thermique ; b) films ayant subi un traitement thermique à 150°C puis un refroidissement lent (ligne de base rouge = bosse amorphe).

Tableau 9 : Tableau récapitulant les épaisseurs des lamelles cristallines déterminées à partir de la formule de Scherrer des films minces de terpolymère 1 de référence et ayant un subi un refroidissement lent avec un taux de cristallinité identique (17%).

| Echantillon | Epaisseur des lamelles (en Å) |
|----------------------|-------------------------------|
| Refroidissement lent | 82,9 |
| Sans recuit | 88,4 |

Des études comparatives par spectroscopie diélectrique ont également été réalisées dans ces films de terpolymère aux différents taux de cristallinité afin de connaître l'effet de cette modification sur leurs propriétés diélectriques et ainsi mieux comprendre la diminution observée de la polarisation selon le taux de cristallinité.

Ces analyses diélectriques sont représentées sur la Figure 85 et la comparaison de ces spectres montre une diminution de la constante diélectrique ϵ' , de la constante de perte ϵ'' et du facteur de perte $\tan \delta$ selon le taux de cristallinité. Cette observation est similaire de celle faite par Neese dans les films de terpolymère P(VDF-TrFE-CFE) [35], dont la diminution du taux de cristallinité est associée à une diminution des constantes diélectrique et de perte, comme l'illustre la Figure 79-a).

Cette observation est attendue et est en accord avec l'évolution de la polarisation, puisque celle-ci est liée à la permittivité du matériau par la relation : $D = \epsilon' \cdot E$. En effet, la polarisation correspond à la réponse macroscopique des mouvements des dipôles sous un champ électrique et la permittivité peut être associée à la réponse microscopique de la mobilité de ces dipôles, la diminution du taux de cristallinité correspondant à la diminution du nombre de dipôles présents dans la phase cristalline du polymère.

Cette évolution de ces constantes diélectriques selon le taux de cristallinité indique que la diminution du nombre de dipôles contenus dans la phase cristalline est donc associée à une diminution de leur mobilité microscopique (ϵ') et macroscopique (P) sous champ électrique sans modification de la phase cristalline et de ΔS .

Ainsi, l'effet électrocalorique ne semble pas être affecté par la seule diminution du nombre de dipôles de la phase cristalline, laissant penser que les dipôles contenus dans la phase amorphe et/ou à l'interphase entre ces deux phases participent également à ce phénomène.

De plus, l'analyse plus en détail des spectres diélectriques entre le film mince de référence (sans traitement thermique) et celui ayant subi un traitement thermique à 150°C suivi d'un refroidissement lent avec un même taux de cristallinité (17%), met en évidence des différences légères (Figure 85). En effet, la constante diélectrique ϵ' est légèrement augmentée dans le cas du film mince ayant subi ce traitement thermique, l'analyse des constantes de perte ϵ'' et du facteur de perte $\tan \delta$ est plus complexe.

Ces deux derniers spectres (ϵ'' et $\tan \delta$ vs température) présentent les deux relaxations étudiées dans le Chapitre 2, avec les mêmes comportements en fréquence, mais avec une différence d'intensité selon le traitement thermique subi par ces films minces. En effet, pour les films minces ayant subi un traitement thermique, la relaxation à basse température associée à la transition vitreuse du matériau est plus marquée, alors que la relaxation à plus haute température associée à la transition de phase ordre-désordre est diminuée. Ces modifications ne trouvent pas écho dans la littérature, aucune observation de ce type n'ayant été mise en évidence.

Ainsi, ces observations semblent indiquer que ces relaxations associées à la transition vitreuse et à la transition de phase ordre-désordre du polymère, sont liées à la phase cristalline, et plus particulièrement à l'épaisseur des lamelles cristallines. De plus, l'effet électrocalorique semble affecté par cette diminution de l'épaisseur des lamelles cristallines.

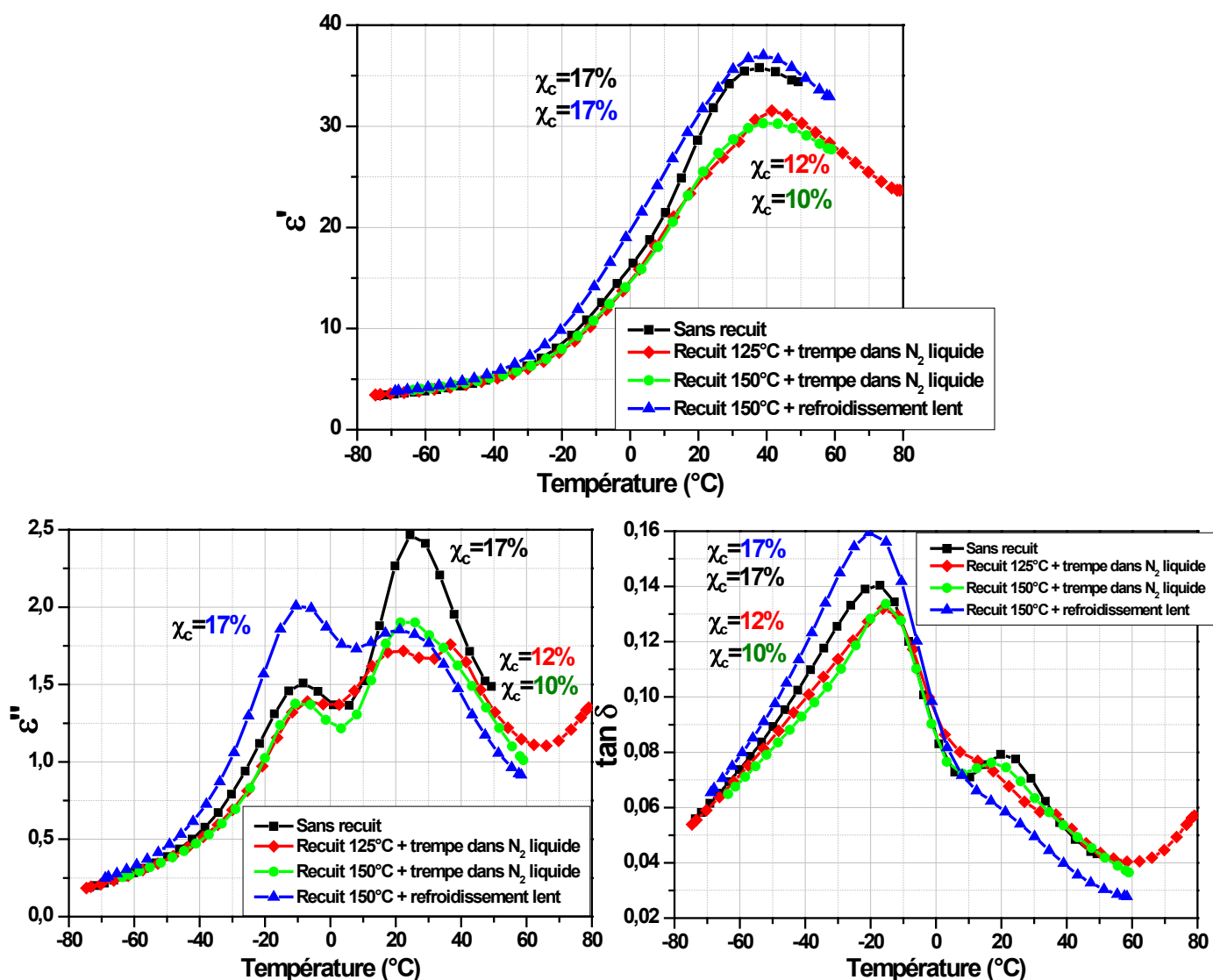


Figure 85 : Spectres diélectriques de films minces de terpolymère 1 ayant différents taux de cristallinité (1^{ière} montée pour une fréquence de 1 kHz).

II.2.2.1.3. En résumé

L'étude de l'influence du taux de cristallinité sur l'effet électrocalorique pour des films minces de terpolymère 1 ferroélectrique relaxeur P(VDF-TrFE-CTFE) met en évidence une non-dépendance de ce phénomène selon le seul taux de cristallinité. La modification du taux de cristallisation n'induit pas de modification de la variation d'entropie et de la phase cristalline, mais une diminution du nombre de dipôles contenus dans la phase cristalline associée à une diminution de leur mobilité sous champ électrique.

L'absence de variation de ΔS pour des films dont le nombre de dipôles contenus dans la phase cristalline est diminué, laisse à penser que l'effet électrocalorique est lié au nombre total de dipôles du matériau et non uniquement à ceux de la phase cristalline.

De plus, il est apparu que le traitement thermique à 150°C suivi d'un refroidissement lent ne modifie pas le taux de cristallinité, mais a une influence sur l'effet électrocalorique. En effet, ΔS et la polarisation maximale sont affectées, sans modification de la phase cristalline du polymère, par la diminution de l'épaisseur des lamelles cristallines induisant une diminution de la transition de phase ordre-désordre.

En conclusion, il apparaît que l'effet électrocalorique est lié au nombre de dipôles présents dans tout le matériau et non seulement à ceux contenus dans la phase cristalline. Ainsi la phase amorphe des matériaux polymère contribuerait également au phénomène électrocalorique dans les matériaux polymères ferroélectriques relaxeurs.

De plus, ce phénomène semble également être lié à la transition de phase ordre-désordre, transition affectée par la modification de l'épaisseur des lamelles cristallines des films minces.

II.2.2.2. Modification de la microstructure

Face à ces interprétations sur l'effet de la modification du taux de cristallinité sur le phénomène électrocalorique, il paraît intéressant d'étudier l'influence de la microstructure de ces films minces de terpolymère 2 ferroélectrique relaxeur P(VDF-TrFE-CTFE). Pour cela, il a été choisi de modifier la cinétique de séchage de la solution polymère lors de l'élaboration des films minces.

Pour cette étude, le protocole de réalisation des films minces de terpolymère a été modifié, le dépôt de la solution de polymère sur les substrats de Pyrex® et de verre se faisait à température ambiante. L'augmentation de cette température de dépôt de la température ambiante à 60°C a pour conséquence de modifier la vitesse d'évaporation du solvant lors de la mise en forme du film polymère, entraînant intuitivement des modifications morphologiques dans ces films minces. En effet, il a été montré dans la littérature que de nombreux paramètres de mises en formes (concentration de la solution polymère, taux d'évaporation du solvant, ou encore humidité) jouaient un rôle déterminant sur la microstructure du matériau final obtenu [120, 142-145].

Ainsi, les films minces obtenus, d'une épaisseur d'environ 16 μm , ont été analysés par DSC afin de s'assurer de la conservation du taux de cristallinité et des températures caractéristiques du terpolymère.

II.2.2.2.1. Mesure directe de l'effet

Les résultats de la mesure directe de l'effet électrocalorique de ces films minces ayant des protocoles d'élaboration différents sont représentés sur la Figure 86Figure 80. La variation d'entropie de ces films met en évidence une différence selon le protocole d'élaboration utilisé. En effet, la variation d'entropie est légèrement plus importante pour les films minces réalisés avec le protocole à 60°C, de 15 à 20% de variation maximale.

Cependant, ce changement de protocole n'affecte quasiment pas l'évolution de la polarisation comme l'illustre la Figure 87. En effet, les valeurs pour ces deux protocoles sont proches.

Ainsi, ce changement de protocole induit une modification d'un paramètre structural ou morphologique augmentant la variation d'entropie, sans affecter la polarisation qui est associée à la mobilité des dipôles sous un champ électrique. Pour identifier précisément ce point, différentes caractérisations physico-chimiques ont été entreprises.

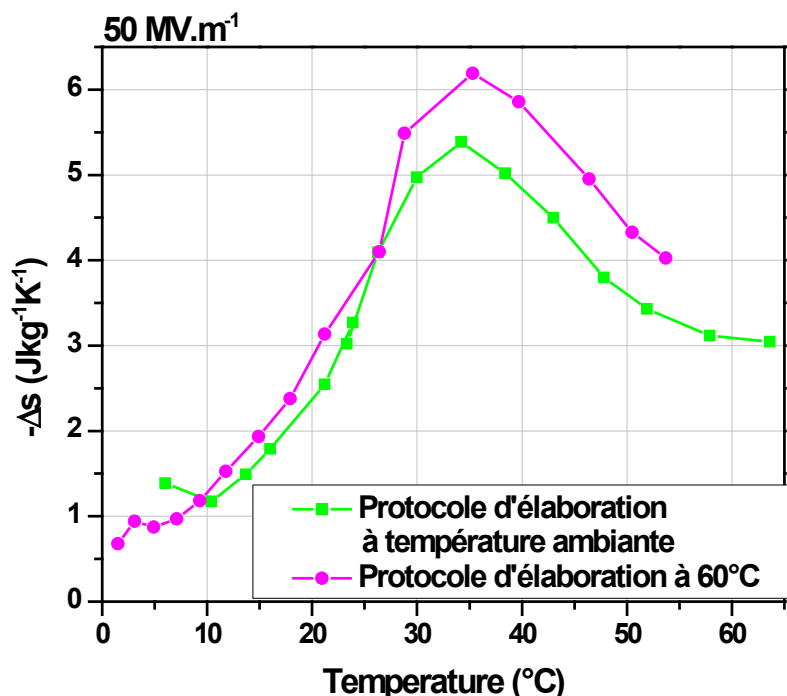


Figure 86 : Variation de l'entropie selon la température, par mesure directe, pour des films minces de terpolymère 2 ayant des protocoles d'élaboration différents, sous une variation de champ de 0 à 50 MV.m⁻¹.

