



HAL
open science

Effets thermoélectriques dans des liquides complexes : liquides ioniques et ferrofluides

Thomas Salez

► **To cite this version:**

Thomas Salez. Effets thermoélectriques dans des liquides complexes : liquides ioniques et ferrofluides. Physique [physics]. Université Paris sciences et lettres, 2017. Français. NNT : 2017PSLEE040 . tel-01968050v2

HAL Id: tel-01968050

<https://theses.hal.science/tel-01968050v2>

Submitted on 4 Feb 2019

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 DE DOCTORAT

de l'Université de recherche Paris Sciences et Lettres
PSL Research University

Préparée à l'École Normale Supérieure

Effets thermoélectriques dans des liquides complexes : liquides ioniques et ferrofluides

Ecole doctorale n°564

PHYSIQUE EN ÎLE-DE-FRANCE

Spécialité Physique

Soutenue par Thomas **SALEZ**
le 10 novembre 2017

Dirigée par **Sawako NAKAMAE**

COMPOSITION DU JURY :

M. GOUPIL Christophe
Université Paris Diderot, Président du jury

M. CRISPIN Xavier
Université de Linköping, Rapporteur

M. KEPPNER Herbert
Haute Ecole Arc Ingénierie, Rapporteur

M. CEBERS Andrejs
Université de Lettonie, Membre du jury

Mme. NAKAMAE Sawako
CEA Saclay, Directrice de thèse

M. ROGER Michel
CEA Saclay, Invité

DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE
cea



PSL 
RESEARCH UNIVERSITY PARIS

Table des matières

Table des matières	iii
Liste des figures	v
Liste des tableaux	ix
Remerciements	xi
Résumé	xv
1 Introduction	1
1.1 Contexte	3
1.2 Matériaux thermoélectriques : origines et état de l'art	7
1.3 Nouveaux matériaux : liquides thermoélectriques	20
1.4 Objectifs et plan	24
I Générateurs thermoélectriques à base de liquides ioniques et de ferrofluides	27
2 Cellules thermogalvaniques et ferrofluides	29
2.1 Introduction	31
2.2 Cellules thermogalvaniques	31
2.3 Colloïdes	36
3 Thermoélectricité et thermodiffusion dans les fluides complexes	45
3.1 Introduction	47
3.2 Flux	47
3.3 Potentiel chimique	50
3.4 Flux de particules	58
3.5 Coefficients Seebeck	67
4 Démarche expérimentale	75
4.1 Introduction	77
4.2 Cellule de mesure et contrôle de la température	77
4.3 Mesures électriques	81
4.4 Application d'un champ magnétique	89
5 Liquides ioniques en l'absence de particules colloïdales	97
5.1 Introduction	99
5.2 Nitrate d'éthylammonium	99
5.3 EMIMTFSI : complexation compétitive de l'euporium	108

6	Ferrofluides aqueux	129
6.1	Introduction	131
6.2	Effet du contre ion	131
6.3	Microbalance à quartz : origine de l'état stationnaire apparent	143
6.4	Effet de la taille des nanoparticules	153
7	Propriétés thermoélectriques des ferrofluides sous champ magnétique	177
7.1	Introduction	178
7.2	Ferrofluide à base de DMSO : champ magnétique perpendiculaire	178
7.3	Ferofluides aqueux : champs magnétiques parallèle et perpendiculaire	189
II	Supercondensateurs à charge thermique à base de liquides ioniques	195
8	Supercondensateurs à charge thermique	197
8.1	Introduction	198
8.2	Interface électrode/liquide	198
8.3	Supercondensateurs à charge thermique	208
9	Simulation de l'interface Pt/EMIMBF₄	217
9.1	Introduction	219
9.2	Méthode de Monte-Carlo	219
9.3	Principe et caractéristiques des simulations	222
9.4	Résultats et discussions	235
10	Conclusion générale et perspectives	257
Bibliographie		261
A	Sphères dures, modèle de Langevin, incertitudes et charge effective	I
A.1	Équation d'état de Carnahan-Starling	I
A.2	Modèle de Langevin	II
A.3	Calcul de l'entropie S^H	III
A.4	Incertitudes de mesure expérimentales	III
A.5	Charge effective dynamique d'un colloïde	V
B	Liste des acronymes	VII
C	Liste des symboles	IX

Liste des figures

1.1	Estimation de la consommation d'énergie aux États-Unis en 2016	4
1.2	Nombre de publications sur la thermoélectricité de 1950 à 2016	7
1.3	Expérience de Thomas Seebeck	8
1.5	Générateur thermoélectrique et module Peltier.	9
1.6	Rendement maximal pour différents ZT	13
1.7	Différentes architectures d'un élément thermoélectrique.	15
1.8	Générateur de Thévenin	16
1.9	Concentration optimale de porteurs	18
1.10	Prix du Te, Ge et Cu	20
1.11	Nombre d'articles sur les cellules thermogalvaniques	22
2.1	Cellule thermogalvanique et courbe I-U	32
2.2	Énergie dans le cadre de la théorie DLVO	40
2.3	Schémas des différentes charges d'un colloïde	42
3.1	Sphère unitaire, moment magnétique et champ magnétique	54
3.2	Fonction de Langevin et sa dérivée	55
3.3	Fonctions α_λ et S_1	60
3.4	Fonctions β_λ et S_2	65
3.5	Champs électriques d'une cellule thermogalvanique	67
4.1	Schéma expérimental	77
4.2	Cellule de mesure	78
4.3	Électrodes	78
4.4	Conductivité et mesure de la température	81
4.5	Cellule et cage de Faraday	81
4.6	Schémas des différentes mesures électriques	82
4.7	Exemple de mesure du coefficient Seebeck	83
4.8	Mesure expérimentale de la puissance	84
4.9	Exemple de courbe courant-tension et courant-puissance.	86
4.10	Circuit électrique équivalent d'une cellule électrochimique.	88
4.11	Diagramme de Nyquist et étalonnage de la cellule	88
4.12	Dispositif de mesure avec champ magnétique perpendiculaire	91
4.13	Étalonnage de l'aimant perpendiculaire.	91
4.14	Composantes de H selon x et y	92
4.15	Mesures de référence sous champ perpendiculaire	93
4.16	Aimants permanents pour mesures sous champ magnétique vertical	94
4.17	Composantes H_x et H_z pour les aimants verticaux	94
4.18	Mesures de référence sous champ parallèle	95

5.1	Voltampérogrammes cycliques dans le NEA	101
5.2	Voltampérogrammes cycliques du couple iode/iodure dans le NEA	103
5.3	Coefficients Seebeck pour la solution de NEA avec I_2/NaI	104
5.4	Courbes J-U et J-P dans le NEA	106
5.5	EMIM et TFSI	108
5.6	Exemple de mesure de coefficient Seebeck pour Sol- H_2O	111
5.7	Coefficients Seebeck des solutions Sol-anhydre et Sol- H_2O	112
5.8	VC en présence et en l'absence d'eau	114
5.9	Courbes J-U et J-P pour le couple $Eu^{2+}/^{2+}$ en configuration chaud sur froid	115
5.10	Viscosité de l'EMIMTFSI	117
5.11	Courbes J-U et J-P en configuration froid sur chaud	117
5.12	Se en fonction de la température pour Sol-Br	119
5.13	Absorbance pour Sol-1 et Sol-2	120
5.14	Absorbance en fonction de la température pour Sol-2	121
5.15	Absorbance à 403 nm en fonction de T	122
5.17	Puissances dans la configuration chaud sur froid	125
5.18	Puissance dans la configuration froid sur chaud	126
6.1	Coefficients Soret pour différents contre-ions	132
6.2	Citrate et acetate	132
6.3	Tension et températures des électrodes pour $\phi = 0$ et 0,06 %	134
6.4	Se^{ini} pour FF-Li et FF-TBuA	136
6.5	Se^{st} pour FF-Li et FF-TBuA et ΔSe pour FF-TBuA	138
6.6	Simulations numériques de la diffusion des nanoparticules	139
6.7	Schéma de l'adsorption des nanoparticules	140
6.8	Courbes J-U et J-P pour FF-TBuA	141
6.9	Adsorption des NPs sur électrode d'or	145
6.10	Manipe de microbalance à quartz	147
6.11	Microbalance sur surface d'or	147
6.12	Microbalance sur platine : FF acide à pH 1 et 3,5	149
6.13	Effet du potentiel sur Pt avec FF acide	149
6.14	Microbalance sur platine : FF citraté avec 5 et 30 mM de TBuA ₃ Cit	150
6.15	Effet du potentiel sur Pt avec FF citraté	151
6.16	EMIM et TFSI	153
6.17	Distribution de taille et de volume des FFs PAAMA	156
6.18	Conductivité électrique des ferrofluides PAAMA	158
6.19	Mesures $\Delta V = f(T)$ pour FFs PAAMA	159
6.20	Se^{ini} du FF-SSC et du FF-YISC	162
6.21	t_i et détermination de $\hat{S}_{NP}^0/\xi_{NP}^0$	164
6.22	Coefficient Seebeck stationnaire de FF-SSC et FF-YISC	166
6.23	Courbe J-U et résistances interne et ohmique en fonction de ϕ	167
6.24	Courbes J-P pour FF-SSC et FF-YISC	169
6.25	Puissances avec 400 mM de couple redox	170
6.26	Champ électrique interne lors des mesures de puissance	172
7.1	Distribution de diamètre et de volume du FF-DMSO	179
7.2	Coefficient Soret en fonction de H	179
7.3	Coefficient de diffusion du FF-DMSO	182
7.4	Mesure de Se sous champ pour FF-DMSO	184
7.5	Variation de Se^{ini} en fonction de H	185

7.6	Variation de Se^{st} en fonction de H	187
7.7	τ et $Se^{ini} - Se^{st}$ en fonction de H	188
7.8	$Se^{ini}(H)$ pour FF-TBuA	190
7.9	$Se^{st}(H)$ pour FF-TBuA	191
7.10	Conductivité et Se^{ini} en fonction de H	192
7.11	Se^{ini} et Se^{st} en fonction de H	193
8.1	Schéma de la double couche électrique	202
8.2	Capacité différentielle en fonction du potentiel	204
8.3	Surécrantage et encombrement	206
8.4	Mesures AFM et appareil à force de surface	207
8.5	Effets thermoélectriques dans un supercondensateur	210
8.6	Principe de fonctionnement d'un TCS avec ΔT	211
9.1	Charges images	223
9.2	Cellule simulée	225
9.3	Électrode de platine	226
9.4	Tétrafluoroborate et EMIM	227
9.5	Energie en fonction du nombre de pas de Monte-Carlo	235
9.6	Densités relative à 300 K pour $\Delta V = 0^+ V$	236
9.7	Fonctions de distribution radiale, EMIMBF4 pur $\Delta V = 0^+ V$	238
9.8	Orientation du cycle des EMIM	239
9.9	Première couche à proximité d'une électrode	240
9.10	Densité de charge	241
9.11	Densité de charge en fonction du potentiel	242
9.12	Dépendance des fonctions de distribution radiale avec ΔV	243
9.13	Densités relative à 300 K pour $\Delta V = 0^+ V$ et 4 M	244
9.14	Vue perpendiculaire de l'électrode positive	245
9.15	Vue perpendiculaire de l'électrode négative	246
9.16	Fonctions de distribution radiale, EMIMBF4 4M dans AN $\Delta V = 0^+ V$	246
9.17	Vue de face de l'électrode positive et de sa première couche ionique	247
9.18	Orientation du cycle des EMIM	248
9.19	Densité de charge pour 4M dans AN	249
9.20	Densité de charge en fonction du potentiel	249
9.21	Cellule simulée en fonction de la tension appliquée	250
9.22	Fonctions de distribution radiale à 4 V	251
9.23	Première couche de l'électrode positive pour 4 V	252
9.24	τ en fonction de R_d	253
9.25	Se en fonction de la concentration en LI	254
10.1	Se dans un ferrofluide NEA	260

Liste des tableaux

1.1	Utilisation de l'énergie dans le monde, en France et aux USA	3
1.2	Comparaison entre ORC et thermoélectricité	6
1.3	Ordres de grandeur de Se	13
1.4	Ordres de grandeur de σ et κ	13
1.5	Meilleurs matériaux thermoélectriques	18
2.1	Entropies de transfert d'Eastman	38
3.1	Dix premiers coefficients du viriel	52
4.1	Conductivités thermiques et masses	79
4.2	Coefficients de diffusion de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	85
4.3	Mesures de référence de Se sous champ magnétique perpendiculaire	93
4.4	Mesures de référence de Se sous champ magnétique parallèle	95
5.1	Caractéristiques physiques du NEA	99
5.2	Potentiels des couples iode/triiodure et triiodure/iodure	103
5.3	R, Nu, ZT, η_r et P dans le NEA selon la configuration	107
5.4	Caractéristiques physiques de l'EMIMTFSI	108
5.5	Influence de la nature de l'électrode sur Se	119
5.6	Comparaison des paramètres de la sigmoïde	123
5.7	Se et Δs_{rc} pour les solutions EMIMTFSI	127
5.8	Synthèse des mesures de puissance dans l'EMIMTFSI	127
6.1	Propriétés des ferrofluides FF-Li et FF-TBuA	132
6.2	Entropies de transfert d'Eastman, concentrations et conductivités des ions	137
6.3	Taux d'accroissement de la masse déposée en fonction de ϕ	152
6.4	Synthèse des mesures de microbalance	152
6.5	Fractions massiques et volumiques des FF-SSC et FF-Y1SC	155
6.6	Coefficients de diffusion et diamètre hydrodynamiques	156
6.7	Caractéristiques physiques des FF PAAMA	159
6.8	Se^{ini} , Se^{st} et $\text{Se}^{ini}-\text{Se}^{st}$ à $\phi = 0$	160
6.9	Caractéristiques physiques de la solution à $\phi = 0$	161
6.10	Synthèse des mesures de puissance pour les FFs PAAMA	175
7.1	Se^{ini} et Se^{st} en fonction de H à $\phi = 0$	185
9.1	Longeurs des liaisons et angles de l'ion EMIM	227
9.2	Paramètres de Lennard-Jones et nombres de charge électrique atomiques	228
9.3	Charges en fonction de la tension	243
9.4	Capacité différentielle en fonction de la tension	244

9.5 Charges en fonction de la tension appliquée	251
9.6 Capacité différentielle en fonction de la tension	252

Remerciements

Je tiens à remercier tout d'abord pour leur temps et leurs conseils avisés l'ensemble des membres du jury, venus parfois de loin pour la soutenance. Merci aux deux rapporteurs Xavier Crispin et Herbert Keppner pour leur lecture attentive dans un temps contraint des quelques 300 pages du manuscrit et leurs rapports détaillés et très pertinents. Merci également à Christophe Goupil d'avoir accepté de présider le jury et Andrejs Cebers d'avoir accepté d'y participer. Je vous remercie également pour vos questions et remarques, très pertinentes et intéressantes.