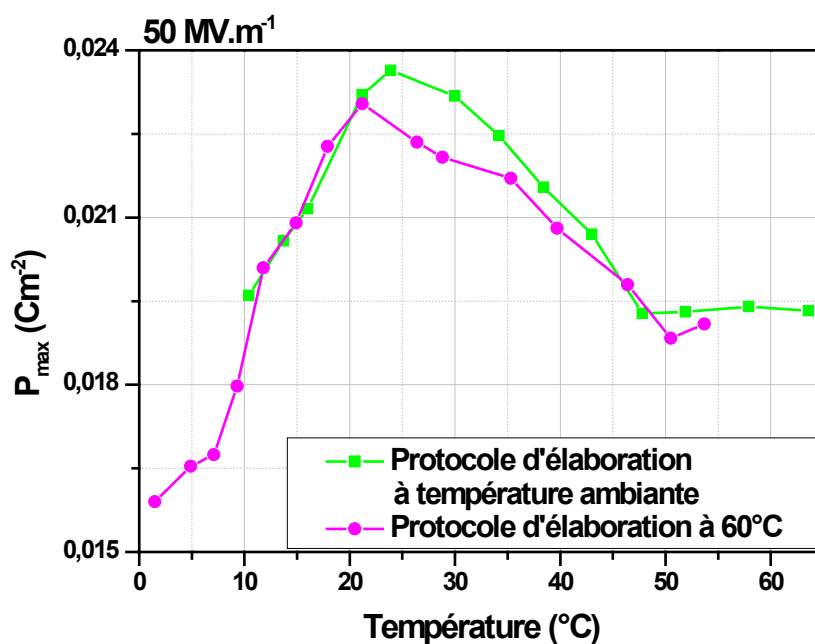


Figure 87 : Variation de polarisation maximale selon la température, par mesure directe, pour des films minces de terpolymère 2 ayant des protocoles d'élaboration différents, sous une variation de champ de 0 à 50 MV.m⁻¹.

II.2.2.2.2. Caractérisations physico-chimiques et diélectriques

Les analyses par spectrométrie infrarouge en mode ATR ont été réalisées sur ces films aux températures d'élaboration différentes, afin d'identifier une éventuelle modification de la morphologie de la phase cristalline, le mode FTIR-ATR étant utilisé dans cette étude en raison de saturation en mode réflexion liée à une épaisseur trop importante des films minces.

De plus, une analyse comparative par spectroscopie diélectrique a également été utilisée afin de s'assurer de la conservation des propriétés diélectriques

Les spectres infrarouge correspondant à ces différents films minces sont représentés sur la Figure 88, mais ils ne mettent en évidence aucun pic supplémentaire ou manquant. Ainsi, la modification de la température du protocole d'élaboration et donc de la cinétique de séchage de la solution polymère n'induit pas de modification de la structure conformationnelle des chaînes polymère.

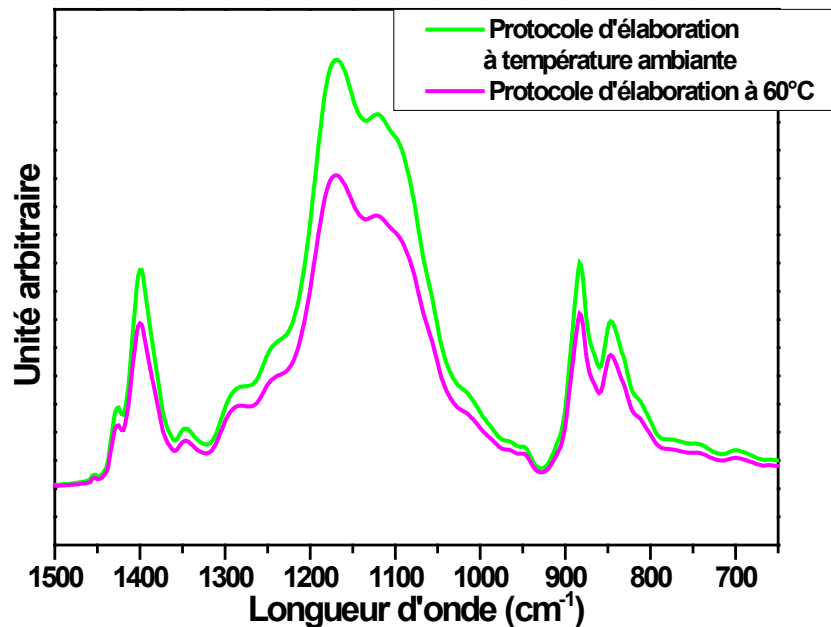


Figure 88 : Spectres infrarouge en mode ATR de films minces de terpolymère 2 ayant un protocole d'élaboration différent.

Les analyses par spectrométrie diélectrique de ces films minces ayant deux températures d'élaboration différentes sont représentées sur la Figure 89. La comparaison de ces différents spectres diélectriques met en évidence de très grandes similitudes des différentes constantes diélectriques entre ces protocoles d'élaboration. Ces observations sont identiques pour d'autres fréquences.

Ainsi, les propriétés diélectriques ne sont pas altérées par cette modification de la température du protocole d'élaboration.

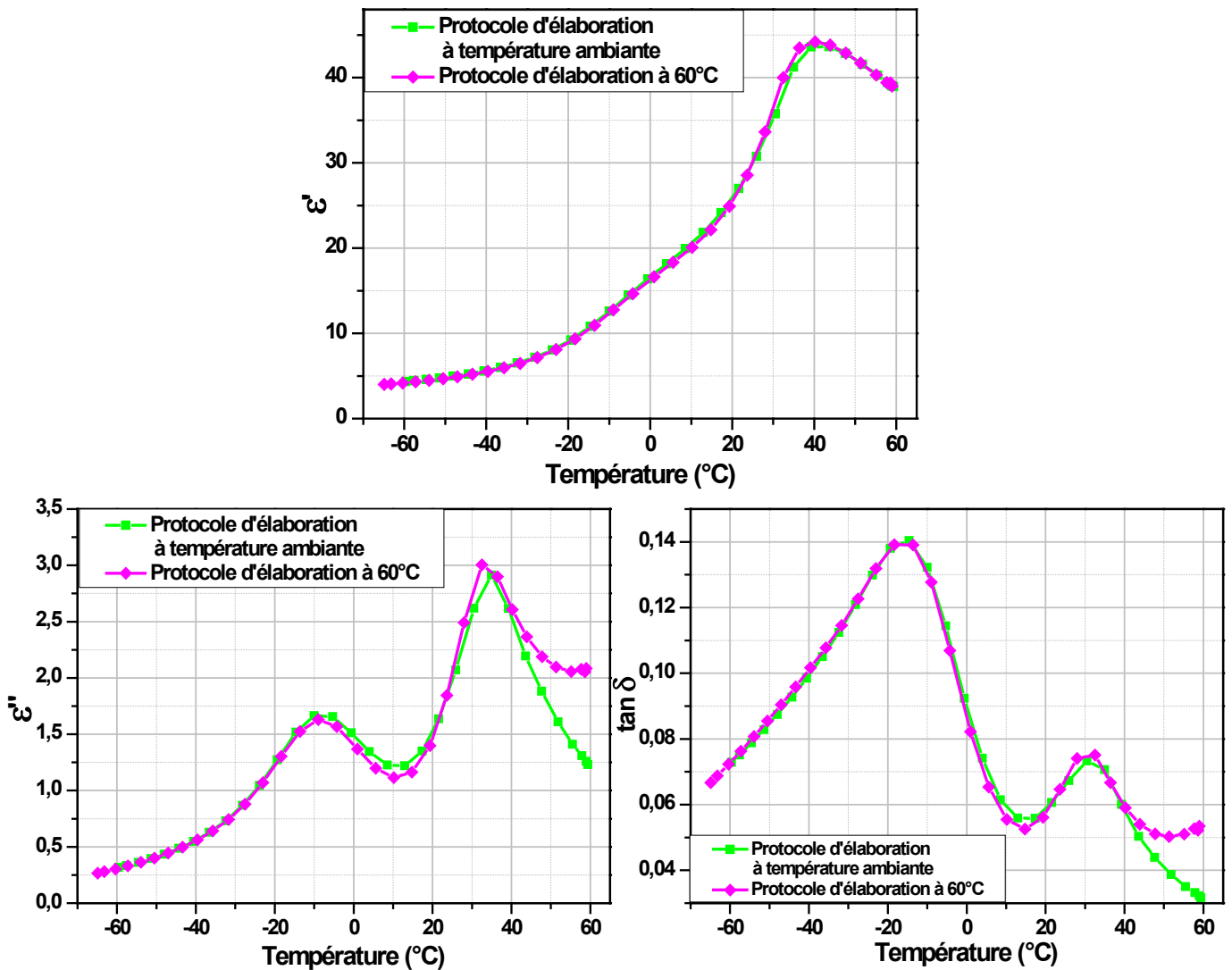


Figure 89 : Spectres diélectriques de films de terpolymère 2 ayant un protocole d'élaboration différents (1^{ère} montée pour une fréquence de 1 kHz).

II.2.2.2.3. En résumé

L'augmentation de la variation d'entropie et donc de l'effet électrocalorique est obtenue en utilisant un protocole d'élaboration à une plus haute température (60°C) que la température ambiante, sans induire de modification des propriétés diélectriques, ni de l'organisation cristalline du matériau.

Cette modification du protocole consiste à diminuer la cinétique de séchage de la solution polymère, pouvant ainsi générer une modification de la distribution de la phase cristalline dans la phase amorphe, comme cela a été montré pour des films minces d'homopolymère P(VDF) [120], à travers l'augmentation de la taille et du nombre de sphérolites présentes dans des films minces pour des températures d'évaporation plus élevées. La confirmation de ce paramètre pourrait être faite dans une matrice électrocalorique dont la microstructure serait observable par imagerie (optique, MEB...).

II.2.3. Etude numérique : estimation du nombre de dipôles excitables

Dans les précédentes études, il est apparu que les dipôles contenus dans la totalité du matériau, et non seulement ceux présents dans la phase cristalline, ont un effet sur le phénomène électrocalorique, mais également que l'épaisseur des lamelles cristallines, étant liée à la transition de phase ordre-désordre, a une influence sur ce phénomène.

De plus, d'un point de vue physique, il existe une relation mathématique reliant la polarisation aux nombres de dipôles excitables par un champ électrique, ce qui permettrait d'estimer si la variation de la proportion de dipôles excitables en température est la même que le taux de cristallinité de ces films minces de terpolymère. En effet, si l'effet électrocalorique est seulement dépendant de la phase cristalline du polymère, alors la variation de cette proportion de dipôles excitables devrait être similaire à celle du taux de cristallinité des films minces.

La relation liant la polarisation à la densité volumique de dipôles est la suivante avec N la densité volumique de dipôle, μ le moment dipolaire (8.10^{-30} C.m), k_B la constante de Boltzmann ($1,3806488.10^{-23}$ m².kg.s⁻².K⁻¹), T la température absolue (Kelvin) et E le champ électrique :

$$\vec{P}_{orientation} = \vec{P}_O = \frac{N\mu^2}{3k_B T} \vec{E}$$

Pour cette étude, les valeurs de polarisation maximales utilisées sont celles obtenues par les cycles de polarisation en fonction du champ électrique appliqué. En effet, comme l'illustre la Figure 77, la polarisation maximale est légèrement plus élevée quand elle est déterminée avec le système de mesure directe que nous avons développé que par les cycles de polarisation. Cette différence peut être attribuée à la migration de charges ioniques présentes dans le matériau vers les électrodes pour des températures supérieures à celle de la transition de phase ordre-désordre, et à la présence de cette transition pour des températures inférieures. Ainsi, la polarisation mesurée par le système directe correspond à l'équivalent d'une fréquence d'excitation beaucoup plus faible.

La variation de proportion des dipôles excitables a été déterminée entre la température de la transition ordre-désordre, température pour laquelle les variations de polarisation et d'entropie sont maximales et 10°C car à cette température ces grandeurs sont minimales (Figure 76 et Figure 77). Ainsi, nous supposons pour cette étude, qu'à la température de transition la totalité des dipôles excitables sont actifs sous le champ électrique appliqué (50 MV.m⁻¹ pour cette étude).

Ainsi, l'utilisation de cette équation permet d'obtenir la densité volumique de dipôles à T_{O-D} de $2,0954.10^{29}$ dipôles excitables par m³ et à 10°C de $1,1146.10^{29}$ dipôles excitables par m³. A la température de transition de phase, en considérant que ce nombre correspond à la totalité des dipôles excitables contenus dans le matériau, à 10°C, ce nombre correspond à 53% des dipôles excitables présents dans le polymère. Cette valeur de 47%, comparée au taux de cristallinité présent dans le matériau, de l'ordre de 20%, indique que la proportion de dipôles actifs sous champ électrique n'est pas uniquement contenue dans la phase cristalline du polymère, mais également dans la phase amorphe. Ainsi, ces résultats

indiquent que la phase amorphe et/ou l'interphase entre les phases amorphe et cristalline de ces matériaux polymères participent à l'effet électrocalorique.

II.3. Conclusion des études électrocaloriques

Les diverses études réalisées dans le cadre de cette thèse ont permis de mettre en évidence la participation de la phase amorphe et/ou de l'interphase entre les phases amorphe et cristalline dans l'effet électrocalorique des matériaux polymères ferroélectriques relaxeurs, mais également de mettre en évidence l'influence de l'épaisseur des lamelles cristallines sur la transition de phase ordre-désordre.

La participation des zones inter-lamellaires, qui sont de l'ordre de quelques nanomètres, pourrait également participer au mécanisme de l'effet électrocalorique. En effet, il existe différentes phases comprises entre la phase amorphe et la phase cristalline : des chaînes macromoléculaires inter-lamellaires qui correspondent à des espèces en situation de confinement et des chaînes polymère entrant et sortant des lamelles cristallines, aussi appelée « tie-molecules » ou « fast relaxation species », comme l'illustre la Figure 90. Il a été démontré l'influence de ces interphases nanométriques présentes dans les polymères semi-cristallins, tels que le poly(éthylène), poly(éthylène téréphtalate), poly(oxyde d'éthylène) et le copolymère P(VDF-TrFE) sur les propriétés diélectriques et mécaniques [146-149].

Cette contribution de la phase amorphe et/ou de l'interphase permet une avancée majeure dans la compréhension de ce phénomène dans les matériaux organiques.

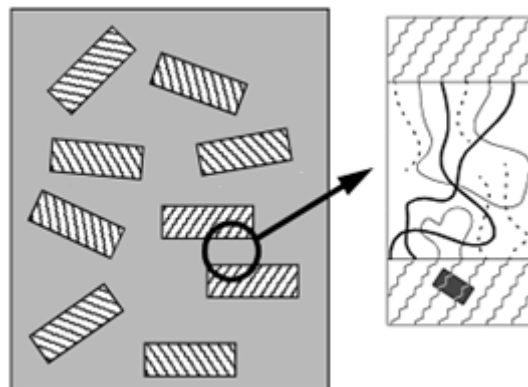


Figure 90 : Illustration de la structure semi-cristalline du poly(éthylène) constituée de lamelles cristallines et de zones amorphes et de la simulation de l'organisation des chaînes polymère dans la phase inter-lamellaire avec la présence de boucles (ligne fine), de ponts (ligne épaisse) et de bouts de chaîne (ligne pointillée) [146].

De plus, il a été mis en avant que la méthode de mesure indirecte n'est pas correctement applicable dans le cas des polymères ferroélectriques relaxeurs en raison de l'invalidité de certaines hypothèses thermodynamiques posées pour établir les relations de Maxwell. Cependant, bien que ces études portent sur l'identification de paramètres clés de l'effet électrocalorique, l'absence d'identification exacte et précise de ces paramètres ne permet pas de reproduire ces études et ces observations de manière stricte, mais donnent des indications précieuses sur les études à envisager par la suite afin de déterminer clairement ces paramètres et éventuellement d'optimiser la mise en forme de ces films minces afin d'obtenir un effet électrocalorique plus important.

III. Etude de l'effet magnétocalorique dans des composites magnétocaloriques à matrice polymère

Cette partie de ce manuscrit porte sur l'étude de l'effet magnétocalorique dans des composites à matrice polymère de polypropylène contenant des charges de poudres magnétocaloriques ; l'objectif étant de déterminer l'influence de la dispersion de ces charges sur l'effet magnétocalorique.

Cette étude a été menée en utilisant des poudres $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})\text{H}$ produites à l'échelle quasi-industrielle par la société ERASTEEL du groupe ERAMET. Des poudres et des plaques de composite résine-poudres ayant une fraction massique de charge d'environ 90% nous ont été fournies gracieusement par ERASTEEL, ainsi que leurs caractéristiques magnétocaloriques. Nous avons également réalisé un deuxième composite polymère- $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})\text{H}$ à 50% de charge massique, que nous avons caractérisé et comparé au premier composite.

III.1. Caractérisation des poudres $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})\text{H}$ et composites Erasteel

Les composés $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ sont identifiés comme des matériaux à effet magnétocalorique géant à fort potentiel d'application dans la réfrigération magnétique autour de 200 K. Leur utilisation à température ambiante est rendue possible par la substitution du cobalt au fer ou l'insertion d'un élément interstitiel léger comme l'hydrogène (Figure 91). C'est le cas des poudres $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})\text{H}$ fournies par ERASTEEL qui sont obtenues par atomisation puis recuit à l'échelle de quelques centaines de kilogrammes.

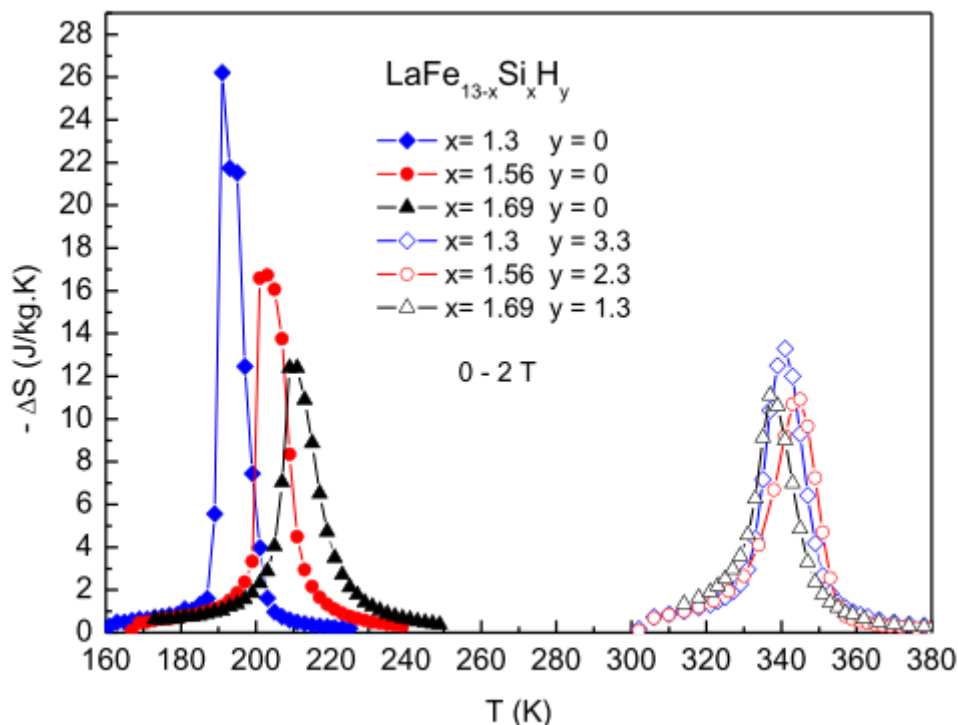


Figure 91 : Variation d'entropie pour les composés $\text{La}(\text{Fe},\text{Si})\text{H}$ avant et après hydruration sous une variation de champ de 0 à 2 T [150].

III.1.1. Caractérisation de la poudre

Les mesures d'aimantation des échantillons de poudre compactée de particule magnétocalorique par Erasteel ont été réalisées sur une gamme de température allant de 272 K à 312 K avec un pas de 2 kelvins, et sont représentées sur la Figure 92-a).

L'utilisation des relations de Maxwell permet de déterminer la variation d'entropie associée à l'effet magnétocalorique, comme l'illustre la Figure 92-b), et dont le maximum est de $-10 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à la température de Curie des particules, soit environ 293 K.

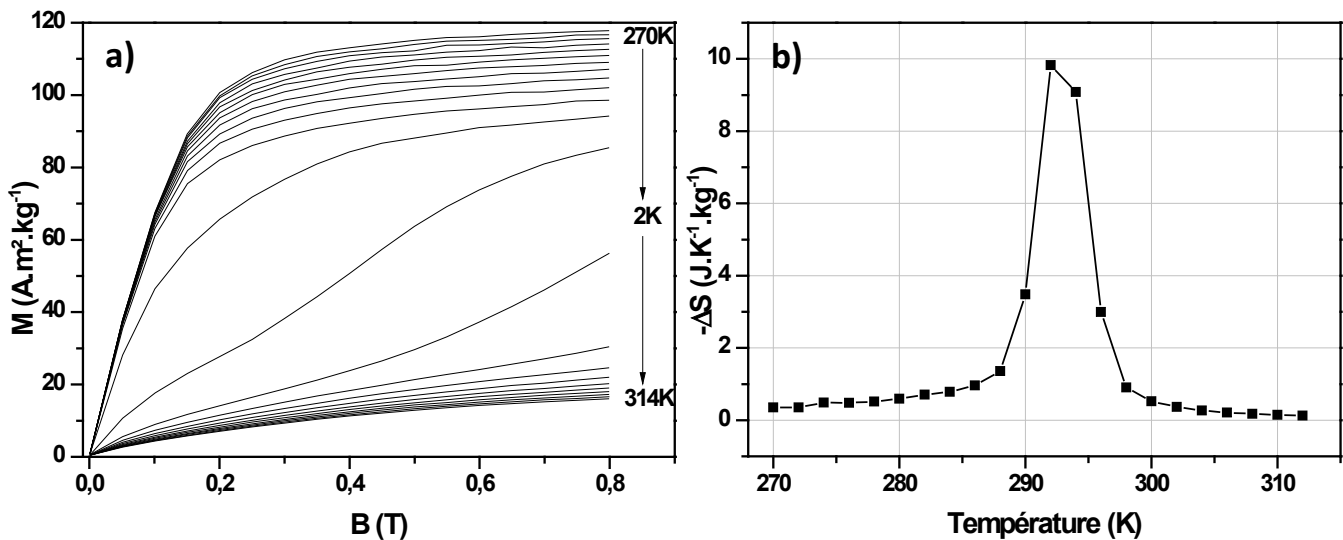


Figure 92 : a) Mesures d'aimantation de la poudre magnétocalorique sous une variation de champ de 0 à 0,8 T ; b) Evolution de la variation d'entropie selon la température.

La composition des particules étant confidentielle, une fourchette de capacité calorifique de poudre de La(Fe,Si)H , de 777 [111] à 1 012 $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [108], a été utilisée afin d'obtenir une indication sur la variation adiabatique de température de cette poudre à partir des courbes d'aimantations réalisées pour Erasteel.

Cette fourchette permet d'obtenir une estimation de ΔT de ce matériau comprise entre 3,77 et 2,89 K.

III.1.2. Caractérisation du composite Erasteel

Le composite résine- La(Fe,Si)H réalisé par Erasteel présente une fraction volumique de poudres d'environ 48 à 50%, soit une fraction massique d'environ 88%.

L'effet magnétocalorique de ce composite a été étudié par une méthode de détection directe, effectuée pour Erasteel par l'équipe du Professeur Dr. Oliver Gutfleisch et par les Dr. Iliya Radulov et Dr. Konstantin Skokov de l'équipe des Matériaux fonctionnels de l'Université technique de Darmstadt en Allemagne.

Les résultats de ces analyses sont représentés sur la Figure 93, et indiquent une variation adiabatique de température d'environ 2,5 K sous un champ magnétique de 1 T à la température de Curie des particules, soit environ 293 K.

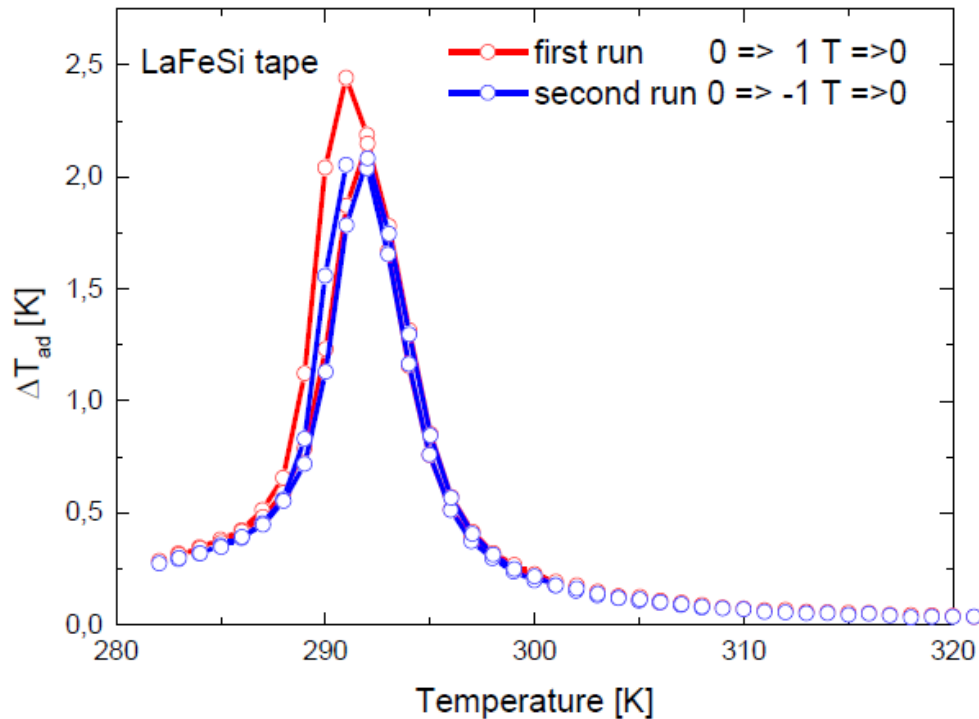


Figure 93 : Variations adiabatique de la température pour le composite résine-La(Fe,Si)H sous une variation de champ de 0 à 1T pour la première montée et la seconde descente en température (données Erasteel).

Les mesures de capacité calorifique de ces composites résine-La(Fe,Si)H ont été réalisées par Quantum Design pour Erasteel et sont représentées sur la Figure 94. Ces mesures ont été réalisées sous un champ magnétique variant de 0 à 0,85 T, mettant en évidence une capacité calorifique indépendante du champ magnétique appliqué pour des températures proches de la température de Curie du matériau. En effet, l'évolution de la capacité calorifique selon le champ magnétique appliqué présente des maximums identiques liés à des températures proches de la température de Curie des particules, comme l'illustre la Figure 94. En effet, cette capacité calorifique sous un champ magnétique nul est observée vers 287 K, soit environ 14°C, alors qu'elle est présente vers 291 K, soit 18°C, sous un champ de 0,85 T.