Ces travaux de thèse sont le fruit d'un encadrement exceptionnel. Merci infiniment à ma directrice de thèse, Saco, pour sa confiance et la grande autonomie dont elle m'a gratifié, sa très grande disponibilité tout au long de ces trois années - toujours présente pour me proposer de nouvelles pistes à étudier quand les résultats obtenus n'étaient pas du tout ceux attendus - , sa compréhension fine des phénomènes physiques en jeu et sa capacité incroyable à obtenir des financements. Merci également à mes deux co-encadrants, Marco et Michel R. Expérimentateur de génie entre autres, merci à Marco non seulement pour la conception de la cellule m'ayant permis de réaliser la plupart des mesures présentées ici, mais également pour son stock inépuisable d'idées originales toujours à même de sortir de cul-de-sac expérimentaux et pour sa compréhension et sa connaissance exhaustives des propriétés physiques des matériaux et des moyens permettant de les mesurer. Merci à Michel pour sa compréhension théorique fine de tous les phénomènes complexes pouvant avoir lieu dans les liquides complexes (et il y en a beaucoup) et sa très grande pédagogie pour expliquer les concepts, même les plus difficiles. Les propositions de Michel lors des nombreux résultats expérimentaux inattendus se sont avérées presque toujours exactes. Merci à Michel d'avoir accepté de continuer à partager ses idées et ses larges connaissances même après son départ en retraite, le dernier chapitre de ce manuscrit n'aurait pas existé sans l'encadrement et l'expérience de Michel sur les simulations de Monte-Carlo.

Comme souvent en recherche, ce travail est le fruit de collaborations et je remercie tous les collègues avec qui j'ai eu l'occasion d'échanger, de travailler et de « manipuler » et notamment :

- Au Service de Physique de l'Etat Condensé (SPEC), merci beaucoup à Botao – dont j'ai eu le plaisir de partager le bureau - pour son accueil et son encadrement au début de ma thèse, Cécile pour ses programmes qui ont fonctionné sans problème pendant les longs mois de mesures ininterrompues, Roland pour son aide technique sans faille et ses soudures parfaites, Vincent toujours disponible pour discuter de mécanique ou réaliser de nouveaux projets, Dominique qui a fabriqué avec brio un nombre incroyable de cellules et Jean-Claude. Je remercie également Maud et Minh avec qui j'ai eu le plaisir de travailler pendant leur stages respectifs, ainsi que Kakoli et Michel B. pour poursuivre le travail dans le domaine très intéressant

qu'est l'étude des propriétés thermoélectriques des fluides complexes;

- Au laboratoire PHENIX de l'UPMC, merci beaucoup à Régine, Emmanuelle, Véronique, Clément, Cleber, Gilles, Mansour, Guillaume et Amandine, à l'origine de l'ensemble des ferrofluides utilisés ici mais également pour nos trois années de collaboration très productive et leur grande disponibilité et gentillesse;
- Au LLB du CEA, merci beaucoup à Fabrice, Frédéric et Alexis pour leur temps, leur énergie et leur très grande disponibilité lors de nos différentes campagnes de mesures sur PRISM;
- Au laboratoire LISE de l'UPMC, merci beaucoup à Ozlem, Ivan et Hubert pour m'avoir accueilli, guidé et accompagné lors des mesures de microbalances à quartz;
- Merci beaucoup à Veronika de l'IPN pour sa brillante idée d'étude des propriétés thermoélectriques des ions europium en milieu liquide ionique. Les travaux issus de cette collaboration ouvrent de nouvelles voies de recherche très prometteuse mêlant propriétés thermoélectriques, électrochimiques et physico-chimiques.

J'ai également eu la chance de réaliser ce doctorat dans un environnement de travail exceptionnel, plein de bonne humeur et de gentillesse.

- Tout d'abord, je tiens à remercier l'ensemble des membres du SPEC et en particulier François D., son directeur, pour l'ambiance de recherche très agréable du laboratoire. Je remercie également les secrétaires Nathalie, Corinne et Martine. Je remercie également Myriam pour sa tutelle attentive et bienveillante des doctorants. Enfin je remercie Luc pour avoir pris le temps de me faire découvrir la très belle recherche pratiquée à l'IRAMIS;
- Je remercie l'ensemble des permanents du SPHYNX pour leur excellent accueil : Sébastien, Hervé, Daniel - notre chef adoré, qui a également été un excellent parrain -, Marco, Alan, Hugues, Ivan, Bérengère, Davide, Basile, François L. - notre ex-chef, toujours très disponible et gentil -, Saco, Cesare, Thuy, Vadim, Vincent, Caroline, Cindy, Roland (merci pour les discussions de voyage toujours très intéressantes et dépaysantes et la découverte d'ABM), Eric, Cécile et Gilbert. Je remercie également l'ensemble des doctorants et post-docs, présents ou passés, pour nos excellents moments, à l'escalade, aux sushis ou en courant : Samuel, Paul, Alizée (pour sa bonne humeur à toute épreuve, son entrain qui a réussi à convaincre la moitié du laboratoire de se mettre à l'escalade et sa grande convivialité), Davide et Alan, Paramesh, Thomas, Denis (notre escrimeur, toujours présent pour déguster quelques sushis), Simon, Arnaud, Benoit, Martin, Shantanu, Iaroslav, Ewe-Wei et Vishwanath.

Je remercie l'ensemble de ma famille qui a toujours cru en mes capacités et pour m'avoir encouragé et accompagné toutes ces années.

- Je remercie tout d'abord ma mère, Françoise, et mon père, Lothaire, pour avoir su me guider et me donner le goût des sciences. Je remercie également ma sœur Laura pour son soutien et sa gentillesse. Merci également à Pierre-Olivier;
- Je remercie également Jacqueline et Robert, la Tantine, Christian et Mireille, Patrice, Pascal et Pierre, Quentin, Nolwenn et Swann, Claudie, Jacqueline, Tante Dédie, Nicole, Monique et Jean-François, Alain et Véronique, Muriel et Jacques, Bruno et Virginie, Léa et Mickael, Victor, Antoine, Nathan, Luc et Emma;

- Je remercie Sophie pour son soutien indéfectible, sa bienveillance et bien plus. Merci pour tous ces moments que nous avons passés ensemble et à venir et pour m'avoir supporté pendant ces derniers mois de rédaction. Ce travail te doit beaucoup ;
- Je remercie Chantal et Henri, Adeline pour leur accueil chaleureux et leur gentillesse. Merci à Marie-France et Maurice.

Je remercie également l'ensemble de mes amis pour leur soutien et amitié sans faille :

- Merci aux amis de primaire et du collège : Charles, Constance, Elise, Guillaume et Théodore, Laurent et Mathilde, Laurent, Maximilien et Aude, Naoki, Sébastien, Thomas, Solène et Margot ;
- Merci aux amis du Lycée : Adel, Andrei, Barbara, Benoit, Ismène et Jean-Baptiste, Caroline, Cyrine, Jean-Baptiste et Julie, Jean-Baptiste et Laura, Jinlei, Jordan et Marie, Macha et Adrien, Marie-Hélène et Rohan, Marion et Jean-Baptiste, Nicolas, Solène et Aurélien, Victor et Laurie ;
- Merci aux amis d'école : Alexis, Emmanuel et Estelle, Joris, Julien et Jeremy, Laura, Martin, Pierre-Yves et Anna, Raphael et Anne-Laure, Yann ;
- Merci aux IPEF : Frédéric, Hervé et Alison, Jeanne et Remi, Livia et Basile, Michel et Dani, Pierre et Florence, Raphaëlle ;
- Merci à Christian et Annie, Clara, Léa, Josiane, Serge, Florent et Sébastien, Valère.

Enfin, bien qu'elles soient déjà présentes dans les paragraphes précédents, je remercie tout particulièrement mes relectrices pour l'important travail qu'elles ont consacré à ce manuscrit et à qui la qualité de ce dernier doit beaucoup. Merci à ma mère. Merci à Livia. Merci à Sophie.

Résumé

La thermoélectricité est une technologie prometteuse pour accroître l'efficacité énergétique, via la récupération de la chaleur fatale, dans le contexte actuel d'accroissement de la demande énergétique mondiale et de réduction des émissions de gaz à effet de serre. Si les meilleurs matériaux thermoélectriques actuels sont des semiconducteurs inorganiques nanostructurés, un intérêt de plus en plus grand s'est porté dans les deux dernières décennies sur les semiconducteurs organiques, comme les polymères conducteurs, ainsi que sur les liquides thermoélectriques. Ces derniers présentent de nombreux avantages par rapport à leurs homologues solides, tels leur fort coefficient Seebeck (1 à 10 mV/K), leur faible toxicité, leur coût et leur capacité à être facilement produits en quantités industrielles. La conversion de l'énergie thermique en énergie électrique peut avoir lieu de deux façons bien distinctes dans un liquide selon que celui-ci contient, ou ne contient pas, un couple redox. En présence d'un couple redox, le courant électrique peut transiter dans le liquide et la cellule thermogalvanique ainsi obtenue génère un courant continu aussi longtemps que la différence de température est maintenue. En l'absence de couple redox, le courant ne peut pas pénétrer dans le liquide et la conversion d'énergie a lieu aux interfaces métal/liquide grâce aux propriétés de la double couche électrique. On parlera alors de supercondensateurs thermiquement chargés. Les propriétés thermoélectriques des liquides conventionnels, par exemple les solutions aqueuses, sont relativement bien connues et comprises, depuis les travaux de Nerst pour les cellules thermogalvaniques et les travaux de Helmutz, Gouy, Chapman et Stern pour les condensateurs. Ces liquides sont cependant limités pour les applications par leur faible conductivité électrique ainsi que leurs fenêtres électrochimique et de température étroites. Les liquides complexes, comme les liquides ioniques qui sont des sels fondus à température ambiante, peuvent permettre de s'affranchir des limitations des solutions classiques mais sont peu connus et l'origine de leurs propriétés est encore assez mystérieuse.

Dans le cadre de ces travaux de doctorat, les propriétés thermoélectriques de deux types de liquides complexes ont été étudiées, théoriquement et expérimentalement : des liquides ioniques et des ferrofluides, solutions colloïdales de nanoparticules magnétiques. Les phénomènes mis en jeu étant par essence multidisciplinaires, ce travail s'inscrit aux frontières entre la physique, la physico-chimie et l'électrochimie. Son objectif est de décrire et de mettre en évidence les propriétés physiques contrôlant l'effet thermoélectrique dans les liquides complexes étudiés.

Nous nous intéresserons tout d'abord théoriquement aux propriétés thermoélectriques d'une cellule thermogalvanique. L'ajout de nanoparticules colloïdales magnétiques à une telle solution sera pris en compte à travers un modèle de sphères dures et les effets d'un éventuel champ magnétique seront étudiés via un modèle de champ moyen. Nous verrons que, dans le cadre de ce modèle, le coefficient Seebeck peut s'exprimer simplement en fonction des différentes propriétés physiques du couple redox (entropie de

réaction et entropies d'Eastman) et des espèces chargées en solutions, par exemple les différentes entropies et charges électriques.

Dans un deuxième temps, nous nous intéresserons aux propriétés thermogalvaniques de deux liquides ioniques, le NEA et l'EMIMTFSI, en présence respectivement des couples redox iode/iodure et europium(II)/europium(III). Nous verrons en particulier que dans des conditions de complexation optimales, un coefficient Seebeck (Se) de plus de 5 mV/K, en valeur absolue, peut être obtenu sur la gamme de température 10 – 60 °C. Ce coefficient Seebeck est, à notre connaissance, un record absolu à l'heure actuelle pour des cellules thermogalvaniques. La forte dépendance de la puissance récupérable sur la mobilité du couple redox sera également soulignée.

Dans une troisième partie, nous mettrons en évidence que l'ajout de nanoparticules magnétiques chargées à une solution thermogalvanique peut augmenter la valeur absolue du coefficient Seebeck. Le lien entre cet accroissement, les propriétés des particules (charge électrique, entropie de transfert d'Eastman, taille) et la composition ionique de la solution sera développé. De plus, nous étudierons les effets de l'application d'un champ magnétique homogène sur les propriétés thermoélectriques de la solution et démontrons que sous certaines conditions un tel champ magnétique peut accroître Se.