Cette capacité du composite résine-poudre est estimée à $1\,350\text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$, comme le montre la Figure 94, ce qui est supérieur aux capacités calorifiques référencées dans la littérature pour la poudre de La(Fe,Si)H [108, 111], et permet d'estimer la variation d'entropie de ce matériau à $-11,7\text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$, ce qui est supérieure à la poudre de particule magnétocalorique.

Ce résultat laisse indiquer que la capacité calorifique de ce matériau composite est surévaluée. En effet, l'utilisation de la fourchette de capacité calorifique de la littérature permet d'obtenir un ΔS compris entre $-6,6$ et $-8,6\text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$, ce qui est en accord avec les données obtenues pour la poudre magnétocalorique.

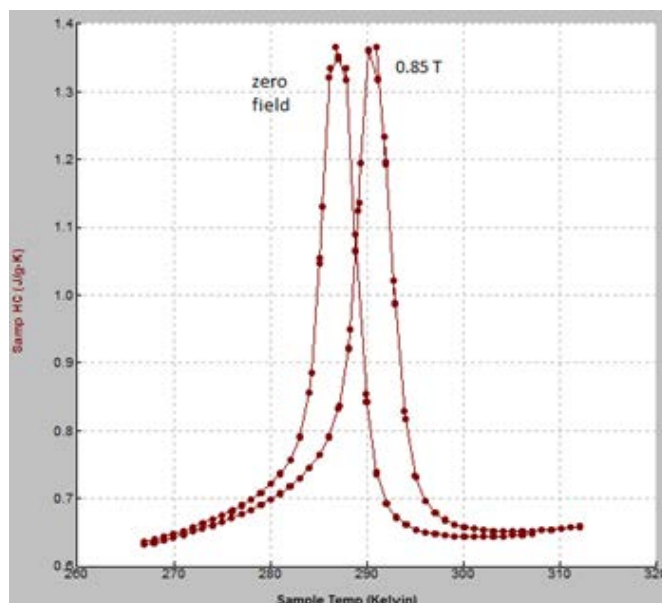


Figure 94 : Mesure de capacité calorifique sous une variation de champ de 0 à 0,85T.

III.2. Caractérisation du composite polymère-La(Fe,Si)H élaboré

Le composite polymère-La(Fe,Si)H élaboré présente une fraction volumique d'environ 7%, soit une fraction massique d'environ 50%. Les mesures d'aimantation réalisées sur des échantillons de ce composite ont été réalisées à l'aide d'un magnétomètre à extraction développé par l'Institut Néel. Le volume du porte échantillon utilisé est un cylindre de 6,5 mm de diamètre et de 6 mm de hauteur. Les mesures d'aimantation ont été réalisées selon la hauteur des échantillons étudiés.

Ces mesures ont été réalisées pour différentes températures, allant de 270 à 315 K avec un pas de 2 K, sous un champ magnétique de 0,8 T et sont représentées sur la Figure 95-a). Puis la variation d'entropie a été calculée en utilisant les relations de Maxwell, comme l'illustre la Figure 95-b). Elle présente un maximum de $-2,3 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à la température de Curie des particules, soit environ 293 K.

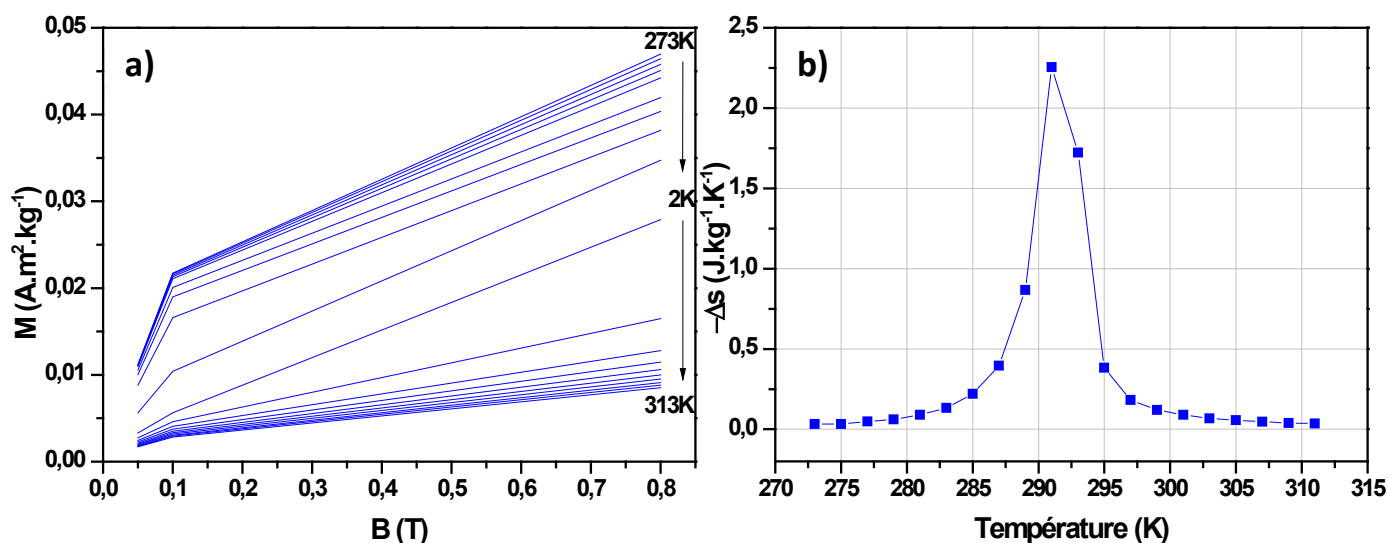


Figure 95 : a) Mesures d'aimantation du composite polymère-La(Fe,Si)H sous une variation de champ de 0 à 0,8 T; b) Evolution de la variation d'entropie selon la température.

L'utilisation de la fourchette de capacité calorifique des particules La(Fe,Si)H, de 777 [111] à 1 012 J.kg⁻¹.K⁻¹ [108], permet de déterminer une estimation de ΔT de ce matériau composite comprise entre 0,87 et 0,67 K.

III.3. Comparaison des mesures magnétocaloriques

Les résultats des différentes analyses magnétocaloriques sont récapitulés dans le Tableau 10, et indiquent comme on peut s'y attendre à une dépendance de l'effet magnétocalorique selon la fraction volumique des particules La(Fe,Si)H contenue dans les composites. Cela peut s'expliquer par le fait que l'aimantation M considérée ici est en réalité une densité volumique d'aimantation, qui est dépendante du volume et donc de la cohésion entre les particules au sein de la matrice polymère.

La comparaison des variations d'entropie et de température de la poudre magnétocalorique et du composite résine-La(Fe,Si)H indique une évolution suivant la fraction volumique. En effet, l'utilisation de la fourchette de capacité calorifique de la littérature permet de déterminer des ΔS et ΔT du composite correspondant approximativement à la moitié de ceux de la poudre magnétocalorique.

La variation d'entropie du composite polymère-La(Fe,Si)H élaboré correspond à un quart de celle de la poudre de particules magnétocaloriques. Cependant, la fraction volumique de ce composite est de 7%, ce qui ne permet pas de justifier cette différence de ΔS . Il est cependant possible que la masse volumique du microcomposite permettant le calcul de la densité volumique utilisée pour déterminer la fraction volumique corresponde à la masse volumique apparente et non la masse volumique absolue, générant ainsi une sous-évaluation de la fraction volumique des particules magnétocaloriques dans ce composite. Des analyses plus approfondies seraient nécessaires pour vérifier cela.

Tableau 10 : Récapitulatif des résultats d'analyse magnétocalorique.

| Composé | Lieu d'analyse | Méthode d'analyse | fraction volumique (%) | Cp (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹) | ΔT (K) | $-\Delta S$ (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹) |
|-------------------------------|--|-------------------|------------------------|---|----------------|--|
| Poudre La(Fe,Si)H | Erasteel | indirecte | 100 | 776,67-1012,17 | 3,77-2,89 | 10 |
| Composite résine-La(Fe,Si)H | Erasteel (par l'Université de Darmstadt-Allemagne) | directe | 50 | 1 350 (expérimental) 776,67-1012,17 | 2,5 | 11,7 6,6-8,6 |
| Composite polymère-La(Fe,Si)H | Institut Néel | indirecte | 7 | 776,67-1012,17 | 0,87-0,67 | 2,3 |

III.4. En résumé

Les études magnétocaloriques des composites polymère-La(Fe,Si)H élaborés et résine-La(Fe,Si) permettent de mettre en évidence l'influence de la fraction volumique de charges magnétocaloriques sur l'effet magnétocalorique. En effet, les variations d'entropie et de température de ces composites ont été comparées à celles de la poudre de particules La(Fe,Si)H et présentent des évolutions proportionnelles à leurs fractions volumiques.

De plus, au cours de ces études, il s'est avéré que la capacité calorifique et la densité volumique de ces matériaux sont nécessaires à la détermination des grandeurs caractéristiques de l'effet magnétocalorique.

IV. Conclusion

L'étude des effets électrocalorique et magnétocalorique dans des matériaux polymères ou composites permet d'apporter des solutions alternatives dans le développement de nouveaux systèmes de refroidissement.

L'application de l'effet magnétocalorique dans des systèmes de refroidissement à température ambiante met en évidence des caractéristiques supplémentaires nécessaires dans les matériaux utilisés, en plus de leurs propriétés magnétiques, telles qu'une mise en forme facile, une manipulation et une préparation des échantillons aisée. Les composites à matrice polymère et charges magnétocaloriques répondent à ces conditions, rendant ainsi la forme des matériaux modulable à volonté pour s'adapter au système de refroidissement.

Cette étude a permis de mettre en évidence l'influence de la fraction volumique des charges magnétocaloriques contenues dans le microcomposite sur l'effet magnétocalorique.

L'étude de l'effet électrocalorique dans des films minces de terpolymère P(VDF-TrFE-CTFE), polymère ferroélectrique relaxeur, a permis d'apporter des précisions quant à son origine. En effet, la contribution des dipôles contenus dans la phase amorphe du polymère, en plus de ceux de la phase cristalline, a été mise en avant, indiquant une participation de la phase amorphe et/ou de l'interphase dans le mécanisme de ce phénomène pour des matériaux polymères.

La modification de différents paramètres, tels que la cristallinité et la microstructure de ces films minces, a permis d'apporter des informations sur ce phénomène dans les matériaux polymères. Ainsi, la diminution de l'épaisseur des lamelles cristallines a pour conséquence de rendre moins marquée la transition de phase ordre-désordre, ce qui semble être néfaste au phénomène électrocalorique et la modification de l'organisation de la phase cristalline dans la phase amorphe, provoquée par la diminution de la cinétique de séchage de la solution polymère semble provoquer une légère augmentation de cet effet.

Conclusion générale

Ce travail de thèse porte sur l'étude de deux effets physiques similaires pouvant être appliqués à de nouveaux systèmes de refroidissements à température ambiante. Ces deux phénomènes ont été étudiés dans des matériaux polymère afin de répondre à plusieurs problématiques.

L'effet électrocalorique a été étudié dans des films minces de terpolymère ferroélectrique relaxeur P(VDF-TrFE-CTFE) dont la température de transition de phase ordre-désordre est proche de la température ambiante afin d'identifier d'éventuels paramètres physico-chimiques pilotant cet effet et de comprendre son origine dans les matériaux organiques. L'effet magnéto-calorique a été étudié dans des microcomposites à matrice polymère afin de s'affranchir des problèmes de manipulation spécifiques aux matériaux magnéto-caloriques comme l'oxydation et d'étudier l'influence de la dispersion de charges magnéto-caloriques sur ce phénomène magnéto-calorique.

Ces films minces autosupportés de terpolymère ont été définis par un ensemble de caractérisations physico-chimiques afin d'établir un état de référence pour identifier les modifications apportées lors des études électrocaloriques.

Ces caractérisations ont permis de déterminer que les films minces étaient homogènes et sans porosité, l'inverse serait préjudiciable lors de l'application du champ électrique. La nature semi-cristalline a également été étudiée, indiquant la présence d'une faible phase cristalline par rapport à la proportion de phase amorphe (20-80%). La nature de cette phase cristalline a été identifiée par combinaison de la spectrométrie infrarouge et par diffraction des rayons X, comme de type β de l'homopolymère P(VDF).

La relaxation associée à la transition vitreuse a été identifiée vers -40°C mais une autre relaxation indépendante de la fréquence a été également mise en évidence autour de la température ambiante. Cette dernière a été identifiée comme étant une transition de phase entre la phase ordonnée et la phase désordonnée.

A travers des études spécifiques de l'effet électrocalorique, plusieurs éléments ont été mis en évidence dans ce matériau polymère ferroélectrique relaxeur. Ainsi, l'étude thermodynamique (ou méthode de mesure indirecte) et sa comparaison avec la méthode de mesure directe, dont le système de mesure a été développée dans le cadre de cette thèse, a abouti à la conclusion que les relations de Maxwell ne pouvaient être appliquées dans le cas d'un polymère ferroélectrique relaxeur en raison de l'invalidité des certaines hypothèses thermodynamiques. Cette observation permet d'apporter un élément important à l'étude de l'effet électrocalorique dans les matériaux polymères ferroélectriques relaxeurs car ceux-ci sont le plus souvent étudiés par détection indirecte dans la littérature.

Des études expérimentales directes de ce phénomène ont été réalisées afin d'identifier les paramètres physico-chimiques qui le gouvernent à travers la modification de la cristallinité des films minces mais également de la microstructure. Cependant, l'absence d'identification directe et précise de ces paramètres physico-chimiques n'a pas permis la reproductibilité de ces observations, donnant cependant de précieuses informations sur l'origine potentielle de ce phénomène dans les matériaux polymère.

Ainsi, la modification du taux de cristallinité, sans modification de la phase cristalline et des constantes diélectriques n'induit pas de modification de l'effet électrocalorique, laissant penser que ce phénomène n'est pas uniquement lié à la phase cristalline du polymère. De plus, la modification de la cinétique de séchage de la solution polymère lors du protocole d'élaboration des films minces a pour conséquence de modifier l'organisation locale des phases amorphes et cristallines sans induire de changement de la conformation cristalline, ce qui conduit à une augmentation de l'effet électrocalorique dans le matériau.

La modification de l'épaisseur des lamelles cristallines induit une diminution de la transition de phase ordre-désordre, contribuant à faiblement diminuer l'effet électrocalorique et indiquant donc que la présence de cette transition de phase est nécessaire à ce phénomène électrocalorique.

De plus, une modélisation permettant d'estimer la densité volumique de dipôles excitables sous le champ électrique à des températures différentes et sa corrélation avec une étude expérimentale directe de l'effet électrocalorique sur le paramètre de cristallinité des films minces de terpolymère, indique que la totalité des dipôles contenus dans le matériau, dans la phase cristalline et dans la phase amorphe, participe à l'effet électrocalorique.

Ainsi, contrairement aux matériaux inorganiques entièrement cristallins, l'origine de l'effet électrocalorique semble être différente dans les matériaux organiques en raison de la contribution de la phase amorphe et/ou de la zone à l'interphase entre ces phases amorphe et cristalline. En effet, la modification de la microstructure cristalline affectant cette dernière zone peut générer divers effets sur le phénomène. Cette observation apporte un élément important quant à la compréhension de ce phénomène dans les matériaux organiques et ouvre la voie pour de nouvelles études.

L'objectif de l'étude de l'effet magnéto-calorique dans des microcomposites à matrice polymère et à charges magnéto-caloriques est de déterminer l'influence de la dispersion de ces charges sur la génération de ce phénomène.

Pour cela, des composites chargés à 30% et à 50% en masse ont été étudiés dans un premier temps par des méthodes de caractérisations physico-chimiques afin de vérifier l'état de la dispersion des charges au sein de la matrice. Ces diverses caractérisations ont mis en évidence une dispersion homogène des particules magnéto-caloriques mais également la conservation de la température de Curie, température associée à la transition de la phase ferromagnétique vers la phase paramagnétique dans ces microcomposites.

Les caractérisations magnéto-caloriques ont mis en évidence l'influence de la fraction volumique des particules magnéto-caloriques au sein du microcomposite sur l'effet électrocalorique.

Perspectives

Les perspectives de ce travail peuvent s'énoncer à plusieurs niveaux : un approfondissement des caractérisations pour accéder au mécanisme élémentaire de ces effets sur les matériaux étudiés et des propositions plus prospectives et à long terme.

Une des perspectives de ce travail de thèse est l'identification de la nature de la transition de la phase ordre-désordre dans les matériaux polymère. Pour cela, diverses méthodes de caractérisations peuvent être envisagées, telles qu'une caractérisation par spectrométrie infrarouge en température. Ainsi, la configuration cristalline des chaînes polymère devrait être observée sur une gamme de température englobant cette température de transition et pouvant mettre en évidence de potentielles modifications de l'organisation cristalline. Une caractérisation par imagerie électronique (MEB ou MET) très fine en température pourrait également permettre de mieux identifier la nature de cette transition de phase et d'observer une éventuelle modification de la microstructure selon la température.

Une étude par diffusion des neutrons aux petits angles (SANS) permettrait également d'obtenir des informations sur la microstructure des films minces de terpolymère. De plus, la participation du coefficient piézoélectrique dans l'effet électrocalorique pourrait être analysée en étudiant la déformation de ces films minces sous champ électrique.

D'un point de vue plus global, il est également possible de travailler sur une méthode d'analyse permettant de cartographier une surface selon la réponse magnétique du matériau : les nanoSQUID (nano superconducting quantum interference device) [151]. Ce système de mesure permet de déterminer le champ magnétique en différents points à la surface d'un échantillon en interagissant avec les dipôles magnétiques dans des nano-régions du matériau. Il pourrait ainsi être intéressant de convertir ce nanoSQUID afin d'observer un film mince de polymère sous un champ électrique, dans la perspective d'identifier les zones contenant les dipôles électriques excités permettant d'avoir une indication visuelle de la participation de la phase amorphe et/ou de l'interphase à l'effet électrocalorique.

De plus, il pourrait être envisagé d'étudier une autre matrice polymère ferroélectrique relaxeur, mais cette fois en choisissant un polymère chimiquement plus simple comme le copolymère P(VDF-TrFE) irradié pour qu'il soit de nature ferroélectrique relaxeur. En effet, cette matrice est chimiquement plus simple avec deux unités monomère et est observable par imagerie électronique (MEB ou MET), ce qui permettrait d'observer directement la microstructure, caractéristique clé à l'origine de l'effet électrocalorique.

Suite à l'étude très approfondie des paramètres pilotant l'effet électrocalorique dans les matériaux polymère, il serait intéressant de déterminer de l'influence de la proportion des unités monomère sur ce phénomène. Ainsi, une étude RMN de l'homopolymère P(VDF), du copolymère P(VDF-TrFE) et du terpolymère P(VDF-TrFE-CTFE) avec différentes compositions, permettrait d'identifier clairement les enchaînements des unités monomère. Cela permettrait d'optimiser la composition du terpolymère pour obtenir un effet électrocalorique maximum.

La synthèse de polymère avec une architecture macromoléculaire et une composition déterminée pourrait également être envisagée afin d'obtenir une microstructure spécifique favorable à l'effet électrocalorique, de même que la réalisation de films minces sous un champ électrique permettant l'obtention d'une orientation spécifique des zones cristallines.

De plus, l'ajout de nano-charges ou de nano-cristaux permettrait d'obtenir des matériaux contenant de nombreuses zones à l'interphase [148]. Ainsi, les nanocomposites permettraient de déterminer la quantité de ces zones favorables pour l'effet électrocalorique.

Les effets électrocalorique et magnétocalorique étant proches, une étude de films minces de terpolymère sous un champ magnétique pourrait également être envisagée, et une étude de l'effet magnétocalorique dans des composites à matrice polymère électrocalorique pourrait permettre d'identifier une éventuelle corrélation entre ces deux effets.

De plus, la vérification d'une capacité calorifique constante sous un champ électrique et magnétique nul et non-nul pourrait être entreprise, à travers des analyses par DSC modulée sous champ électrique et magnétique. En effet, au cours de ces études, il a été montré l'importance de cette constante sur la détermination des effets électrocalorique et magnétocalorique.

En ce qui concerne l'effet magnétocalorique, l'étude de l'influence de la dispersion de particules magnétocaloriques dans une matrice polymère sur ce phénomène met en évidence la nécessité de connaître précisément la masse volumique absolue des particules afin d'évaluer correctement la fraction volumique de celles-ci.

De plus, il pourrait être intéressant d'étudier une autre matrice polymère afin de déterminer l'influence de la nature de cette matrice sur l'effet magnétocalorique généré par le composite.

Des études mécaniques (résistance à la rupture, taux d'élongation...) pourraient également être intéressantes pour déterminer le rapport maximal entre la fraction volumique des particules magnétocaloriques et les propriétés mécaniques afin d'obtenir un effet magnétocalorique maximal.

Références bibliographiques

1. Sari, O. and M. Balli, *From conventional to magnetic refrigerator technology*. International Journal of Refrigeration, 2014, **37**.(0): p.8-15
2. (EIA), E.I.A. *Heating and cooling no longer majority of U.S. home energy use*. [en ligne]. Disponible sur: <<http://www.eia.gov/todayinenergy/detail.cfm?id=10271>>.
3. Hermes, C.J.L. and J.R. Barbosa Jr, *Thermodynamic comparison of Peltier, Stirling, and vapor compression portable coolers*. Applied Energy, 2012, **91**.(1): p.51-58
4. Ožbolt, M., A. Kitanovski, J. Tušek, and A. Poredoš, *Electrocaloric refrigeration: Thermodynamics, state of the art and future perspectives*. International Journal of Refrigeration, 2014, **40**.(0): p.174-188
5. Steven Brown, J. and P.A. Domanski, *Review of alternative cooling technologies*. Applied Thermal Engineering, 2014, **64**.(1-2): p.252-262
6. Tassou, S.A., J.S. Lewis, Y.T. Ge, A. Hadawey, and I. Chaer, *A review of emerging technologies for food refrigeration applications*. Applied Thermal Engineering, 2010, **30**.(4): p.263-276
7. Valant, M., *Electrocaloric materials for future solid-state refrigeration technologies*. Progress in Materials Science, 2012, **57**.(6): p.980-1009
8. Scott, J.F., *Electrocaloric materials*. Annual Review of Materials Research, 2011, **41**.(1): p.229-240
9. Kruglick, E. *Electrocaloric effect heat transfer device dimensional stress control*. 2014
10. Sinyavsky, Y.V. and V.M. Brodyansky, *Experimental testing of electrocaloric cooling with transparent ferroelectric ceramic as a working body*. Ferroelectrics, 1992, **131**.(1): p.321-325
11. Neese Bret P., *Investigations of structure-property relationships to enhance the multifonctional properties of PVDF-based polymers*. Thèse en Department of Materials Science and Engineering. Pennsylvania State-USA: The Pennsylvania State University, 2009, 211
12. Mischenko, A.S., *Giant electrocaloric effect in thin-film PbZr_{0.95}Ti_{0.05}O₃*. Science, 2006, **311**.
13. Pirc, R., Z. Kutnjak, R. Blinc, and Q.M. Zhang, *Electrocaloric effect in relaxor ferroelectrics*. Journal of Applied Physics, 2011, **110**.(7): p.074113
14. Sebald, G., L. Seveyrat, J.-F. Capsal, P.-J. Cottinet, and D. Guyomar, *Differential scanning calorimeter and infrared imaging for electrocaloric characterization of poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene-chlorofluoroethylene) terpolymer*. Applied Physics Letters, 2012, **101**.(2): p.022907
15. Neese, B., B. Chu, S.G. Lu, Y. Wang, E. Furman, and Q.M. Zhang, *Large electrocaloric effect in ferroelectric polymers near room temperature*. Science, 2008, **321**.(5890): p.821-823
16. Papet Philippe, *Matériaux piézoélectriques : les céramiques oxydes à base de métaux de transition*. Techniques de l'ingénieur Céramiques, 2012, **base documentaire : TIB578DUO**.(ref. article : k740):
17. Lu, S.-G. and Q. Zhang, *Large electrocaloric effect in relaxor ferroelectrics*. Journal of Advanced Dielectrics, 2012, **02**.(03): p.1230011
18. Li, X., X.-S. Qian, H. Gu, X. Chen, S.G. Lu, M. Lin, F. Bateman, and Q.M. Zhang, *Giant electrocaloric effect in ferroelectric poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene)*

- copolymers near a first-order ferroelectric transition*. Applied Physics Letters, 2012, **101**.(13): p.132903
19. Lu, S.G., B. Rožič, Q.M. Zhang, Z. Kutnjak, and B. Neese, *Enhanced electrocaloric effect in ferroelectric poly(vinylidene-fluoride/trifluoroethylene) 55/45 mol % copolymer at ferroelectric-paraelectric transition*. Applied Physics Letters, 2011, **98**.(12): p.122906
 20. Yang, L., X. Li, E. Allahyarov, P.L. Taylor, Q.M. Zhang, and L. Zhu, *Novel polymer ferroelectric behavior via crystal isomorphism and the nanoconfinement effect*. Polymer, 2013, **54**.(7): p.1709-1728
 21. Lauth Claire, *Structure locale dans un ferroélectrique relaxeur: BaTi1-xZrxO3*. Thèse en Physique des matériaux: des nanostructures aux grands instruments. Grenoble: Université de Grenoble, 2007, 224
 22. Chung T. C. and Petchsuk A., *Synthesis and properties of ferroelectric fluoroterpolymers with curie transition at ambient temperature*. Macromolecules, 2002, **35**. p.7678-7684
 23. Takeo, F., *Structure and functional properties of ferroelectric polymers*. Advances in Colloid and Interface Science, 1997, **71-72**. p.183-208
 24. Baojin Chu, X.Z., Kailiang Ren, Bret Neese, Minren Lin, Qing Wang, F. Bauer, Q. M. Zhang, *A dielectric polymer with high electric energy density and fast discharge speed*. Science, 2006, **313**. p.334-336
 25. Bobnar V., V.B., Levstik A, Kosec M., Hilczer B., Zhang Q.M., *Dielectric properties of relaxor-like vinylidene fluoride-trifluoroethylene-based electroactive polymers*. Macromolecules, 2003, **36**. p.4436-4442
 26. Lu, S.-G. and Q. Zhang, *Electrocaloric materials for solid-state refrigeration*. Advanced Materials, 2009, **21**.(19): p.1983-1987
 27. Wiseman, G. and J. Kuebler, *Electrocaloric effect in ferroelectric rochelle salt*. Physical Review, 1963, **131**.(5): p.2023-2027
 28. Akcay, G., S.P. Alpay, G.A. Rossetti, and J.F. Scott, *Influence of mechanical boundary conditions on the electrocaloric properties of ferroelectric thin films*. Journal of Applied Physics, 2008, **103**.(2): p.024104
 29. Bai, Y., G.-P. Zheng, and S.-Q. Shi, *Kinetic electrocaloric effect and giant net cooling of lead-free ferroelectric refrigerants*. Journal of Applied Physics, 2010, **108**.(10): p.104102
 30. Bai, Y., K. Ding, G.-P. Zheng, S.-Q. Shi, and L. Qiao, *Entropy-change measurement of electrocaloric effect of BaTiO3 single crystal*. physica status solidi (a), 2012, **209**.(5): p.941-944
 31. Moya, X., E. Stern-Taulats, S. Crossley, D. Gonzalez-Alonso, S. Kar-Narayan, A. Planes, L. Manosa, and N.D. Mathur, *Giant electrocaloric strength in single-crystal BaTiO3*. Adv Mater, 2013, **25**.(9): p.1360-1365
 32. Kar-Narayan, S. and N.D. Mathur, *Direct and indirect electrocaloric measurements using multilayer capacitors*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2010, **43**.(3): p.032002
 33. Lu, S.G., B. Rožič, Q.M. Zhang, Z. Kutnjak, X. Li, E. Furman, L.J. Gorny, M. Lin, B. Malič, M. Kosec, R. Blinc, and R. Pirc, *Organic and inorganic relaxor ferroelectrics with giant electrocaloric effect*. Applied Physics Letters, 2010, **97**.(16): p.162904
 34. Rose, M.C. and R.E. Cohen, *Giant electrocaloric effect around Tc*. Physical Review Letters, 2012, **109**.(18):