Enfin, dans un dernier temps, nous nous intéresserons aux supercondensateurs thermiquement chargés à base de liquides ioniques. Le coefficient Seebeck de ces systèmes trouve son origine dans l'évolution avec la température de la multiple couche électrique à l'interface liquide/électrode métallique. L'évolution de cette couche en fonction de la température et du potentiel appliqué a été étudiée par simulations de Monte-Carlo dans le cas du liquide ionique EMIMBF₄ pour des électrodes en platine. Une comparaison entre les résultats numériques et des mesures expérimentales sera également présentée.

Chapitre 1

Introduction

Sommaire

1.1 Contexte	3
1.1.1 Efficacité énergétique	3
1.1.1.1 ORC	4
1.1.1.2 Thermoélectricité	5
1.1.2 Énergie diffuse	5
1.1.3 Potentiel de la thermoélectricité	6
1.2 Matériaux thermoélectriques : origines et état de l'art	7
1.2.1 Origines	7
1.2.1.1 Effet Seebeck	7
1.2.1.2 Effet Peltier	10
1.2.1.3 Effet Thomson	10
1.2.2 Approche thermodynamique hors-équilibre	11
1.2.2.1 Modèle de Onsager-de Groot-Callen	11
1.2.2.2 Optimisation théorique d'un matériau thermoélectrique	12
Rendement maximal et facteur de mérite	12
Puissance maximale	14
1.2.2.3 Du matériau au système	14
Élément thermoélectrique	14
Approche de compatibilité	15
Générateur de Thévenin	16
Modules et systèmes	16
1.2.3 État de l'art	17
1.2.3.1 Accroître ZT	17
Facteur de puissance	17
Conductivité thermique	17
1.2.3.2 Matériaux	18
Nanocages	18
Antimoniures de zinc	18
Les siliciures	19
Les chalcogènes	19
Demi-heuslers	19
Polymères	19
Nanostructuration	19

1.3 Nouveaux matériaux : liquides thermoélectriques	20
1.3.1 Limites des semiconducteurs	20
1.3.1.1 Rareté et prix	20
1.3.1.2 Toxicité	21
1.3.1.3 Conception	21
1.3.2 Liquides thermoélectriques	21
1.3.2.1 Cellules thermogalvaniques et supercondensateurs	22
Cellules thermogalvaniques	22
Supercondensateurs	23
1.4 Objectifs et plan	24
1.4.1 Objectifs	24
1.4.1.1 Liquides ioniques	25
1.4.1.2 Ferrofluides	25
1.4.2 Plan du manuscrit	25

1.1 Contexte

D'après les scénarii de l'Agence Internationale de l'Energie, la consommation mondiale annuelle d'énergie devrait croître d'au moins 30% d'ici à 2040[150] du fait de l'accroissement de la population, qui passerait de 7 milliards à plus de 9 milliards d'individus [288], et de la croissance des pays en voie de développement. Cet accroissement de la consommation énergétique devra cependant s'accompagner d'une diminution des émissions de gaz à effet de serre (GES) afin de limiter au maximum les impacts du réchauffement climatique d'origine anthropique[65]. Afin de concilier ces deux défis a priori antagonistes, produire plus d'énergie et diminuer les émissions de GES, plusieurs pistes existent comme le développement des énergies décarbonées, la diminution de l'énergie utilisée *per capita*, l'accroissement de l'efficacité énergétique ou encore la récupération de l'énergie diffuse. Le travail présenté dans ce manuscrit s'inscrit dans les deux dernières pistes. L'accroissement de l'efficacité énergétique vise, à consommation d'énergie primaire égale, à extraire plus d'énergie finale utile. Les puissances mises en jeu sont généralement de l'ordre de la centaine de watts ou plus. La récupération de l'énergie diffuse, ou « energy harvesting » en anglais, vise, quant à elle, à produire de l'énergie de manière décentralisée pour le fonctionnement de petits appareils (téléphones portables, capteurs, ...). Les puissances mises en jeu sont de l'ordre du watt ou moins. Dans ce chapitre, nous présenterons tout d'abord le contexte énergétique mondial actuel et les systèmes envisagés pour accroître l'efficacité énergétique. Dans un deuxième temps, nous nous intéresserons aux matériaux thermoélectriques et à leur état de l'art (section 1.2), matériaux séduisants pour la récupération de l'énergie diffuse à basse température (<300 °C), avant de nous intéresser à une classe de matériaux thermoélectriques particulière, prometteuse et encore peu développée : les liquides thermoélectriques (section 1.3). Enfin, dans une dernière partie, nous présenterons les objectifs des recherches présentées dans le présent manuscrit et détaillerons son plan (section 1.4).

1.1.1 Efficacité énergétique

Actuellement, une grande partie de l'énergie primaire utilisée au niveau mondial est perdue sous forme de chaleur et n'est pas valorisée. Une étude récente du Lawrence Livermore National Laboratory s'intéresse aux flux d'énergies primaire et finale aux niveaux mondial, français et des États-Unis (figure 1.1). Les résultats de cette étude sont synthétisés dans le tableau 1.1.

TABLEAU 1.1 – Énergies primaires et finales dans le monde, en France et aux États-Unis d'après les données du Lawrence Livermore National Laboratory.

Pays (année)	Type	Énergie finale ($\cdot 10^{18}$ J)	Energie primaire ($\cdot 10^{18}$ J)	Rapport (%)
Monde (2011)	Transports	21	100	21
	Totale	210	500	42
France (2011)	Transports	0,46	2,16	21
	Totale	3,3	10,2	32
États-Unis (2016)	Transports	6,2	29	21
	Totale	33	103	32

Au niveau mondial, près de 60 % de l'énergie primaire consommée est rejetée dans l'atmosphère sans être utilisée. Ce chiffre est encore plus grand pour les pays dévelop-

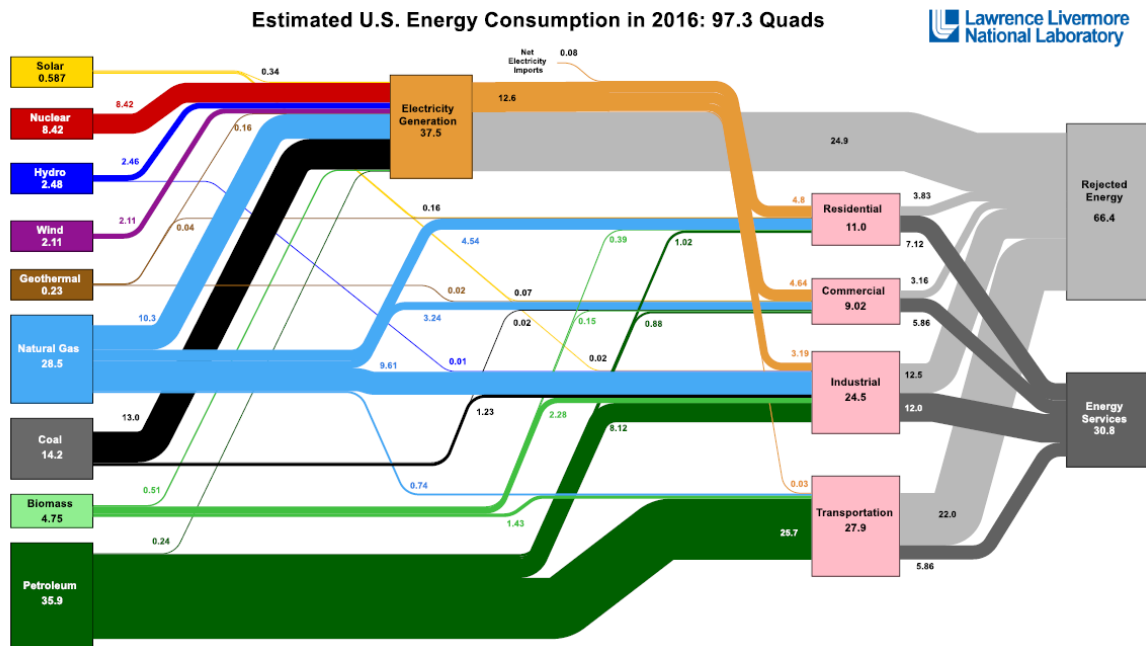


FIGURE 1.1 – Estimation de la consommation d’énergie aux États-Unis en 2016[174].

pés, qui utilisent une moins grande proportion de l’énergie pour le chauffage, comme la France et les États-Unis pour lesquels près de 70 % de l’énergie n’est pas utilisée. Si on s’intéresse plus particulièrement au secteur des transports, c’est près de 80 % de l’énergie consommée qui est perdue. Cette énergie-déchets, aussi appelée chaleur fatale, constitue un gigantesque gisement d’énergie propre, l’équivalent de 230 réacteurs nucléaires pour la seule France, qui pourrait être valorisée. En effet, la plupart de cette énergie est perdue sous forme d’énergie thermique, c’est à dire de chaleur, à basse température (< 400 °C), par exemple dans les gaz d’échappement des voitures ou dans les panaches de vapeur des centrales nucléaires.

La chaleur est « une forme dégradée d’énergie, les énergies mécaniques et l’énergie électrique sont des formes nobles, équivalentes en ce sens qu’elles peuvent réversiblement s’échanger »[24]. En effet, si l’on peut intégralement transformer de l’énergie électrique, par effet Joule, ou de l’énergie mécanique, par frottements, en chaleur, l’inverse n’est pas vrai et la conversion de chaleur en énergie mécanique ou électrique aura forcément un rendement inférieur à 1. La chaleur fatale est particulièrement difficile à valoriser avec les technologies actuelles, comme les cycles de Rankine à base d’eau, dont le rendement est très faible à ces températures. Deux technologies prometteuses pour récupérer cette chaleur fatale en la convertissant en électricité sont les cycles de Rankine utilisant des fluides organiques à points d’ébullition plus bas que l’eau, les cycles de Rankine organiques (ORC)[140, 312] d’une part et la thermoélectricité, d’autre part.

1.1.1.1 ORC

Les ORC sont des systèmes composés de nombreuses pièces complexes : turbine, alternateur, condensateur, évaporateur et fluide de travail. Ils présentent de bons rendements (~10 % pour une température de source chaude de 350 °C et une source froide à 6 °C[312]) et génèrent directement du courant alternatif qui peut être envoyé sur le réseau d’électricité. Ils sont donc particulièrement adaptés aux grandes puissances récupérables sur des installations statiques (centrales thermiques de production d’électricité par exemple), supérieures à la centaine voire au million de watts, pour lesquelles l’énergie

produite ne peut pas être consommée sur place. Du fait de leur taille et de leur entretien, lié à l'usure des pièces mobiles et aux éventuelles fuites du fluide de travail, les ORC ne sont cependant pas très adaptés aux faibles puissances ou aux systèmes mobiles, comme les automobiles.

1.1.1.2 Thermoélectricité

Les systèmes thermoélectriques sont eux composés de matériaux divers permettant de transformer simplement de l'énergie thermique, sous forme de différence de température, en énergie électrique. Le fonctionnement d'un système thermoélectrique ainsi que l'état de l'art des matériaux utilisés seront décrits à la section 1.2. Ces systèmes ne comportent pas de pièces mobiles et sont donc d'une extrême fiabilité, ce qui en fait des systèmes de choix pour les applications spatiales lointaines, par exemple lorsque les panneaux solaires ne suffisent plus à assurer l'alimentation en énergie. Les sondes Voyagers 1 et 2 qui ont quitté la Terre dans les années 1970 sont ainsi toujours alimentées par des systèmes thermoélectriques. Malgré ces avantages, la thermoélectricité a du mal à concurrencer les ORC pour les applications de récupération de la chaleur fatale sur des installations fixes car ses rendements sont actuellement inférieurs et son prix considérable. Par ailleurs, comme nous l'avons évoqué dans la section précédente, ces applications nécessitent d'injecter l'électricité produite sur le réseau sous forme de courant alternatif à haute tension, alors que les matériaux thermoélectriques produisent un courant continu de tension inférieure ou égale au volt dans la majorité des cas. L'usage de la thermoélectricité prend cependant tout son sens pour des utilisations non rattachées au réseau comme les transports ou les habitations isolées (montagne ou pays en voie de développement). Ainsi, la plupart des grands groupes automobiles mondiaux (par exemple Ford, General Motors, Volvo, Renault ou Fiat[254]), ont engagé des programmes de recherche et développement sur l'utilisation de la thermoélectricité pour valoriser la chaleur contenue dans les gaz d'échappement. De même, des systèmes thermoélectriques fonctionnels sont déjà commercialisés pour produire de l'électricité à des puissances supérieures à la centaine de watts¹ pouvant intéresser des secteurs aussi variés que la défense, les industries pétrolières, gazières, minières ou manufacturières.

1.1.2 Énergie diffuse

La seconde composante dans laquelle s'inscrit ce travail concerne la récupération de l'énergie diffuse, c'est à dire la valorisation d'une partie de l'énergie directement présente dans l'environnement. La récupération de la chaleur diffuse permet en particulier d'alimenter en électricité des appareils qu'il est particulièrement compliqué et coûteux de relier au réseau électrique. La thermoélectricité est bien adaptée pour ce type de production d'énergie, décentralisée et de faible puissance. Elle permet en effet de valoriser des différences de température très faibles, de l'ordre de la dizaine de degrés Celsius ou moins, ce qui n'est pas possible avec des ORC, et sa production d'un courant continu de faible tension est souvent suffisante pour ce type d'applications. Ainsi, dans les dernières années, la récupération de l'énergie diffuse par effet thermoélectrique s'est considérablement développée. Depuis les années 1990, des montres thermoélectriques sont disponibles sur le marché et arrivent à fonctionner en exploitant la différence de température entre l'air extérieur et le poignet. Elles utilisent des tensions inférieures au volt, 0.64 V pour la *Citizen Eco-Drive Thermo* et 0.2 V pour la *Seiko Thermic*, en utilisant environ un millier

1. <https://www.alphabetenergy.com/product/power-generating-combustor/>

d'éléments thermoélectriques. Il existe également des cuisinières thermoélectriques pour les pays en voie de développement², des poêles³ ou casseroles⁴ thermoélectriques pour le camping permettant de recharger ordinateurs ou téléphones portables lorsque l'accès au réseau électrique n'est pas possible ou trop coûteux. Enfin, plusieurs entreprises ont récemment développé des capteurs autonomes comme *MicroPelt*, qui, en coopération avec *STMicroelectronics*, a développé un capteur thermoélectrique autonome de pression, température, flux de chaleur et accélération dans les trois directions de l'espace fonctionnant avec une différence de température de seulement 10 °C.

1.1.3 Potentiel de la thermoélectricité

La thermoélectricité semble donc être une technologie particulièrement intéressante pour, d'une part, la récupération de l'énergie diffuse et, d'autre part, la valorisation de la chaleur fatale dans les transports où environ 80 % de l'énergie est perdue (figure 1.1). A l'inverse, au vu des technologies actuelles, du fait des puissances mises en jeu, devant être envoyées sous forme de courant alternatif sur le réseau, les ORC semblent plus adaptés pour la valorisation de la chaleur fatale fixe. Les différences entre ces deux technologies en terme d'applications sont résumées dans le tableau 1.2.

TABLEAU 1.2 – Comparaison entre les cycles de Rankine organiques et la thermoélectricité pour différentes applications.

		ORC	Générateur thermoélectrique
Récupération de la chaleur fatale	Fixe	+	-
	Mobile	-	+
Récupération de l'énergie diffuse		--	+

Si la thermoélectricité est une technologie encore relativement chère, elle pourrait permettre d'exploiter les gigantesques gisements d'énergies décarbonées actuellement rejetés sous forme de chaleur dans l'atmosphère. La prise de conscience de ce potentiel est notamment illustrée par la croissance très forte du nombre de publications traitant du sujet représentée sur la figure 1.2. Depuis les années 1990, avec la prise de conscience du réchauffement climatique et de la finitude des énergies fossiles, le nombre de publications a augmenté de façon exponentielle, passant d'environ 2000 articles par année en 1990 à plus de 18000 en 2016. D'après *Alphabet Energy*[13], le marché potentiel de la thermoélectricité au niveau mondial est évalué à plus de 130 milliards de dollars dont environ 100 milliards pour la seule industrie automobile. Cependant, ce marché ne pourra se développer que si le rapport rendement/coût des systèmes thermoélectriques s'améliore pour rendre les systèmes compétitifs. Dans ce but, un effort de recherche considérable a été développé dans les deux dernières décennies pour améliorer les différentes composantes des systèmes thermoélectriques : les matériaux, l'assemblage de ces derniers en modules, les échangeurs de chaleur, etc. Le travail de recherche présenté dans ce manuscrit s'inscrit dans le cadre de la recherche sur le développement de nouveaux matériaux thermoélectriques et cet aspect sera donc plus particulièrement traité dans la suite de ce chapitre. L'historique et l'état de l'art des matériaux thermoélectriques sont notamment présentés dans la prochaine section.

2. Association *Planète Bois*

3. *Biolite*

4. *PowerPractical*

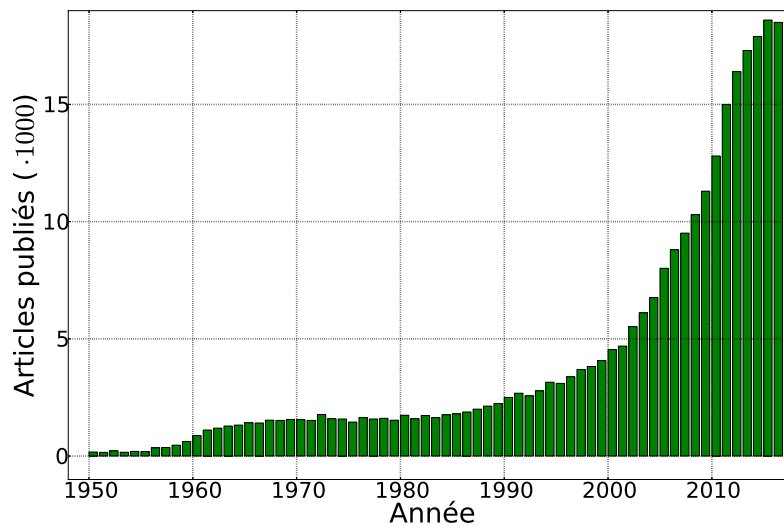


FIGURE 1.2 – Évolution du nombre de publications contenant les termes « thermoelectricity » ou « thermoelectric » de 1950 à 2016 d’après *Google Scholar*.

1.2 Matériaux thermoélectriques : origines et état de l’art

La thermoélectricité correspond au couplage hors équilibre entre les phénomènes thermique et électrique dans un matériau. On peut distinguer deux effets thermoélectriques réciproques connus depuis plus de 150 ans[105], les effets Seebeck et Peltier, et un effet associé au mélange de ceux-ci appelé effet Thomson. L’effet Seebeck apparaît lorsqu’on applique une différence de température entre les deux extrémités d’un matériau. Une tension est alors créée dans le matériau et un courant peut être récupéré. A l’opposé, lorsqu’un courant électrique circule dans un matériau, un flux de chaleur y est associé, c’est l’effet Peltier. Enfin, si on fait circuler un courant dans un matériau soumis à un gradient de température, on aura la combinaison des deux effets précédents mise en évidence par William Thomson. Les origines de la thermoélectricité et la découverte de ces trois effets seront présentées dans la partie 1.2.1. La partie 1.2.2 introduira les concepts théoriques associés en relation avec les théories de Lars Onsager (prix Nobel de chimie 1968) sur la thermodynamique hors équilibre. Enfin, l’état de l’art des matériaux thermoélectriques solides sera présenté dans la partie 1.2.3.

1.2.1 Origines

1.2.1.1 Effet Seebeck

La première découverte connue d’un effet thermoélectrique date de la fin du XVIII^{ème} siècle lors d’une expérience réalisée par le physicien italien Alessandro Volta. En 1794, Volta fit l’expérience suivante : il plaça une patte de grenouille préalablement dépecée de telle sorte que chacune de ses extrémités soit en contact avec un verre d’eau puis relia les deux verres d’eau par un arc de fer. Lorsque l’arc de fer était isotherme, à température ambiante, rien ne se produisait. Cependant, lorsqu’une extrémité de l’arc en fer avait été préalablement placée dans un seau d’eau bouillante tandis que l’autre était à température ambiante le patte de grenouille se contractait[15]. La tension créée par la différence de température au sein de l’arc métallique entraînait la contraction du muscle de grenouille, « voltmètre » de l’époque.

En 1821, l'allemand Thomas Seebeck, physicien éponyme de l'effet thermoélectrique, réalisa une seconde expérience mettant en évidence le phénomène[258]. Cette expérience consiste à placer une aiguille magnétisée dans un circuit constitué de plaques de métaux différents chauffés à une des jonctions, comme présenté sur la figure 1.3. Originellement les métaux consistaient en du cuivre et du bismuth ou de l'antimoine. La différence de température entre les deux jonctions entraîne l'apparition d'une tension et la création d'un courant électrique. Ce dernier génère un champ magnétique qui dévie l'aiguille. Plus la différence de pouvoir thermoélectrique entre les métaux est importante et plus la tension est élevée, le courant fort et l'aiguille déviée. Thomas Seebeck n'avait pas fait à l'époque le lien entre le champ électrique créé dans les métaux et la déviation de l'aiguille. Il pensait que cet effet était d'origine purement magnétique.

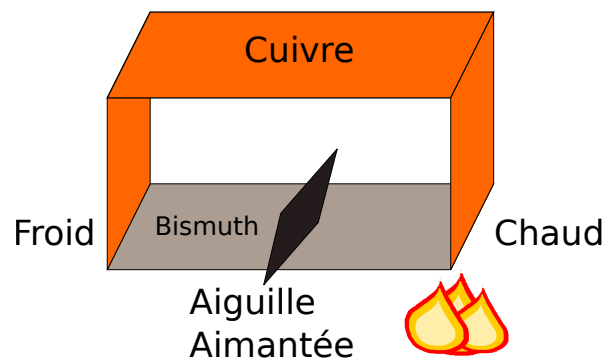


FIGURE 1.3 – Principe de l'expérience de Thomas Seebeck, l'aiguille magnétisée est déviée lorsqu'une des jonction est chauffée.

Le principe de l'effet Seebeck se comprend de façon assez intuitive en considérant le gaz d'électrons d'un métal, les ions du réseau étant supposés fixes. Si une extrémité du métal est chauffée, l'énergie thermique de ces électrons sera plus importante que celle des électrons du côté froid et leur vitesse moyenne sera donc plus grande. Cela va entraîner l'apparition d'un flux d'électrons du côté chaud vers le côté froid. Les électrons étant des particules chargées, le côté froid du matériau aura un excédent de charges négatives tandis que le côté chaud aura un excédent de charges positives (figure 1.4). Cette différence de charge va induire un champ électrique dans le matériau et le coefficient de proportionnalité entre le champ électrique créé \vec{E} et le gradient de température appliqué $\vec{\nabla}T$ est appelé coefficient Seebeck, Se :

$$\vec{E} = Se \cdot \vec{\nabla}T \quad (1.1)$$

Le coefficient Seebeck est positif pour des porteurs de charge négative (électrons), on parlera alors de thermoélectrique de type n, et négatif pour des porteurs de charge positive (trous), correspondant à un matériau thermoélectrique de type p. La mesure du coefficient Seebeck d'un solide peut ainsi permettre de déterminer la nature des porteurs de charge majoritaires du matériau. L'effet Seebeck peut être utilisé, comme nous l'avons vu, pour des applications de conversion de chaleur en électricité (figure 1.5a) mais également pour des applications de métrologie de la température : ce sont les thermocouples, très utilisés du fait de leur faible coût et de leur grande précision. C'est l'école russe des semi-conducteurs, sous la direction de Abram Ioffé, qui, dans les années 1930, s'est la première intéressée aux nombreuses possibilités offertes par la génération d'électricité thermoélectrique[297].

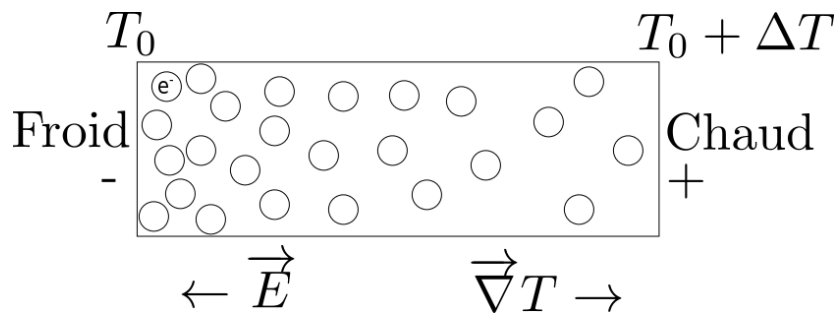
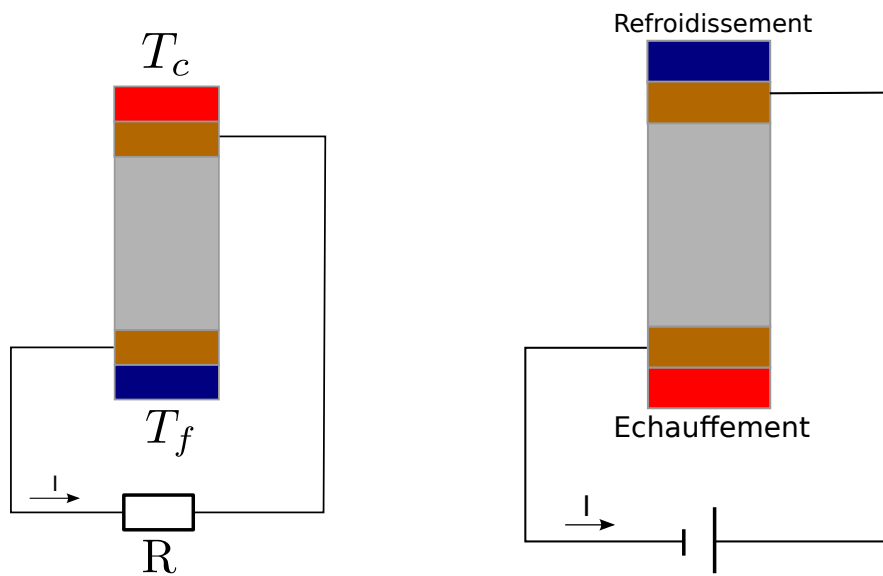


FIGURE 1.4 – Schéma de principe de l'effet Seebeck dans un métal ou semi-conducteur. Le déplacement des électrons du côté chaud vers le côté froid entraîne la création d'un champ électrique dans le matériau, d'après [57, 254].



(a) Principe d'un élément de générateur thermoélectrique (effet Seebeck).

(b) Principe d'un élément Peltier.

FIGURE 1.5 – Générateur thermoélectrique et module Peltier.