35. Neese, B., S.G. Lu, B. Chu, and Q.M. Zhang, *Electrocaloric effect of the relaxor ferroelectric poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene-chlorofluoroethylene) terpolymer*. Applied Physics Letters, 2009, **94**.(4): p.042910
36. Li, X., X.-s. Qian, S.G. Lu, J. Cheng, Z. Fang, and Q.M. Zhang, *Tunable temperature dependence of electrocaloric effect in ferroelectric relaxor poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene-chlorofluoroethylene) terpolymer*. Applied Physics Letters, 2011, **99**.(5): p.052907
37. Basso, V., F. Russo, J.-F. Gerard, and S. Pruvost, *Direct measurement of the electrocaloric effect in poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene-chlorotrifluoroethylene) terpolymer films*. Applied Physics Letters, 2013, **103**.(20): p.202904
38. Guo, D., J. Gao, Y.-J. Yu, S. Santhanam, G.K. Fedder, A.J.H. McGaughey, and S.C. Yao, *Electrocaloric characterization of a poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene-chlorofluoroethylene) terpolymer by infrared imaging*. Applied Physics Letters, 2014, **105**.(3): p.031906
39. Dumas Ludovic, *Post-modification par irradiation de polymères à base de fluorure de vinylidène - Applications aux membranes séparatrices de supercapacité*. Thèse en Matériaux et composites. Lyon: Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2012, 247
40. Zhang, Q.M., *Giant electrostriction and relaxor ferroelectric behavior in electron-irradiated poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) copolymer*. Science, 1998, **280**.(5372): p.2101-2104
41. Chen, X.-Z., X. Li, X.-S. Qian, S. Wu, S.-G. Lu, H.-M. Gu, M. Lin, Q.-D. Shen, and Q.M. Zhang, *A polymer blend approach to tailor the ferroelectric responses in P(VDF-TrFE) based copolymers*. Polymer, 2013, **54**.(9): p.2373-2381
42. Bachmann, M.A. and J.B. Lando, *A reexamination of the crystal structure of phase II of poly(vinylidene fluoride)*. Macromolecules, 1981, **14**.(1): p.40-46
43. Capsal, J.-F., E. Dantras, and C. Lacabanne, *Molecular mobility interpretation of the dielectric relaxor behavior in fluorinated copolymers and terpolymers*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2013, **363**. p.20-25
44. Klein, R.J., J. Runt, and Q.M. Zhang, *Influence of crystallization conditions on the microstructure and electromechanical properties of poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene-chlorofluoroethylene) terpolymers*. Macromolecules, 2003, **36**.(19): p.7220-7226
45. Casar, G., X. Li, Q.M. Zhang, and V. Bobnar, *Influencing dielectric properties of relaxor polymer system by blending vinylidene fluoride-trifluoroethylene-based terpolymer with a ferroelectric copolymer*. Journal of Applied Physics, 2014, **115**.(10): p.104101
46. Chu, B., B. Neese, M. Lin, S.-g. Lu, and Q.M. Zhang, *Enhancement of dielectric energy density in the poly(vinylidene fluoride)-based terpolymer/copolymer blends*. Applied Physics Letters, 2008, **93**.(15): p.152903
47. Moreira, R.L., *Electrocaloric effect in low-crystallinity ferroelectric polymers*. Applied Physics Letters, 2012, **100**.(15): p.152901
48. Bharti, V., H.S. Xu, G. Shanthi, Q.M. Zhang, and K. Liang, *Polarization and structural properties of high-energy electron irradiated poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) copolymer films*. Journal of Applied Physics, 2000, **87**.(1): p.452
49. Chu, B., M. Lin, B. Neese, X. Zhou, Q. Chen, and Q.M. Zhang, *Large enhancement in polarization response and energy density of poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene-*

- chlorofluoroethylene) by interface effect in nanocomposites. Applied Physics Letters, 2007, 91.(12): p.122909*
50. Ng Kar Lai, H.L.W. Chan, and C.L. Choy, *Piezoelectric and pyroelectric properties of PZT/P(VDF-TrFE) composites with constituent phases poled in parallel or antiparallel directions. Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control, IEEE Transactions on, 2000, 47.(6): p.1308-1315*
 51. Liu, P.F., J.L. Wang, X.J. Meng, J. Yang, B. Dkhil, and J.H. Chu, *Huge electrocaloric effect in Langmuir–Blodgett ferroelectric polymer thin films. New Journal of Physics, 2010, 12.(2): p.023035*
 52. Roudaut Julien, *Modélisation et conception de systèmes de réfrigération magnétique autour de la température ambiante. Thèse en Génie électrique. Grenoble: Université de Grenoble, 2011, 228*
 53. Dupuis Cédric, *Matériaux à effet magnétocalorique géant et systèmes de réfrigération magnétique. Thèse en Génie électrique. Grenoble: Institut polytechnique de Grenoble, 2009, 161*
 54. Yu, B.F., Q. Gao, B. Zhang, X.Z. Meng, and Z. Chen, *Review on research of room temperature magnetic refrigeration. International Journal of Refrigeration, 2003, 26.(6): p.622-636*
 55. Giauque, W.F. and D.P. MacDougall, *Attainment of temperatures below 1° absolute by demagnetization of Gd₂(SO₄)₃·8H₂O. Physical Review, 1933, 43.(9): p.768-768*
 56. Kurti N. and S. F., *Production of very low temperatures by the magnetic method : Supraconductivity of cadmium. Nature, 1934, 133. p.907–908*
 57. Heer, C.V., C.B. Barnes, and J.G. Daunt, *The design and operation of a magnetic refrigerator for maintaining temperatures below 1°K. Review of Scientific Instruments, 1954, 25.(11): p.1088-1098*
 58. Brown, G.V., *Magnetic heat pumping near room temperature. Journal of Applied Physics, 1976, 47.(8): p.3673-3680*
 59. Brown, G.V. *Magnetic heat pumping. U.S. Patent 4,069,028. 1978*
 60. Barclay, J.A. *Wheel-type magnetic refrigerator. U.S. Patent US4408463 A. 1983*
 61. Barclay, J.A. and W.A. Steyert. *Active magnetic regenerator. U.S. Patent 4,332,135. 1982*
 62. Pecharsky, V.K. and J.K.A. Gschneidner, *Giant magnetocaloric effect in Gd₅(Si₂Ge₂). Physical Review Letters, 1997, 78.(23): p.4494-4497*
 63. Tegus, O., E. Bruck, K.H.J. Buschow, and F.R. de Boer, *Transition-metal-based magnetic refrigerants for room-temperature applications. Nature, 2002, 415.(6868): p.150-152*
 64. Hu, F.-x., B.-g. Shen, J.-r. Sun, Z.-h. Cheng, G.-h. Rao, and X.-x. Zhang, *Influence of negative lattice expansion and metamagnetic transition on magnetic entropy change in the compound LaFe_{11.4}Si_{1.6}. Applied Physics Letters, 2001, 78.(23): p.3675-3677*
 65. Wada, H. and Y. Tanabe, *Giant magnetocaloric effect of MnAs_{1-x}Sbx. Applied Physics Letters, 2001, 79.(20): p.3302-3304*
 66. Ghosh, A. and K. Mandal, *Tuning of magnetocaloric potential in disordered Ni-Mn-Sn alloy. Physics Procedia, 2014, 54. p.10-15*
 67. Luo, Q. and W.H. Wang, *Magnetocaloric effect in rare earth-based bulk metallic glasses. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 495.(1): p.209-216*

68. Hcini, S., M. Boudard, S. Zemni, and M. Oumezzine, *Effect of Fe-doping on structural, magnetic and magnetocaloric properties of Nd_{0.67}Ba_{0.33}Mn_{1-x}FexO₃ manganites*. Ceramics International, 2014, **40**.(10, Part A): p.16041-16050
69. Koubaa, M., W. Cheikhrouhou Koubaa, and A. Cheikhrouhou, *Magnetic and magnetocaloric properties of monovalent substituted La_{0.65}M_{0.35} ' 0.05MnO₃ (M=Ba, Ca and M ' =Na, Ag, K) perovskite manganites*. Physics Procedia, 2009, **2**.(3): p.997-1004
70. Niu, X.J., K.A. Gschneidner Jr, A.O. Pecharsky, and V.K. Pecharsky, *Crystallography, magnetic properties and magnetocaloric effect in Gd₄(BixSb_{1-x})₃ alloys*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2001, **234**.(2): p.193-206
71. Foldeaki, M., A. Giguère, B.R. Gopal, R. Chahine, T.K. Bose, X.Y. Liu, and J.A. Barclay, *Composition dependence of magnetic properties in amorphous rare-earth-metal-based alloys*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1997, **174**.(3): p.295-308
72. Aleksandrov, I.A., I.Y. Metlenkova, S.S. Abramchuk, S.P. Solodovnikov, A.A. Khodak, S.B. Zezin, and A.I. Aleksandrov, *Polymer-inorganic composite with ultradisperse gadolinium particles*. Technical Physics, 2013, **58**.(3): p.375-379
73. Skokov, K.P., D.Y. Karpenkov, Kuz, apos, M.D. min, I.A. Radulov, T. Gottschall, B. Kaeswurm, M. Fries, and O. Gutfleisch, *Heat exchangers made of polymer-bonded La(Fe,Si)₁₃*. Journal of Applied Physics, 2014, **115**.(17): p.17A941
74. 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
75. Chung, Z.Z.a.T.C.M., *The structure-property relationship of Poly(vinylidene difluoride)-based polymers with energy storage and loss under applied electric fields*. Macromolecules, 2007, **40**. p.9391-9397
76. Zhao, C., M. Guo, Y. Lu, and Q. Wang, *Ferroelectric poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene-chlorotrifluoroethylene)s: Effect of molecular weight on dielectric property*. Macromolecular Symposia, 2009, **279**.(1): p.52-58
77. Bao, H.-M., J.-F. Song, J. Zhang, Q.-D. Shen, C.-Z. Yang, and Q.M. Zhang, *Phase transitions and ferroelectric relaxor behavior in P(VDF-TrFE-CFE) terpolymers*. Macromolecules, 2007, **40**.(7): p.2371-2379
78. Li, J.C., C.L. Wang, W.L. Zhong, P.L. Zhang, Q.H. Wang, and J.F. Webb, *Vibrational mode analysis of β -phase poly(vinylidene fluoride)*. Applied Physics Letters, 2002, **81**.(12): p.2223
79. Ameduri, B., *From Vinylidene Fluoride (VDF) to the applications of VDF-containing polymers and copolymers: recent developments and future trends*. Chemical Reviews, 2009, **109**.(12): p.6632-6686
80. Ramasundaram, S., S. Yoon, K.J. Kim, and C. Park, *Preferential formation of electroactive crystalline phases in poly(vinylidene fluoride)/organically modified silicate nanocomposites*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2008, **46**.(20): p.2173-2187
81. Gasmi, A., C. Lewa, and S. Łętowski, *The effect of relative content of α - and β -crystalline forms on the piezoelectric properties of PVDF*. Materials Letters, 1992, **13**.(6): p.346-351
82. Tao, M.-m., F. Liu, B.-r. Ma, and L.-x. Xue, *Effect of solvent power on PVDF membrane polymorphism during phase inversion*. Desalination, 2013, **316**.(0): p.137-145