1.2.1.2 Effet Peltier

L'effet Peltier a été mis en évidence par le physicien éponyme français en 1834. Peltier a mesuré la variation de température à une jonction fer/zinc et une jonction zinc/cuivre lorsqu'un courant constant est imposé au circuit ainsi formé. Ses résultats montrent que, pour un courant positif, la température s'élève plus à la jonction fer/zinc (+ 30 °) qu'à la jonction zinc/cuivre (+ 14 °) et les résultats sont inversés pour un courant négatif[233]. Cet effet différentiel n'est cependant pas observé dans un conducteur homogène pour lequel une augmentation uniforme de la température est observée (effet Joule). Peltier a ainsi mis en évidence qu'un courant électrique est associé à un flux de chaleur. Le coefficient de proportionnalité entre le flux de chaleur \vec{q} et la densité de courant électrique \vec{j} est appelé coefficient Peltier π :

$$\vec{q} = \pi \cdot \vec{j} \quad (1.2)$$

Le coefficient Peltier est, comme le coefficient Seebeck, intrinsèque à un matériau donné. Si les porteurs sont de charge électrique positive, leur déplacement sera dans le sens du courant et π sera positif. Dans le cas contraire, π est négatif. A la jonction entre deux matériaux A et B de coefficients Peltier différents, par exemple $\pi_A > \pi_B$, le flux de chaleur transporté dans le matériau A sera différent de celui transporté dans le matériau B. Un courant I allant de B vers A générera, à la jonction, une puissance $P = (\pi_A - \pi_B)I$. Pour un courant positif, la jonction s'échauffera donc, tandis que pour un courant négatif, elle se refroidira. Ce principe est exploité dans les modules Peltier pour lesquels la température de l'une des deux faces peut être contrôlée par un générateur de courant électrique (figure 1.5b). Ces modules sont couramment utilisés pour des applications de contrôle précis de température. A la différence des résistances chauffantes, ils peuvent chauffer ou refroidir le matériau sujet.

1.2.1.3 Effet Thomson

La combinaison des effets Seebeck et Peltier apparaît lorsqu'un matériau homogène est soumis à la fois à un gradient de température et à un courant électrique; il s'agit de l'effet Thomson, découvert dans les années 1840 par Lord Kelvin[283]. Cet effet trouve son origine dans la dépendance du coefficient Peltier $\pi(T)$ d'un matériau avec la température. Le flux de chaleur associé au courant électrique parcourant le matériau soumis à un gradient de température variera donc selon la température locale du matériau. Il décroît avec $\pi(T)$ pour \vec{j} fixé d'après 1.2. Pour un matériau de section constante soumis à une densité de courant constante, de la chaleur sera libérée (resp. absorbée) dans le sens des coefficients Peltier décroissants (resp. croissants). Le coefficient Thomson, τ est alors défini comme :

$$\dot{Q}_{\text{Thomson}} = -\tau \vec{j} \cdot \vec{\nabla} T \quad (1.3)$$

Avec \dot{Q} la puissance thermique générée par unité de volume. Les relations de Kelvin relient les trois coefficients thermoélectriques entre eux. Ces relations seront démontrées dans la partie 1.2.2.1 :

$$\begin{cases} \pi = S_e \cdot T \\ \tau = T \cdot \frac{dS_e}{dT} \end{cases} \quad (1.4)$$

L'effet Thomson est, dans le cas général, négligeable devant l'effet Joule qui génère une production de chaleur proportionnelle au carré de la densité de courant :

$$\dot{Q}_{\text{Joule}} = \rho \cdot j^2 \quad (1.5)$$

Cependant, pour des gradients de température importants et des densités de courant électrique suffisamment faibles, l'effet Thomson peut devenir du même ordre de grandeur ou même plus important que l'effet Joule.

1.2.2 Approche thermodynamique hors-équilibre

Bien que découverte expérimentalement aux XVIIIème et XIXème siècles, c'est au XXème siècle, avec l'avènement de la thermodynamique hors équilibre, que les bases théoriques de la thermoélectricité ont pu être rigoureusement posées[248, 110]. En effet, Kelvin avait établi ses relations à l'aide de la thermodynamique à l'équilibre, tout en soulignant lui-même que son raisonnement n'était pas tout à fait justifiable; de même, Ioffé a établi plusieurs résultats fondamentaux[151], dont l'existence d'un facteur de mérite, à partir de raisonnements à l'équilibre. Cependant, les phénomènes thermoélectriques sont, par définition, fortement hors-équilibre. Le système considéré est soumis, soit à un gradient de température (effet Seebeck), soit à un gradient de potentiel électrique (effet Peltier), soit aux deux (effet Thomson).

1.2.2.1 Modèle de Onsager-de Groot-Callen

La thermodynamique hors-équilibre a été initiée en 1931 par les travaux de Lars Onsager[228, 229] et notamment l'exposé de la linéarité, au premier ordre, entre les flux de grandeurs extensives et les forces thermodynamiques ainsi que les relations de réciprocity qui en découlent. C'est à la fin des années 1940 que la thermodynamique hors-équilibre a été appliquée à la thermoélectricité par le physicien Herbert Callen[51, 52]. Callen exprima en particulier les coefficients d'Onsager L_{ij} du courant de porteurs de charge \vec{J} et du flux de chaleur \vec{q} :

$$-\vec{J} = L_{11} \frac{1}{T} \vec{\nabla} \mu + L_{12} \vec{\nabla} \frac{1}{T} \quad (1.6)$$

$$\vec{q} = L_{21} \frac{1}{T} \vec{\nabla} \mu + L_{22} \vec{\nabla} \frac{1}{T} \quad (1.7)$$

où

$$L_{11} = \frac{T}{e^2} \sigma \quad (1.8)$$

$$L_{12} = L_{21} = -\frac{T^2}{e^2} \sigma S \quad (1.9)$$

$$L_{22} = \frac{T^3}{e^2} \sigma S^2 + T^2 \kappa \quad (1.10)$$

avec μ le potentiel chimique, T la température, e la charge électrique élémentaire, σ la conductivité électrique isotherme, S l'entropie par porteur et κ la conductivité thermique sous courant électrique nul. Cela lui permet d'exprimer les coefficients Seebeck, Peltier et Thomson d'un matériau donné :

$$S_e = \frac{S}{e} \quad (1.11)$$

$$\pi = \frac{T}{e} \cdot S \quad (1.12)$$

$$\tau = \frac{T}{e} \frac{dS}{dT} \quad (1.13)$$

Ce qui prouve les relations de Kelvin données à l'équation 1.4. Ce raisonnement fut également détaillé par de Groot vers la même période [69, 70]. A la suite de ces travaux novateurs, cette approche fut désormais connue comme le modèle de Onsager-de Groot-Callen[110].

1.2.2.2 Optimisation théorique d'un matériau thermoélectrique

Rendement maximal et facteur de mérite L'efficacité d'un générateur thermoélectrique peut s'exprimer comme :

$$\eta = \frac{\text{énergie électrique récupérée}}{\text{énergie thermique traversant le générateur}} \quad (1.14)$$

Sous l'hypothèse forte que les propriétés du matériau, Se , σ , κ , sont constantes sur l'ensemble du matériau thermoélectrique utilisé, ou en considérant les propriétés moyennes sur la gamme de température, le rendement maximal peut être écrit comme [248] :

$$\eta_{max} = \frac{\overbrace{T_c - T_f}^{\eta_c}}{T_c} \cdot \frac{\sqrt{1 + Z \cdot T_m} - 1}{\sqrt{1 + Z \cdot T_m} + \frac{T_f}{T_c}} \quad (1.15)$$

avec T_c la température de la source chaude, T_f la température de la source froide, $T_m = 0,5 \cdot (T_c + T_f)$ la température moyenne et η_c le rendement de Carnot. Ce rendement maximal, présenté pour la première fois par Altenkirch en 1909[14], fait apparaître un facteur de mérite adimensionné ZT :

$$ZT = \frac{Se^2 \cdot \sigma}{\kappa} \cdot T_m \quad (1.16)$$

Ce facteur de mérite a été proposé sous cette forme par Ioffé[151] dans la première moitié du XXème siècle et est toujours largement utilisé aujourd'hui. Les meilleurs matériaux thermoélectriques actuels, des semi-conducteurs nanostructurés[63], ont un ZT de l'ordre de 2[329] et une grande partie de la recherche expérimentale cherche à accroître ce facteur de mérite. Afin d'avoir le meilleur rendement maximal, il faudra donc privilégier des matériaux présentant un coefficient Seebeck et une conductivité électrique élevés et une conductivité thermique faible. En effet, plus la conductivité électrique sera élevée et plus élevé sera le courant récupérable, à tension donnée, et plus faibles seront les pertes par effet Joule. Inversement, une grande conductivité thermique réduira la différence de température entre les deux extrémités du matériau et donc la tension générée par effet Seebeck. Les ordres de grandeur du coefficient Seebeck et des conductivités électrique et thermique de plusieurs types de matériaux sont donnés dans les tableaux 1.3 et 1.4. La figure 1.6 présente le rendement maximal atteignable d'un générateur thermoélectrique pour différents ZT .

Si ce concept de facteur de mérite permet de caractériser simplement un matériau, il est limité par l'hypothèse de calcul de η_{max} . En effet, dans la réalité, Se , σ et κ dépendent de la température, donc Z également et a fortiori ZT . En particulier, certaines des applications thermoélectriques visent à valoriser des différences de température de plusieurs centaines de degrés celsius. Pour de telles applications, il vaudra mieux considérer des matériaux avec un ZT moyen élevé sur la gamme de température utilisée que le matériau présentant le ZT maximal.

TABEAU 1.3 – Ordres de grandeur du coefficient Seebeck à 20 °C[254].

Type de matériau	Se (V/K)	Exemples
Isolants	10^{-1}	
Liquides complexes	10^{-2}	Nitrate de tetraalkylammonium dans 1-octanol[42, 328]
	10^{-3}	Solution aqueuse de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$
Semiconducteurs	10^{-3}	Germanium / Silicium purs
	10^{-4}	Tellure de bismuth Bi_2Te_3
Semimétaux	$5 \cdot 10^{-5}$	Bismuth / Constantan
Métaux	$5 \cdot 10^{-6}$	Nickel
	10^{-6}	Argent / cuivre / or

TABEAU 1.4 – Ordres de grandeur de conductivités électrique et thermique[178, 254].

Type de matériau	Matériau	σ ($\Omega^{-1} m^{-1}$)	κ ($W m^{-1} K^{-1}$)
Isolants	Diamant	10^{-12}	2000
	Verre	10^{-8}	1,2
Semiconducteurs	Silicium pur	10^{-3}	150
	Germanium pur	0.1	60
	Germanium dopé	10^4	60
Métaux	Argent	10^7	436
	Platine	10^7	72
	Plutonium	10^8	5,2

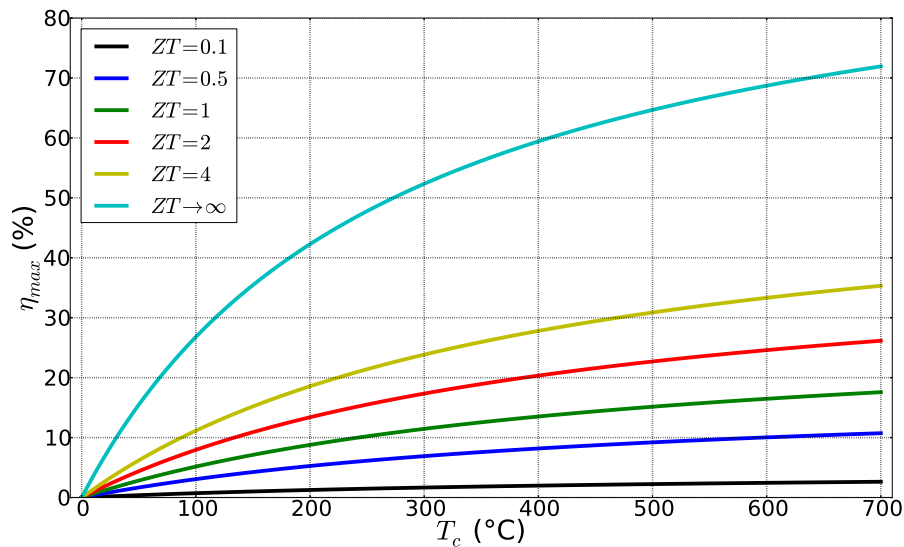


FIGURE 1.6 – Rendement maximal en fonction de la température de la source chaude pour plusieurs facteurs de mérite ZT . La source froide est à 0 °C. Le facteur de mérite est supposé constant sur toute la gamme de température.

Puissance maximale La majorité des applications des générateurs thermoélectriques vise à valoriser la chaleur fatale. Dans ce cas, la source chaude étant alors gratuite, il pourra être plus intéressant de maximiser la puissance produite plutôt que le rendement. Pour des ZT relativement faibles, de l'ordre de l'unité, il est possible de se placer dans des conditions thermodynamiques telles que les deux paramètres, puissance et rendement, soient quasi-maximaux en même temps. Cependant, pour un ZT plus élevé, le rendement maximal est atteint pour des valeurs de puissance plus faibles que la puissance maximale. Dans le cas limite d'un facteur de mérite tendant vers l'infini, le rendement maximal, égal au rendement de Carnot, est atteint pour un système parfaitement réversible générant une puissance nulle tandis que la puissance maximale est obtenue pour un rendement égal à la moitié du rendement de Carnot[109].

1.2.2.3 Du matériau au système

La découverte d'un matériau présentant un haut facteur de mérite, bien que nécessaire, n'est pas suffisante pour permettre la réalisation de générateurs thermoélectriques compétitifs. Il faut en effet réussir à construire un système thermoélectrique capable de récupérer la différence de température et de générer une tension et un courant utilisables. Pour cela, le *matériau thermoélectrique* est muni de connexions électriques et thermiques pour former un *élément* pouvant générer une tension de l'ordre de la dizaine de mV. Plusieurs centaines ou milliers de ces éléments sont ensuite associés en parallèle du point de vue thermique et en série du point de vue électrique pour former un *module thermoélectrique*, capable de délivrer des tensions de l'ordre du volt. Enfin, afin de s'adapter à son environnement et de fonctionner dans les meilleures conditions, plusieurs modules sont assemblés selon une géométrie particulière, mis en contact avec des échangeurs de chaleur avec les sources froides et chaudes et éventuellement reliés à un transformateur électrique pour former le *système thermoélectrique*.

Élément thermoélectrique L'élément thermoélectrique le plus simple est constitué d'un unique matériau homogène, de type p ou n, doté de connexions électriques et thermiques. Afin d'accroître les performances, la plupart des éléments sont cependant constitués de deux matériaux, un de type p et un de type n électriquement en série (figure 1.7a). Cette configuration permet d'éviter un court circuit thermique en reliant par des fils électriques métalliques, bons conducteurs thermiques, la partie chaude d'un élément à la partie froide de l'élément suivant lors de l'assemblage en module. Si cette configuration présente les meilleurs résultats et est utilisée dans la plupart des générateurs commerciaux actuels, elle présente une contrainte importante : comme une différence de température conséquente sera appliquée sur l'élément, les branches p et n doivent avoir le même coefficient de dilatation thermique et donc être constituées en pratique d'un même matériau dopé différemment. Enfin, pour optimiser le facteur de mérite vis-à-vis de la température locale dans l'élément, plusieurs architectures ont été proposées : on peut utiliser des matériaux inhomogènes, par exemple plus fortement dopés du côté chaud (figure 1.7b), une architecture segmentée constituée de plusieurs matériaux placés en série électriquement et thermiquement (figure 1.7c) ou encore une architecture en cascade dans laquelle les différents matériaux sont en série thermiquement mais en parallèle électriquement (figure 1.7d). En effet, les propriétés d'un matériau et son facteur de mérite dépendent de la température et un matériau donné n'est généralement utilisable que dans une bande limitée de température, typiquement de l'ordre de 100 °C. Il est donc particulièrement intéressant de placer un matériau ayant un fort ZT à température élevée, près du côté chaud et

un matériau de fort ZT à température faible près de la source froide.

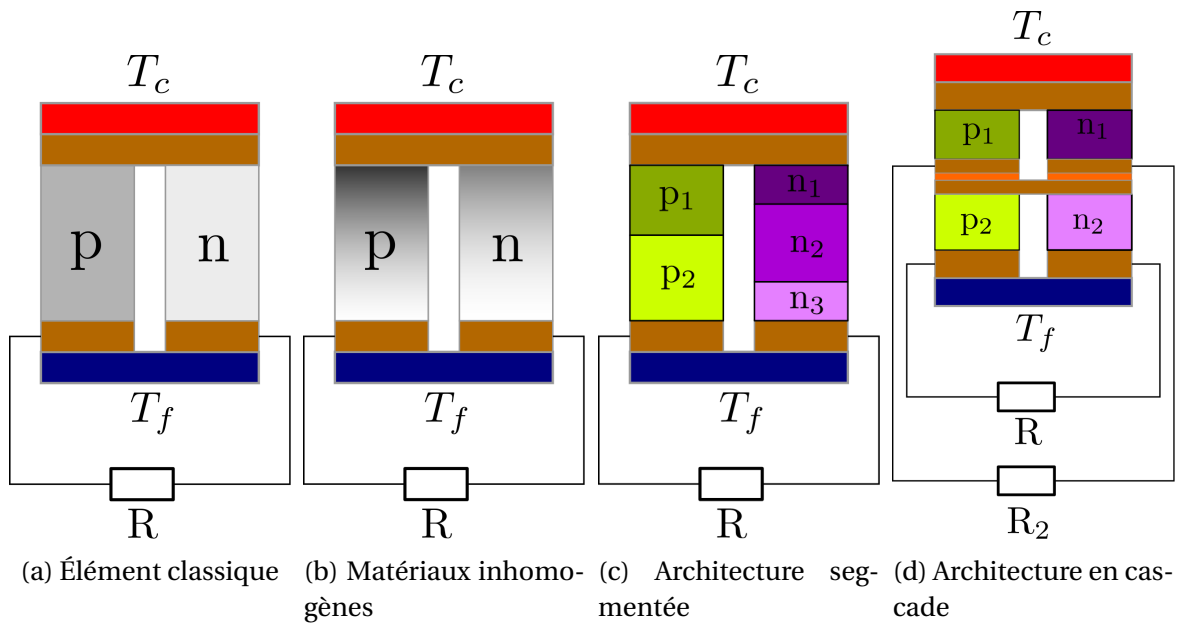


FIGURE 1.7 – Différentes architectures d'un élément thermoélectrique.

Approche de compatibilité Les différentes architectures présentées précédemment optimisent le ZT théorique moyen de l'élément mais ne prennent pas en compte les conditions thermodynamiques du fluide de travail (électrons ou trous) pour obtenir, selon le cas recherché, la puissance maximale ou le rendement maximal. Ainsi, deux matériaux en série ayant des ZT très élevés à leur température locale respective peuvent n'atteindre leur point de puissance maximale que pour des courants électriques extrêmement différents et la réalisation concrète d'un tel élément donnera des performances décevantes. Plusieurs approches théoriques se sont intéressées à la question dans les années 1990[131] mais c'est au début des années 2000 que Snyder et Ursell ont développé le concept théorique de *compatibilité*[289, 273]. La compatibilité est la capacité pour deux matériaux à être dans des conditions thermodynamiques proches à leur optimum de rendement. Leurs travaux ont ainsi défini une densité de courant relative, rapport entre la densité de courant électrique et la partie conductive du flux de chaleur, ainsi qu'un potentiel thermoélectrique et un facteur de compatibilité u . Ce facteur de compatibilité s'exprime à l'optimum de rendement comme :

$$u_{opt} = \frac{\sqrt{1 + ZT} - 1}{Se \cdot T} \quad (1.17)$$

Avant d'assembler deux matériaux, il faut donc comparer leurs facteurs de compatibilité et vérifier leur capacité à fonctionner optimalement dans des conditions thermodynamiques proches. Ce facteur de compatibilité, dépendant de la température, peut également être utilisé pour un unique matériau sur une large gamme de température. On parlera alors de facteur d'auto-compatibilité. Cette approche a été extrêmement utilisée et développée dans les dix dernières années : [273] a été cité plus de 370 fois d'après *Google Scholar*. Ainsi Seifert et co-auteurs se sont intéressés à l'existence d'un facteur de compatibilité pour la puissance maximale ainsi qu'à l'optimisation de FGM (Functionally graded materials), matériaux dont les propriétés sont optimisées localement, et à l'autocompatibilité[260, 261, 264, 263, 262]. Les FGM sont particulièrement intéressants

pour la génération d'électricité thermoélectrique afin de tirer partie des larges différences de température en optimisant localement le matériau et en accroissant le rendement global du système[222]. Enfin, Goupil et co-auteurs se sont également fortement impliqués dans la compréhension et l'optimisation théoriques de la thermoélectricité et notamment des différentes modélisations[108, 110, 96, 1, 17].

Générateur de Thévenin Un élément thermoélectrique peut, dans le cas général, être assimilé à un générateur de Thévenin, constitué d'un générateur de tension idéal $U_{CO} = -S_e \cdot \Delta T$, en considérant le coefficient Seebeck moyen sur la gamme de température considérée, en série avec la résistance interne du générateur R_i (figure 1.8a). Cette résistance est la somme de la résistance interne du matériau et des résistances parasites de contact, notamment entre le matériau et les électrodes. Ces dernières peuvent croître facilement au fur et à mesure de l'utilisation d'un matériau, notamment à cause de la fatigue causée par le cyclage en température ou de l'oxydation. Pour un tel générateur, il est facile de tracer les courbes courant-tension (I-U) donnée par l'équation 1.18 et courant-puissance (I-P) donnée par l'équation 1.19. L'allure de ces deux courbes, en mode générateur, est présentée sur la figure 1.8b. La résistance interne réelle d'un élément thermoélectrique, comprenant la résistivité du matériau et toutes les résistances parasites, peut donc être obtenue expérimentalement par la pente de la courbe I-U.

$$U = U_{CO} - R_i \cdot I \quad (1.18)$$

$$P = U_{CO} \cdot I - R_i \cdot I^2 \quad (1.19)$$

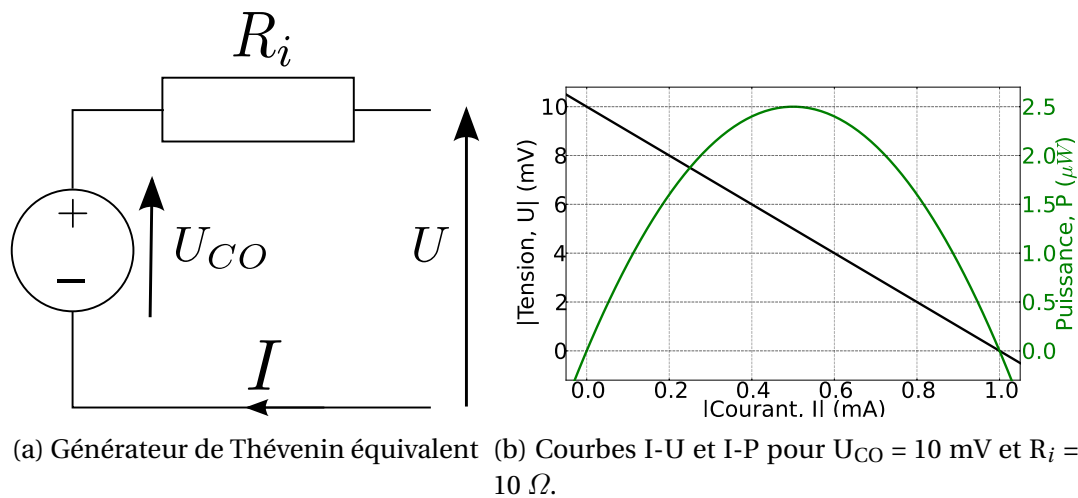


FIGURE 1.8 – Générateur de Thévenin

Il est facile de montrer que pour un tel générateur, la puissance maximale récupérable est obtenue lorsque la résistance de charge est égale à la résistance interne du générateur, et la puissance vaut alors :

$$P_{max} = \frac{U_{CO} \cdot I_{CC}}{4} \quad (1.20)$$

avec U_{CO} la tension de circuit ouvert et I_{CC} le courant de court-circuit.

Modules et systèmes Si une grosse partie de la recherche actuelle se porte sur les matériaux thermoélectriques et leur assemblage en éléments, le passage de l'élément au module et du module au système est loin d'être trivial[68]. La mise au point de modules et de

systèmes performants, notamment au niveau des échangeurs de chaleur, devra être réalisée afin de permettre le développement de générateurs thermoélectriques viables, un mauvais système pouvant diminuer fortement les performances du meilleur matériau. Ainsi, la plupart des applications envisagées nécessitent des géométries contraignantes pour s'adapter à la source de chaleur, par exemple cylindrique pour récupérer la chaleur d'un pot d'échappement. Un tel système devra également pouvoir supporter des contraintes thermiques et mécaniques importantes du fait des cyclages en température et des vibrations. Enfin, toujours concernant les applications automobiles, il faudra s'assurer que la perte de charge sur le pot d'échappement liée à l'ajout du système thermoélectrique n'annule pas les gains de ce dernier en diminuant les performances du moteur thermique.

1.2.3 État de l'art

1.2.3.1 Accroître ZT

Un gros effort de recherche a lieu actuellement en thermoélectricité afin de trouver des matériaux à haut ZT pour lesquels la rentabilité serait assurée. Nous avons vu que les premiers matériaux thermoélectriques découverts ont été des métaux : cuivre, bismuth, zinc, ... Ces matériaux présentent cependant un très faible effet Seebeck, d'où un faible ZT. D'autre part, les isolants présentent un effet Seebeck très important (tableau 1.3) mais leur conductivité électrique est particulièrement faible. On comprend donc intuitivement que les meilleurs matériaux thermoélectriques solides se situeront entre les deux : une densité de porteurs de charge ni trop faible, afin d'avoir une bonne conductivité électrique, ni trop importante, afin d'avoir Se élevé.

Facteur de puissance L'équation de Mott permet de montrer que le coefficient Seebeck dans un solide décroît avec la concentration de porteurs de charge. De plus, dans le cas de porteurs de charge de types p et n au sein d'un même matériau, les coefficients Seebeck de signes opposés se compensent partiellement ou totalement. On privilégiera donc des matériaux ayant un unique type de porteurs. La conductivité électrique est, elle, proportionnelle à la concentration de porteurs, n , et peut s'écrire comme :

$$\sigma = n \cdot e \cdot \mu \quad (1.21)$$

avec μ leur mobilité. Il est alors possible de tracer Se, σ et le facteur de puissance $Se^2 \cdot \sigma$ en fonction de la concentration en porteurs de charge (figure 1.9). Un optimum du facteur de puissance est atteint pour une concentration d'environ 10^{19} cm^{-3} correspondant à des semiconducteurs fortement dopés[314]. Ce raisonnement a été initié par Ioffé alors qu'il dirigeait l'institut de recherche sur les semiconducteurs qui porte désormais son nom à Saint-Petersbourg[151].

Conductivité thermique La conductivité thermique dans les solides est la somme de deux termes, κ_L et κ_e . Le premier terme correspond au transport de chaleur par les phonons du réseau cristallin et est indépendant de la quantité de porteurs de charge. Le second terme correspond au transport de chaleur porté par les électrons. Il peut être exprimé par la loi de Wiedemann-Franz :

$$\kappa_e = L_0 \cdot \sigma \cdot T \quad (1.22)$$

avec $L_0 = \frac{\pi^2 \cdot k_B^2}{3 \cdot e^2}$ la constante de Lorenz. Ce terme est proportionnel à la conductivité électrique du matériau.