83. Ince-Gunduz, B.S., R. Alpern, D. Amare, J. Crawford, B. Dolan, S. Jones, R. Kobylarz, M. Reveley, and P. Cebe, *Impact of nanosilicates on poly(vinylidene fluoride) crystal polymorphism: Part 1. Melt-crystallization at high supercooling*. *Polymer*, 2010, **51**.(6): p.1485-1493
84. Bormashenko, Y., R. Pogreb, O. Stanevsky, and E. Bormashenko, *Vibrational spectrum of PVDF and its interpretation*. *Polymer Testing*, 2004, **23**.(7): p.791-796
85. Boccaccio, T., A. Bottino, G. Capannelli, and P. Piaggio, *Characterization of PVDF membranes by vibrational spectroscopy*. *Journal of Membrane Science*, 2002, **210**.(2): p.315-329
86. Tsutsumi, N., A. Ueyasu, W. Sakai, and C.K. Chiang, *Crystalline structures and ferroelectric properties of ultrathin films of vinylidene fluoride and trifluoroethylene copolymer*. *Thin Solid Films*, 2005, **483**.(1-2): p.340-345
87. Esterly, D.M. and B.J. Love, *Phase transformation to β -poly(vinylidene fluoride) by milling*. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2004, **42**.(1): p.91-97
88. Victor Sencadas, C.M.C., Victor Moreira, Jorge Monteiro, Sushil K. Mendiratta, João F. Mano, Senentxu Lanceros-Méndez. *Poling of β -poly(vinylidene fluoride): dielectric and IR spectroscopy studies*. *e-Polymers*, 2005, **002**
89. Mano, J.F., V. Sencadas, A.M. Costa, and S. Lanceros-Méndez, *Dynamic mechanical analysis and creep behaviour of β -PVDF films*. *Materials Science and Engineering: A*, 2004, **370**.(1-2): p.336-340
90. Fukada, E. and T. Furukawa, *Piezoelectricity and ferroelectricity in polyvinylidene fluoride*. *Ultrasonics*, 1981, **19**.(1): p.31-39
91. Furukawa, T., *Dielectric relaxations in a copolymer of vinylidene fluoride and trifluoroethylene*. *Journal of Applied Physics*, 1981, **52**.(2): p.940
92. Correia Helena M. G. and R.M.M. D., *Quantum modelling of poly(vinylidene fluoride)*. *Computational Materials Science*, 2005, **33**.(1-3): p.224-229
93. Prabu, A.A., K.J. Kim, and C. Park, *Effect of thickness on the crystallinity and Curie transition behavior in P(VDF/TrFE) (72/28) copolymer thin films using FTIR-transmission spectroscopy*. *Vibrational Spectroscopy*, 2009, **49**.(2): p.101-109
94. Zhang, Z., Q. Meng, and T.C.M. Chung, *Energy storage study of ferroelectric poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene-chlorotrifluoroethylene) terpolymers*. *Polymer*, 2009, **50**.(2): p.707-715
95. Yingying Lu, J.C., Qiming Zhang, and Qing Wang, *Microstructures and dielectric properties of the ferroelectric fluoropolymers synthesized via reductive dechlorination of poly(vinylidene fluoride-co-chlorotrifluoroethylene)s*. *Macromolecules*, 2006, **39**. p.6962-6968
96. Bauer, François; Baras Christian; Blaise Jean; Fousson Eric, *Procédé de fabrication de terpolymères diélectriques à base de vinylidène et de trifluoroéthylène*. 05 08050. 2005
97. Bauer, F. *Procédé de fabrication de terpolymères à base de VDF, TrFE, et CFE ou CTFE*. 09 01751. 2009
98. Phejar, M., V. Paul-Boncour, and L. Bessais, *Structural and magnetic properties of magnetocaloric LaFe_{13-x}Si_x compounds synthesized by high energy ball-milling*. *Intermetallics*, 2010, **18**.(12): p.2301-2307
99. Fujita, A., S. Fujieda, and K. Fukamichi, *Influence of hydrogenation on the electronic structure and the itinerant-electron metamagnetic transition in strong*

- magnetocaloric compound La(Fe_{0.88}Si_{0.12})₁₃*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2009, **321**.(21): p.3553-3558
100. Fujita, A. and H. Yako, *Stability of metallic, magnetic and electronic states in NaZn₁₃-type La(Fe_xSi_{1-x})₁₃ magnetocaloric compounds*. Scripta Materialia, 2012, **67**.(6): p.578-583
 101. Niitsu, K., S. Fujieda, A. Fujita, and R. Kainuma, *Microstructure and magnetic properties of as-quenched cubic and tetragonal La(Fe_{1-x}Si_x)₁₃ compounds*. Journal of Alloys and Compounds, 2013, **578**.(0): p.220-227
 102. Fukamichi, K., A. Fujita, and S. Fujieda, *Large magnetocaloric effects and thermal transport properties of La(FeSi)₁₃ and their hydrides*. Journal of Alloys and Compounds, 2006, **408–412**.(0): p.307-312
 103. Fujieda, S., A. Fujita, K. Fukamichi, Y. Yamazaki, and Y. Iijima, *Giant isotropic magnetostriction of itinerant-electron metamagnetic La(Fe_{0.88}Si_{0.12})₁₃Hy compounds*. Applied Physics Letters, 2001, **79**.(5): p.653-655
 104. Lyubina, J., R. Schäfer, N. Martin, L. Schultz, and O. Gutfleisch, *Novel design of La(Fe,Si)₁₃ alloys towards high magnetic refrigeration performance*. Advanced Materials, 2010, **22**.(33): p.3735-3739
 105. Rosca, M., M. Balli, D. Fruchart, D. Gignoux, E.K. Hlil, S. Miraglia, B. Ouladdiaf, and P. Wolfers, *Neutron diffraction study of LaFe_{11.31}Si_{1.69} and LaFe_{11.31}Si_{1.69}H_{1.45} compounds*. Journal of Alloys and Compounds, 2010, **490**.(1–2): p.50-55
 106. Fujieda, S., Y. Hasegawa, A. Fujita, and K. Fukamichi, *Direct measurement of magnetocaloric effects in itinerant-electron metamagnets La(Fe_xSi_{1-x})₁₃ compounds and their hydrides*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2004, **272–276**, Part 3.(0): p.2365-2366
 107. Asaya, F., F. Shun, and F. Kazuaki, *Giant magnetic entropy change in hydrogenated La(Fe_{0.88}Si_{0.12})₁₃Hy compounds*. Materials Transactions, 2002, **43**.(5): p.1202-1204
 108. Fujieda, S., A. Fujita, and K. Fukamichi, *Large magnetocaloric effect in La(Fe_xSi_{1-x})₁₃ itinerant-electron metamagnetic compounds*. Applied Physics Letters, 2002, **81**.(7): p.1276-1278
 109. Fujita, A. and K. Fukamichi, *Control of large magnetocaloric effects in metamagnetic compounds by hydrogenation*. Journal of Alloys and Compounds, 2005, **404–406**.(0): p.554-558
 110. Brück, E., *Developments in magnetocaloric refrigeration*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2005, **38**.(23): p.R381-R391
 111. Fujita, A., S. Fujieda, Y. Hasegawa, and K. Fukamichi, *Itinerant-electron metamagnetic transition and large magnetocaloric effects in La(Fe_xSi_{1-x})₁₃ compounds and their hydrides*. PHYSICAL REVIEW B, 2003, **67**.(10):
 112. Mark, J.E. *Physical properties of polymer handbook*. 1. 2007, 1076. (Physical properties of polymer handbook,1).
 113. Pierre-Yves Mabboux, K.K.G., *¹⁹F NMR characterization of electron beam irradiated vinylidene fluoride-trifluoroethylene copolymers*. journal of Fluorine Chemistry, 2002, **113**. p.27-35
 114. Wirth Emmanuel, Guitteny Fabien and Mathonat Christophe, *Thermogravimétrie. Techniques de l'ingénieur Méthodes thermiques d'analyse*, 2014, **base documentaire : TIB384DUO**.(ref. article : p1260):
 115. Lacabanne Colette and Teyssède Gilbert, *Caractérisation des polymères par analyse thermique*. Techniques de l'ingénieur Matériaux, 1997, (ref. article : am3274):

116. Gottlieb, H.E., V. Kotlyar, and A. Nudelman, *NMR chemical shifts of common laboratory solvents as trace impurities*. The Journal of Organic Chemistry, 1997, **62**.(21): p.7512-7515
117. Fulmer, G.R., A.J.M. Miller, N.H. Sherden, H.E. Gottlieb, A. Nudelman, B.M. Stoltz, J.E. Bercaw, and K.I. Goldberg, *NMR chemical shifts of trace impurities: common laboratory solvents, organics, and gases in deuterated solvents relevant to the organometallic chemist*. Organometallics, 2010, **29**.(9): p.2176-2179
118. G. S. Buckley, C.M.R., R. Casalini, A. Petchsuk, and T. C. Chung, *Electrostrictive properties of Poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene-chlorotrifluoroethylene)*. Chem. Mater., 2002, **14**.(6): p.2590-2593
119. Serghei, A., J.L. Lutkenhaus, D.F. Miranda, K. McEnnis, F. Kremer, and T.P. Russell, *Density fluctuations and phase transitions of ferroelectric polymer nanowires*. Small, 2010, **6**.(16): p.1822-1826
120. Kim, K., W. Jeon, N.-G. Park, K. Ryu, and S. Chang, *Effect of evaporation temperature on the crystalline properties of solution-cast films of poly(vinylidene fluoride)s*. Korean Journal of Chemical Engineering, 2003, **20**.(5): p.934-941
121. Gusev, G.V., *Hermans-Weidinger X-ray diffraction technique for determining polymer crystallinity and the use of the Ruland ratio*. Polymer Science U.S.S.R., 1978, **20**.(5): p.1295-1297
122. Ceccorulli, G., M. Pizzoli, M. Scandola, G.C. Alfonso, and A. Turturro, *Dynamic mechanical relaxations of poly(vinylidene fluoride)-poly(vinylpyrrolidone) blends*. Polymer, 1989, **30**.(7): p.1251-1256
123. Feklina, L.I., Y.V. Zelenev, and V.M. Baranovskii, *Effect of thermal treatment on molecular mobility in polyvinylidene fluoride*. Polymer Science U.S.S.R., 1984, **26**.(8): p.1755-1760
124. Hahn, B., J. Wendorff, and D.Y. Yoon, *Dielectric relaxation of the crystal-amorphous interphase in poly(vinylidene fluoride) and its blends with poly(methyl methacrylate)*. Macromolecules, 1985, **18**.(4): p.718-721
125. Boyer, R.F., *Glassy transitions in semicrystalline polymers*. Journal of Polymer Science: Polymer Symposia, 1975, **50**.(1): p.189-242
126. Loufakis, K. and B. Wunderlich, *Thermal analysis of the conformational disorder in semicrystalline poly(vinylidene fluoride) and poly(trifluoroethylene)*. Macromolecules, 1987, **20**.(10): p.2474-2478
127. Frübing, P., F. Wang, and M. Wegener, *Relaxation processes and structural transitions in stretched films of polyvinylidene fluoride and its copolymer with hexafluoropropylene*. Applied Physics A, 2012, **107**.(3): p.603-611
128. Almanza Morgan, *La réfrigération magnétique : Conceptualisation, caractérisation et simulation*. Thèse en Electronique, électrotechnique, automatique & traitement du signal. Grenoble: Université de Grenoble, 2014, 159
129. Lu, S.G., B. Rožič, Q.M. Zhang, Z. Kutnjak, R. Pirc, M. Lin, X. Li, and L. Gorny, *Comparison of directly and indirectly measured electrocaloric effect in relaxor ferroelectric polymers*. Applied Physics Letters, 2010, **97**.(20): p.202901
130. Spichkin, Y.I. and R.R. Gimaev, *Experimental methods of the magnetocaloric effect studies*. International Journal of Refrigeration, 2014, **37**.(0): p.230-236
131. Yonnet Jean-Paul, Lebouc Afef, Allab Farid and Fournier Jean-Marc, *Réfrigération magnétique*. Techniques de l'ingénieur Innovations en matériaux avancés, 2005, **base documentaire : TIB186DUO**.(ref. article : re28):

132. Lu, S.G., B. Rozic, Q.M. Zhang, Z. Kutnjak, and R. Pirc, *Electrocaloric effect in ferroelectric polymers*. Applied Physics A, 2012, **107**.(3): p.559-566
133. Goupil, F.L., A. Berenov, A.-K. Axelsson, M. Valant, and N.M. Alford, *Direct and indirect electrocaloric measurements on <001>-PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃-30PbTiO₃ single crystals*. Journal of Applied Physics, 2012, **111**.(12): p.124109
134. Quintero, M., L. Ghivelder, F. Gomez-Marlasca, and F. Parisi, *Decoupling electrocaloric effect from Joule heating in a solid state cooling device*. Applied Physics Letters, 2011, **99**.(23): p.232908
135. Rožič, B., H. Uršič, M. Vrabelj, J. Holc, B. Malič, and Z. Kutnjak, *Electrocaloric response in substrate-free PMN-0.30PT thick films*. Ferroelectrics, 2014, **465**.(1): p.1-6
136. Olsen, R.B., W.F. Butler, D.A. Payne, B.A. Tuttle, and P.C. Held, *Observation of a polarocaloric (electrocaloric) effect of 2°C in lead zirconate modified with Sn(4+) and Ti(4+)*. Physical Review Letters, 1980, **45**.(17): p.1436-1438
137. Yao, H., K. Ema, and C.W. Garland, *Nonadiabatic scanning calorimeter*. Review of Scientific Instruments, 1998, **69**.(1): p.172-178
138. Kutnjak, Z., J. Petzelt, and R. Blinc, *The giant electromechanical response in ferroelectric relaxors as a critical phenomenon*. Nature, 2006, **441**.(7096): p.956-959
139. Correia T. M., Kar-Narayan S., Young J. S., Scott J. F., Mathur N. D., Whatmore R. W. and Zhang Q., *PST thin films for electrocaloric coolers*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2011, **44**.(16): p.165407
140. L. Caron, X.F.M., J. C. P. Klaasse, S. Gama and E. Brück, *Tuning the giant inverse magnetocaloric effect in compounds* Applied Physics Letters, 2013, **103**.(11): p.112404
141. Leticia Tocado, E.P.a.R.B., *Entropy determinations and magnetocaloric parameters in systems with first-order transitions: Study of MnAs* Journal of Applied Physics, 2009, **105**.(9): p.093918
142. Chesunov, V.M. and R.M. Vasenin, *The kinetics of solvent evaporation during film formation from polymer solutions*. Polymer Science U.S.S.R., 1967, **9**.(10): p.2333-2338
143. Bormashenko, E., R. Pogreb, A. Musin, O. Stanevsky, Y. Bormashenko, G. Whyman, O. Gendelman, and Z. Barkay, *Self-assembly in evaporated polymer solutions: Influence of the solution concentration*. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, **297**.(2): p.534-540
144. Chinaglia, D.L., R. Gregorio, J.C. Stefanello, R.A. Pisani Altafim, W. Wirges, F. Wang, and R. Gerhard, *Influence of the solvent evaporation rate on the crystalline phases of solution-cast poly(vinylidene fluoride) films*. Journal of Applied Polymer Science, 2010, **116**.(2): p.785-791
145. Li Mengyuan, Katsouras Ilias, Piliago Claudia, Glasser Gunnar, Lieberwirth Ingo, Blom Paul W. M. and de Leeuw, Dago M., *Controlling the microstructure of poly(vinylidene-fluoride) (PVDF) thin films for microelectronics*. Journal of Materials Chemistry C, 2013, **1**.(46): p.7695-7702
146. Hütter Markus, Veld PieterJ in 't and Rutledge Gregory C., Chapitre 14, *Monte Carlo simulations of semicrystalline polyethylene: interlamellar domain and crystal-melt interface* In: Progress in Understanding of Polymer Crystallization. 714. G. Reiter and G. Strobl, 2007, 261-284