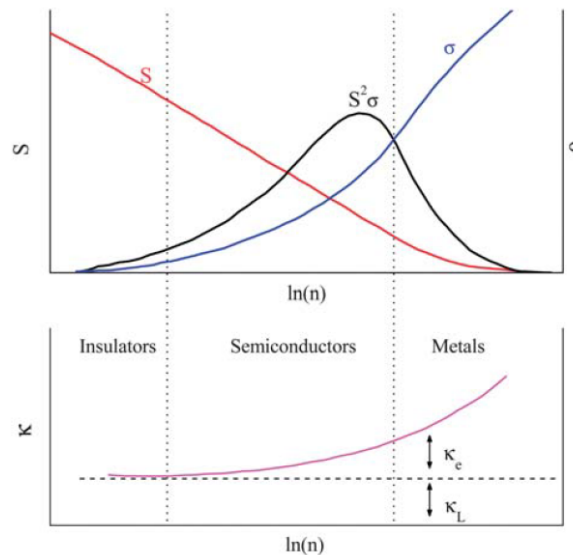


FIGURE 1.9 – S , σ , $S^2 \cdot \sigma$ et κ en fonction de la concentration de porteurs de charge. Reproduit d'après [295] avec permission de *The Royal Society of Chemistry*.

1.2.3.2 Matériaux

Les meilleurs facteurs de puissance dans les solides correspondent à des semiconducteurs fortement dopés. Afin d'améliorer le facteur de mérite, la majorité de la recherche actuelle se concentre sur le dernier degré de liberté : diminuer la conductivité thermique. La composante électronique de cette dernière ne pouvant être modifiée indépendamment de la conductivité électrique, il faut chercher à diminuer κ_L tout en conservant une bonne conductivité électrique. Il s'agit donc, comme l'a mis en lumière Slack en 1994[271], de rechercher un matériau qui soit un « verre pour les phonons et un cristal pour les électrons » (Phonon-Glass, Electron-Crystal, PGEC). Les matériaux les plus prometteurs actuellement sont les nanocages, les antimoniures de zinc, les siliciures, les chalcogènes, les demi-heuslers et les polymères [11, 107]. Le tableau 1.5 synthétise les meilleurs matériaux disponibles actuellement en fonction de la gamme de température des applications visées.

TABLEAU 1.5 – Meilleurs matériaux thermoélectriques disponibles sous les formes p et n en fonction de la température[84].

Gamme de température	Matériau	ZT
< 200 °C	Bi_2Te_3	0,8
200 - 500 °C	PbTe	0,7 - 0,8
700 - 900 °C	SiGe	0,6 - 1,0

Nanocages Les nanocages sont des matériaux contenant des atomes placés au sein de cages cristallines nanoscopiques. Ces atomes piégés permettent de diffuser efficacement les phonons et par là de diminuer la conductivité thermique. Les skutterudites et les clatrates sont de bons exemples de ces matériaux. Il a été montré qu'ils pouvaient atteindre des ZT maximaux de l'ordre de 1,4[268].

Antimoniures de zinc Les antimoniures de zinc ont une formule chimique de la forme Zn_xSb_y . La forme la plus prometteuse, Zn_4Sb_3 , de type p, présente un ZT de 1,4. Le prin-

cipal inconvénient réside dans l'impossibilité actuelle de fabriquer des antimoniures de zinc de type n.

Les siliciures Les siliciures sont des alliages présentant de bonnes caractéristiques thermoélectriques. Ainsi, les alliages SiGe présentent les meilleures caractéristiques p et n à haute température (800 °C) avec des ZT de l'ordre de 0,6-1. Ce sont ces alliages qui ont été retenus pour la fabrication des générateurs thermoélectriques spatiaux utilisés par la NASA.

Les siliciures de magnésium, SiMg₂ sont également très prometteurs : ZT de 1,5 pour les matériaux p et n à des températures de l'ordre 450 °C. Ils ne sont cependant pas très stables au cours du temps et leurs propriétés ont tendance à se dégrader fortement.

Enfin, les siliciures de manganèse Si_{2-x}Mn ont des facteurs de mérite proches de l'unité à 800 °C mais peu d'études sont encore disponibles sur la stabilité de leurs différentes phases.

Les chalcogènes La famille des chalcogènes comporte des matériaux bien connus, comme le tellure de bismuth ou le tellure de plomb, mais aussi des matériaux très prometteurs comme les oxydes ou le séléniure d'étain.

Le tellure de bismuth Bi₂Te₃ est le matériau de référence en thermoélectricité à température ambiante depuis les années 1960. Il s'agit du matériau le plus utilisé dans les modules thermoélectriques commerciaux, que ce soit en massif ou en couche mince. Cette omniprésence trouve son origine dans un important facteur de mérite de 0,8 pour des températures comprises entre 0 et 200 °C pour les formes n et p du Bi₂Te₃. Ces formes sont de plus très stables dans le temps à ces températures.

Le tellure de plomb présente quant à lui les meilleures caractéristiques pour les températures comprise entre 200 et 500 °C avec des ZT autour de 0,8 pour les formes p et n. Il est déjà commercialisé par quelques entreprises.

Les oxydes présentent des ZT de l'ordre de 1 pour les types p comme les oxydes de cobalt dopés au sodium et de l'ordre de 0,3 pour les oxydes de types n comme les oxydes de zinc dopés à l'aluminium ou ceux d'indium dopés au germanium. Ils sont très stables au contact de l'air et peuvent supporter des températures élevées, jusqu'à 1000 °C.

Le séléniure d'étain SnSe est le matériau présentant actuellement un des facteurs de mérite les plus élevés : 2,6 à 650 °C. Ce record, dû à une conductivité thermique extrêmement faible du matériau, a été obtenu par le groupe de M. G. Kanatzidis en 2014[329]. Un ZT moyen record de 1,3 a également été mesuré par la même équipe dans ce matériau sur la gamme de température 30 °C - 500 °C[330].

Demi-heuslers Les demi-heuslers présentent des facteurs de puissance parmi les plus élevés des matériaux solides. Leur conductivité thermique importante limite pour l'instant leur facteur de mérite autour de 1 à 1,5.

Polymères Les polymères thermoélectriques présentent l'avantage d'être très peu chers, faciles à fabriquer et peu toxiques. Ils consistent en des systèmes fortement conjugués comme le PEDOT. Les facteurs de mérite de ces matériaux sont cependant encore assez faibles : 0,3 pour les types p et très petit devant l'unité pour les types n.

Nanostructuration Les articles de L. Hicks et de M. Dresselhaus [133, 134] furent les premiers à proposer la nanostructuration comme moyen de conserver la mobilité des

électrons tout en diminuant fortement celle des phonons et ainsi d'accroître considérablement le facteur de mérite. Leur démonstration théorique sur le tellure de bismuth montre un accroissement potentiel de ZT d'un facteur 13 pour un superréseau de pas inférieur au nanomètre. En effet, la nanostructuration permet la diffusion des phonons sur les interfaces nanométriques ou sur des nanoparticules incluses dans le matériau et diminue fortement la conductivité thermique. Elle permet également d'accroître le facteur de puissance, notamment en variant la densité d'état des porteurs de charge près du niveau de Fermi pour augmenter Se. La nanostructuration pourrait donc permettre de gagner un ordre de grandeur sur les facteurs de mérite des matériaux thermoélectriques solides.

1.3 Nouveaux matériaux : liquides thermoélectriques

1.3.1 Limites des semiconducteurs

Les meilleurs matériaux thermoélectriques actuels consistent donc en des semiconducteurs solides éventuellement nanostructurés. Ces matériaux, bien que très prometteurs, présentent plusieurs inconvénients qui limitent leur utilisation à l'échelle industrielle : ils sont généralement rares, et donc chers, et toxiques. De plus, les procédés de fabrication, surtout pour des géométries compliquées comme la géométrie cylindrique pour les pots d'échappement des automobiles, et de nanostructuration sont particulièrement compliqués et onéreux.

1.3.1.1 Rareté et prix

Les meilleurs matériaux thermoélectriques présentés dans la partie précédente et en particulier dans le tableau 1.5 utilisent des éléments chimiques très rares ce qui limite fortement la production industrielle de systèmes thermoélectriques à base de ces matériaux. Ainsi le tellure, présent dans le Bi_2Te_3 ou le PbTe a une abondance dans la croûte terrestre de l'ordre du ng/kg, plus faible que celle du platine (≈ 40 ng/kg). Le tellure est actuellement un co-produit de la production de cuivre et sa production mondiale est limitée à environ 250 tonnes par an. Cette production limitée crée une volatilité très importante des prix (figure 1.10), le prix étant essentiellement fixé par la demande.

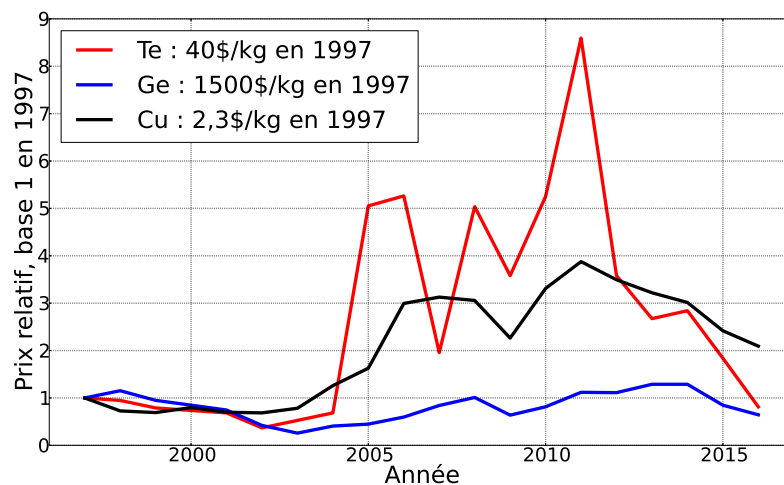


FIGURE 1.10 – Évolution des prix du tellure, du germanium et du cuivre sur la période 1997-2016 [290].

Le germanium, utilisé dans les thermoélectriques à haute température, SiGe, est également rare, et donc cher. Sa concentration dans la croûte terrestre est de l'ordre de 1,4 µg/kg, à comparer à une concentration de 270 mg/kg pour le silicium. C'est essentiellement un co-produit de la production de zinc et sa forte demande pour les applications technologiques (fibres optiques, électroniques ou catalyseurs) en font un des matériaux les plus chers : il est plus de deux fois plus cher que l'argent à masse égale. Son prix est cependant relativement stable sur les dernières décennies, grâce au développement du recyclage qui produit environ 30 % du germanium utilisé[290] et à l'existence de substituts.

1.3.1.2 Toxicité

La toxicité des semiconducteurs thermoélectriques limite également la diffusion à grande échelle de ces technologies. Ainsi, le tellure, le germanium, le plomb, l'antimoine ou encore le sélénium sont tous toxiques, à la fois pour l'homme, certains de ces éléments attaquant le système nerveux ou les organes, et pour l'environnement. Enfin, les procédés de fabrication et de purification des éléments et des matériaux, souvent énergivores, peuvent également être néfastes à l'environnement via la production de GES et de déchets.

1.3.1.3 Conception

Enfin, les conceptions avancées pour obtenir les meilleurs facteurs de mérite, comme la nanostructuration des matériaux, utilisent des méthodes coûteuses et difficilement envisageables au niveau industriel. En effet, la fabrication de superréseaux ou de nanofils nécessite la maîtrise de technologies complexes, souvent en salles blanches, comme l'épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (MOCVD) ou l'épitaxie par jet moléculaire (MBE). Un gros effort de recherche devra être consenti pour permettre de produire des quantités industrielles de matériaux à prix raisonnable à partir de ces procédés.

1.3.2 Liquides thermoélectriques

Les liquides thermoélectriques constituent une alternative prometteuse aux matériaux solides en général et aux semiconducteurs en particulier. Ces liquides présentent en effet l'avantage d'être bon marché, utilisent des éléments présents en grande quantité sur terre (oxygène, azote, carbone, hydrogène, fer, ...) et ils sont généralement biodégradables et peu toxiques. De plus leur état liquide permet de leur donner facilement n'importe quelle géométrie souhaitée (par exemple dans un t-shirt[148]) et de les fabriquer plus facilement de façon industrielle que les solides introduits dans la section précédente. Enfin, comme présenté dans le tableau 1.3, ces liquides possèdent des coefficients Seebeck un à deux ordres de grandeur plus élevés que les meilleurs semiconducteurs actuels. Leur principal inconvénient trouve son origine dans leur conductivité électrique très faible ce qui en a limité les applications jusqu'à aujourd'hui.

Bien que la dépendance en température du potentiel d'une électrode plongée dans une solution galvanique soit connue depuis le XIX^{ème} siècle avec notamment les travaux de Walther Nernst[223], l'étude de la conversion d'une différence de température en énergie électrique en utilisant les liquides est encore peu développée. On observe cependant un intérêt croissant pour les recherches sur le sujet depuis les années 1990 (figure 1.11), à l'instar de ce qui est observé pour les recherches sur la thermoélectricité en général. On notera cependant la différence d'ordre de grandeur entre les données présentées sur la

figure 1.2, 18000 articles en 2016, et celles présentées sur la figure 1.11, 28 articles pour la même année. Cette différence conséquente peut en partie s'expliquer par les rendements et facteurs de mérite inférieurs des matériaux thermoélectriques liquides par rapport aux solides et par le manque de compréhension fine à l'heure actuelle des phénomènes intervenant dans la conversion d'énergie thermoélectrique dans les liquides.