147. Alvarez, C., I. Šics, A. Nogales, Z. Denchev, S.S. Funari, and T.A. Ezquerra, *Structure-dynamics relationship in crystallizing poly(ethylene terephthalate) as revealed by time-resolved X-ray and dielectric methods*. *Polymer*, 2004, **45**.(11): p.3953-3959
148. Jin, X., S. Zhang, and J. Runt, *Observation of a fast dielectric relaxation in semi-crystalline poly(ethylene oxide)*. *Polymer*, 2002, **43**.(23): p.6247-6254
149. Legrand, J.F., *Structure and ferroelectric properties of P(VDF-TrFE) copolymers*. *Ferroelectrics*, 1989, **91**.(1): p.303-317
150. Rosca Mariana, *Matériaux de type LaFe_{13-x}Si_x à fort pouvoir magnéto-calorique - Synthèse et optimisation de composés massifs et hypertrempés - Caractérisations fondamentales*. Thèse en Spécialité Physique des Matériaux. Grenoble: Université de Grenoble-Institut Néel, 2010, 247
151. Vohralik, P.F. and S.K.H. Lam, *NanoSQUID detection of magnetization from ferritin nanoparticles*. *Superconductor Science and Technology*, 2009, **22**.(6): p.064007

Annexe

Détails du calcul du pourcentage molaire des unités monomères

Le calcul des pourcentages molaire se fait en utilisant le spectre ^1H (Figure 97) qui donne le rapport entre l'unité VDF et l'unité TrFE ; et le spectre ^{19}F (Figure 98) qui permet d'obtenir le rapport entre l'unité CTFE et les deux précédentes. Les unités VDF, TrFE et CTFE contiennent, respectivement, 2H et 2F, 1H et 3F, 1Cl et 3F, comme l'illustre la Figure 96.

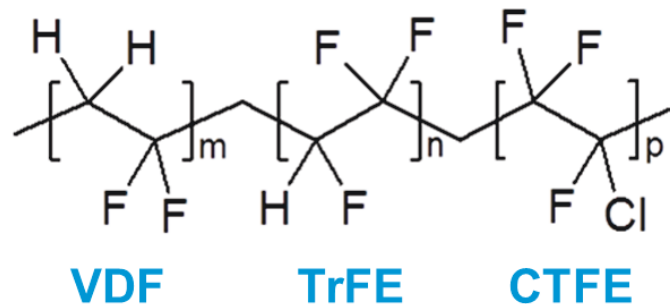


Figure 96 : Représentation de la structure du terpolymère P(VDF-TrFE-CTFE).

Sur le spectre ^1H (Figure 97), le signal du solvant se superpose au signal de l'unité VDF. Il est donc nécessaire de soustraire la participation du solvant pour obtenir le nombre d'unité VDF. L'intégration pour l'unité VDF correspond à 2 protons, alors que celle pour l'unité TrFE ne correspond qu'à 1 seul proton.

On obtient alors :

Le nombre d'unité TrFE = $\frac{I1}{1}$ et le nombre d'unité VDF = $\frac{I2}{2}$ avec $I2 = I4 - I3$

D'où : $I2 = 4.0739 - (0.0428 + 0.0183) = 4.0128$

D'où : nombre VDF/nombre TrFE = 2

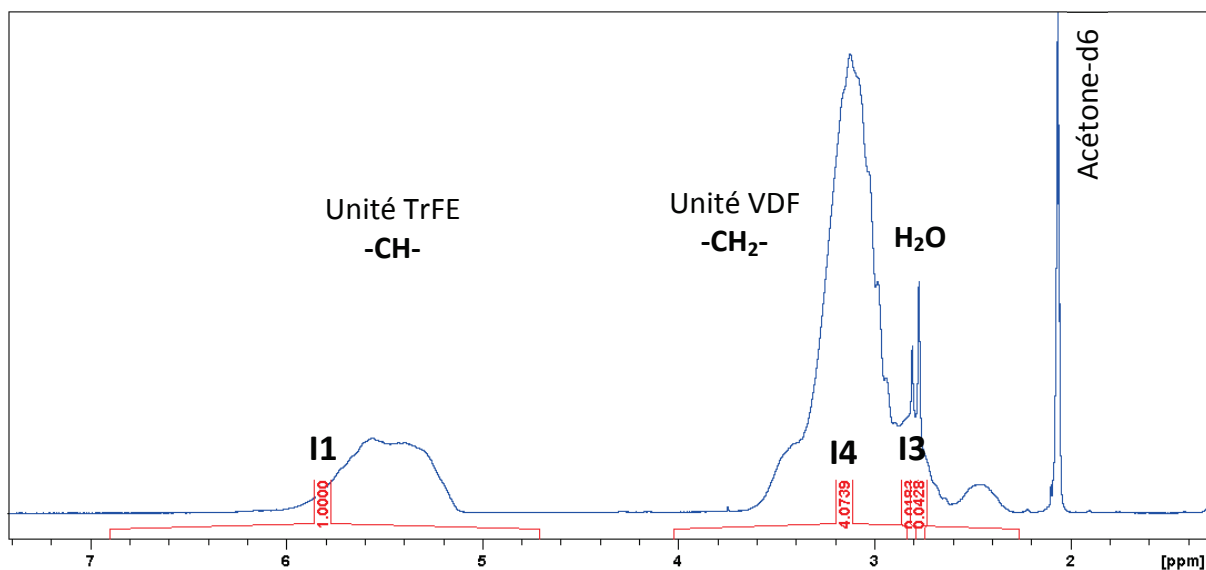


Figure 97 : Spectre ^1H du terpolymère 2 dans l'acétone-d6 à 300K (400 MHz).

Le spectre ^{19}F (Figure 98) permet d'obtenir de déterminer la contribution de l'unité CTFE par le calcul suivant :

Soit $I_5 = 2 \cdot \text{nombre VDF} + 2 \cdot \text{nombre TrFE} + 3 \cdot \text{nombre CTFE}$

Et $I_6 = \text{nombre TrFE}$

Le nombre d'unité CTFE = $\frac{I_5 - 2 \cdot \text{nombre VDF} - 2 \cdot \text{nombre TrFE}}{3}$

Ainsi, le nombre CTFE = $\frac{I_5 - 2 \cdot \text{nombre TrFE} - 2 \cdot \text{nombre TrFE}}{3} = \frac{I_5 - 6 \cdot I_6}{3} = \frac{I_5}{3} - 2 \cdot I_6 = 4,15$

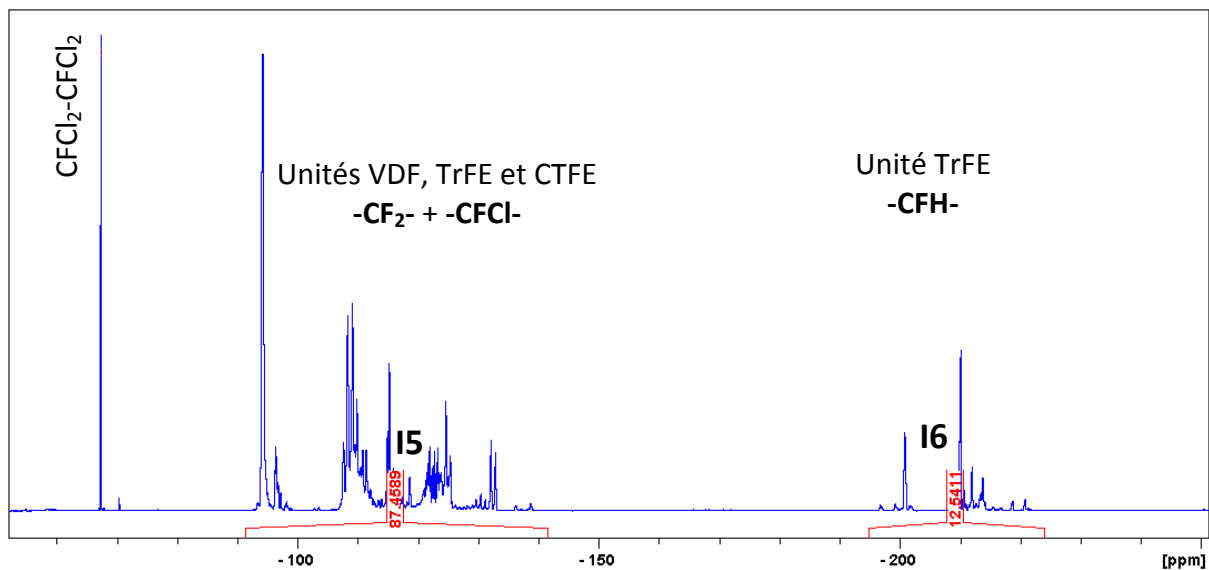


Figure 98 : Spectre ^{19}F du terpolymère 2 dans l'acétone- d_6 à 300K (400MHz).

Ainsi : nombre TrFE = $I_6 = 12,54$
 nombre VDF = $2 \cdot \text{nombre TrFE} = 25,08$
 Avec nombre CTFE = 4,15
 (Pour un total de 41,76)

Ce qui permet d'obtenir les pourcentages suivants pour le terpolymère 2 :

VDF : 60,06 %
 TrFE : 30,03 %
 CTFE : 9,91 %

Les mêmes calculs ont été réalisés pour le terpolymère 1, et permettent d'obtenir les résultats suivants :

VDF : 60,34 %
 TrFE : 30,17 %
 CTFE : 9,49 %

THÈSE SOUTENUE DEVANT L'INSTITUT NATIONAL
DES SCIENCES APPLIQUÉES DE LYON

| | |
|--|--|
| NOM : Russo | DATE de SOUTENANCE : 05/11/2015 |
| Prénoms : Florence | |
| TITRE : Matériaux multicalorique : Applications à de nouveaux systèmes de refroidissements | |
| NATURE : Doctorat | Numéro d'ordre : 2015ISAL0097 |
| Ecole doctorale : Matériaux (ED 34) | |
| Spécialité : Matériaux polymères et composites | |
| RESUME : | |
| <p>Le domaine du refroidissement est en constante expansion, le système actuel est basé sur la compression/décompression des fluides. Face aux problèmes environnementaux et économiques que ce système présente (natures des fluides frigorigènes et leurs recyclages, nuisances sonores et vibratoires, réglementations contraignantes), de nouvelles solutions techniques alternatives émergent.</p> <p>Ainsi ce travail de thèse porte sur de nouveaux systèmes de refroidissement basés sur les effets électrocalorique et magnétocalorique, respectivement présents dans des films minces de polymère fluoré et dans des composites à matrice polymère et à charges magnétocaloriques.</p> <p>A travers des caractérisations physico-chimiques, électriques, électrocaloriques et magnétocaloriques ces travaux se proposent d'identifier l'origine de l'effet électrocalorique dans des films minces de terpolymère P(VDF-TrFE-CTFE) ferroélectrique relaxeur, mais également d'étudier l'influence de la dispersion des particules magnétocaloriques La(Fe,Si)H dans une matrice polymère de poly(propylène) sur le phénomène magnétocalorique.</p> <p>De plus, dans le cadre de cette thèse, un appareil de mesure directe de l'effet électrocalorique a été développé avec le Dr. Basso de l'INRIM de Turin. La comparaison avec la méthode de mesure indirecte permet d'aborder ce phénomène d'un point de vue thermodynamique afin de faire le point sur la validité des hypothèses thermodynamiques utilisées dans le cas d'un polymère ferroélectrique relaxeur.</p> | |
| MOTS-CLÉS : système de refroidissement - effet électrocalorique - terpolymère fluoré - P(VDF-TrFE-CTFE) - effet magnétocalorique - composites - PP - La(Fe,Si)H | |
| Laboratoire(s) de recherche : Ingénierie des Matériaux Polymères (IMP@INSA) | |
| Directeur de thèse : Gérard Jean-François, Kedous-Lebouc Afef et Pruvost Sébastien | |
| Président de jury : Professeur Rouchon Jean-François | |
| Composition du jury : Dr. Basso Vittorio (<i>Examineur/INRIM-Turin</i>), Dr. Domingues Dos Santos Fabrice (<i>Examineur/Arkema</i>), Pr. Gaucher-Miri Valérie (<i>Rapporteur/Université Lille-UMET</i>), MC Garbuio Lauric (<i>Membre invité /INP Grenoble-G2Elab</i>), Pr. Gérard Jean-François (<i>Directeur de thèse/INSA de Lyon-IMP</i>), DR CNRS Kedous-Lebouc Afef (<i>INP Grenoble-G2Elab</i>), MC Pruvost Sébastien (<i>Directeur de thèse /INSA de Lyon-IMP</i>) et Pr. Rouchon Jean-François (<i>Rapporteur/Université Toulouse-Lab. Laplace</i>) | |