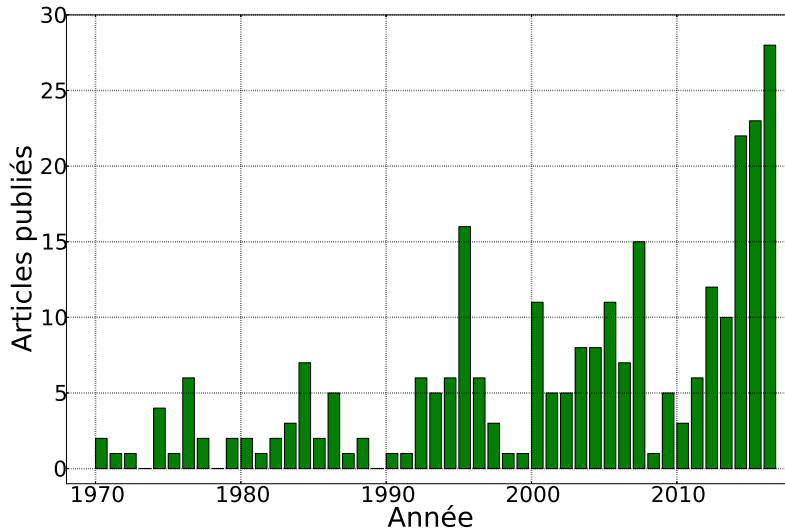


FIGURE 1.11 – Nombre d'articles publiés par année contenant les termes « thermogalvanic cell » d'après *Google Scholar*.

1.3.2.1 Cellules thermogalvaniques et supercondensateurs

On distingue deux grands types de conversion de chaleur en électricité en utilisant les liquides : les cellules thermogalvaniques et les supercondensateurs.

Cellules thermogalvaniques Les cellules thermogalvaniques valorisent la variation du potentiel d'oxydoréduction d'un couple redox en fonction de la température. Dans leur forme la plus simple, deux électrodes de températures différentes sont plongées dans un liquide contenant le couple redox. Comme nous le verrons plus en détail dans le chapitre 3, la tension U entre l'électrode chaude et l'électrode froide peut alors s'exprimer, en première approximation, comme :

$$U = \frac{\Delta s_{rc} \cdot \Delta T}{e} \quad (1.23)$$

avec ΔT la différence de température entre l'électrode chaude et l'électrode froide et Δs_{rc} l'entropie de réaction du couple redox considéré. Il est alors possible, en fermant le circuit, d'utiliser cette tension pour générer un courant électrique utilisable. Depuis les années 1980, la majorité de la recherche a porté sur les cellules thermogalvaniques aqueuses utilisant le couple redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. Ce couple redox est bien réversible, présente un coefficient Seebeck de 1,4 mV/K et son importante solubilité permet d'obtenir un courant relativement important. Ainsi, des cellules générant des puissances allant jusqu'à 2,6 W/m² ont pu être construites[144]. A ce sujet, on citera notamment les travaux pionniers des années 1980 et 1990 de Quickenden et co-auteurs[241, 242, 220], de Kuzminskii et co-auteurs[172] et de Ikeshoji et co-auteurs[144, 145, 146]. Depuis le

début des années 2000, l'étude des cellules thermogalvaniques à base de solvants non-aqueux et notamment de liquides ioniques, a ouvert la possibilité de valoriser la chaleur à des températures supérieures à 100 °C avec notamment les travaux de MacFarlane et co-auteurs[4, 193, 194] et de Keppner et co-auteurs[160, 274, 285, 287]. On notera également des travaux récents démontrant la possibilité de charger une batterie lithium-ion en utilisant l'effet thermogalvanique et de stocker cette énergie dans la batterie redevenue isotherme pour une utilisation ultérieure[139]. Une description plus détaillée de l'état de l'art des cellules thermogalvaniques sera présentée dans le chapitre 2.

Supercondensateurs La seconde classe de phénomènes thermoélectriques dans les liquides concerne les supercondensateurs chargés par différence de température. En l'absence de couple redox, il est en effet impossible, à moins de faire réagir le liquide lui-même, de faire passer un courant électrique continu dans une cellule liquide, les électrons ne pouvant entrer ou quitter la solution. On sait cependant qu'à l'interface d'un liquide contenant des ions et d'une électrode métallique polarisable, il se forme une double couche électronique capable de stocker de l'énergie. Ce principe est notamment utilisé pour stocker de l'électricité dans les supercondensateurs (EDLC). Ces supercondensateurs sont constitués d'un électrolyte concentré et de deux électrodes. Lorsqu'une tension, pouvant aller jusqu'à 2 ou 3 V, est appliquée à une telle solution, les deux électrodes se chargent, l'une positivement et l'autre négativement, ce qui entraîne la formation de doubles couches électriques dans la solution. Cette énergie électrique stockée dans les électrodes métalliques peut être récupérée ultérieurement. Ces supercondensateurs permettent d'obtenir des capacités bien plus grandes que les condensateurs habituels utilisant un diélectrique : de l'ordre de 0.1 F/m². Chaque électrode munie de sa double couche joue le rôle d'un condensateur classique avec par exemple les charges négatives dans l'électrode métallique et les charges positives sous forme de cations à la surface de l'électrode dans la solution. La distance entre les deux plans chargés est alors de l'ordre de la distance intermoléculaire dans la solution, c'est à dire inférieure au nanomètre. Cette distance est bien plus faible que dans les condensateurs classiques, d'où les capacités géantes mesurées. Ces supercondensateurs présentent donc l'avantage de pouvoir stocker des quantités importantes d'énergie et de pouvoir les libérer via des puissances considérables, de l'ordre du kW, l'énergie étant stockée en surface et non dans le volume comme pour les batteries.

Il a été mesuré, en l'absence de couple redox, des coefficients Seebeck très élevés, de l'ordre de la dizaine de mV/K[42, 328], dans des liquides non aqueux. Bonetti et co-auteurs[41] ont démontré en 2015 que ces coefficients Seebeck géants peuvent être mis à profit pour charger directement le supercondensateur formé par le liquide et ses électrodes. Ce chargement se fait en quatre étapes décrites ci-dessous.

- Une différence de température est appliquée aux deux électrodes, ce qui crée une différence de potentiel entre ces dernières. Cette tension est créée par deux effets : la variation du potentiel de double couche en fonction de la température d'une part et la thermodiffusion des ions au sein du liquide d'autre part.
- Le circuit est fermé sur une résistance de charge, la tension entre les deux électrodes va créer un courant, récupérable, de l'électrode de plus bas potentiel vers celle de plus haut potentiel.
- Le supercondensateur ainsi chargé peut alors être placé en circuit ouvert et l'électrode chaude est refroidie jusqu'à avoir un système isotherme. Une tension de sens opposée à celle mesurée sous gradient de température peut être mesurée.

- Le circuit est de nouveau fermé sur une résistance et un courant électrique en sens inverse du courant mesuré à la seconde étape est observé.

Ce concept a été étudié initialement dans la seconde moitié des années 2000 par le groupe de Qiao[180, 179, 181, 182, 239, 240] sous le nom de « supercondensateurs à charge thermique » et a été théorisé plus en détail par les travaux récents de Crispin et co-auteurs[328, 310] sous le nom de *supercondensateurs thermoélectriques ioniques*. Ces supercondensateurs permettent de valoriser une différence de température intermittente en stockant l'énergie lorsque la différence de température est présente et en l'utilisant plus tard lorsque cette énergie est nécessaire. Il convient de remarquer que l'énergie électrique peut être valorisée aux étapes 2 et 4 présentées ci-dessus et pas uniquement à l'étape 4.

1.4 Objectifs et plan

1.4.1 Objectifs

Les applications des liquides thermoélectriques semblent ainsi très prometteuses, sous forme de générateurs thermoélectriques en présence de couples redox ou sous forme de supercondensateurs thermoélectriques en leur absence. Dans le cas général, le potentiel d'une électrode inerte plongée dans un liquide est influencé par au moins trois phénomènes pouvant interagir les uns avec les autres :

- La double couche électrique qui se crée au voisinage de la surface de l'électrode
- Le potentiel imposé par un couple redox présent dans la solution qui échange des électrons avec l'électrode
- Le champ électrique interne de la solution créé par la thermodiffusion des espèces chargées

Si des théories existent pour chacun de ces phénomènes dans des cas relativement simples, par exemple dans les solutions aqueuses diluées, ceux-ci sont encore très mal compris dans le cas général et en particulier pour les liquides complexes : électrolytes concentrés, liquides ioniques ou solutions colloïdales par exemple. Une des raisons de cette compréhension encore faible provient du caractère fondamentalement interdisciplinaire des phénomènes mis en jeu, liés à la physique, la physico-chimie et l'électrochimie notamment. Le travail présenté dans ce manuscrit s'inscrit donc à la frontière entre ces trois disciplines et a été effectué en collaboration avec plusieurs laboratoires : le laboratoire Léon Brillouin (LLB) du CEA/CNRS, le laboratoire de physicochimie des électrolytes et nanosystèmes interfaciaux (PHENIX) de l'UPMC/CNRS, le laboratoire interfaces et systèmes électrochimiques (LISE) de l'UPMC/CNRS et l'institut de physique nucléaire (IPN) de l'université Paris-sud/CNRS.

Bien que les phénomènes en jeu soient encore en partie mystérieux, les liquides complexes présentent les plus forts potentiels d'applications, permettant notamment de s'affranchir des limites de tension (l'eau s'électrolyse en H_2 et O_2 pour une tension supérieure à 1,23 V) et de température (l'eau n'est liquide qu'entre 0 et 100 °C à pression atmosphérique) imposées par les solutions aqueuses. Dans le cadre du travail de doctorat présenté dans ce manuscrit, nous nous sommes intéressés plus particulièrement à deux types de fluides complexes : des liquides ioniques d'une part et des ferrofluides d'autre part.

1.4.1.1 Liquides ioniques

Les liquides ioniques (LI) sont des sels ayant la propriété d'être liquides à température ambiante. Ils sont constitués uniquement d'ions, ce qui leur donne des propriétés très intéressantes pour de nombreuses applications, dont les applications énergétiques[194, 193]. Tout d'abord, les liquides ioniques présentent des pressions de vapeur saturante extrêmement faibles, ce qui limite fortement l'évaporation de ces derniers et les coûts d'entretien des systèmes thermoélectriques les utilisant. Les LIs restent également liquides sur de larges gammes de température, plusieurs centaines de Kelvins, ce qui permet d'une part de récupérer des chaleurs jusqu'à 400 ou 500 °C, ce qui est inenvisageable avec de l'eau à pression atmosphérique, mais également, d'autre part, d'appliquer des ΔT plus importants et donc d'augmenter le rendement qui, comme nous l'avons vu, croît avec ΔT^2 . Ainsi, l'EMIMTFSI est liquide à pression atmosphérique entre -16 °C et 455 °C. Enfin, les liquides ioniques présentent une large fenêtre électrochimique : ils restent stables sous des tensions de plusieurs volts. Par exemple, l'EMIMBF₄ est stable sur 5,7 volts entre -2,2 V et 3,5 V. Ils pourront donc fournir de plus fortes tensions que les électrolytes aqueux.

1.4.1.2 Ferrofluides

Comme nous le montrerons au chapitre 3, en présence d'un couple redox, le coefficient Seebeck est la somme de deux termes : un terme purement thermogalvanique lié à l'entropie de réaction du couple redox et un terme lié à la thermodiffusion de tous les ions présents en solution. Ce second terme est proportionnel, pour un ion donné, à une grandeur physique appelée *entropie d'Eastman*. Il peut soit accroître, soit diminuer la composante thermogalvanique de Se. Si ce phénomène est bien connu théoriquement depuis les années 1960[6], sa première observation expérimentale dans une cellule thermogalvanique a été présentée en 2015 par Huang et co-auteurs[137]. Afin de maximiser ce terme de thermodiffusion, il faut donc considérer des particules présentant une importante entropie d'Eastman, grâce à la présence de nombreux degrés de liberté. Les particules colloïdales, de par leur taille, sont de bonnes candidates et parmi celles-ci, les ferrofluides présentent un degré de liberté supplémentaire magnétique. De plus, l'entropie d'Eastman d'une particule en solution est liée à un second phénomène physique bien connu : l'effet Ludwig-Soret. Cet effet consiste en l'apparition d'un gradient de concentration lorsqu'un gradient de température est appliqué à une solution contenant plusieurs espèces. Or, les ferrofluides présentent des effets Ludwig-Soret parmi les plus importants rapportés dans la littérature et un effet Seebeck très important est donc également attendu dans ces types de solutions.

1.4.2 Plan du manuscrit

Ce manuscrit est composé de deux parties distinctes. La première partie comprenant les chapitres 2 à 7 s'intéresse aux liquides ioniques et ferrofluides thermoélectriques en présence d'un couple redox et pour lesquels un courant électrique peut donc circuler dans la cellule. La seconde partie comprenant les chapitres 8 et 9 se focalisera quant à elle sur les liquides ioniques thermoélectriques en l'absence de couple redox dans lesquels la conversion d'énergie thermique en énergie électrique ne peut avoir lieu qu'aux interfaces avec des électrodes.

Dans la première partie, nous commencerons par présenter l'état de l'art des cellules thermogalvaniques ainsi que les propriétés des colloïdes et en particulier des ferrofluides (chapitre 2). Nous détaillerons ensuite le modèle théorique utilisé dans le cadre de ces

travaux, basé sur la thermodynamique hors-équilibre couplée à des modèles de sphères dures et de champ moyen pour prendre en compte la présence de nanoparticules magnétiques (chapitre 3). Le chapitre 4 introduira la démarche expérimentale retenue dans ces recherches ainsi que les dispositifs expérimentaux associés. On s'intéressera ensuite aux propriétés thermoélectriques de deux liquides ioniques : le NEA en présence du couple redox I_2/I^- et l'EMIMTFSI en présence du couple redox Eu^{3+}/Eu^{2+} (chapitre 5). Enfin nous nous intéresserons aux propriétés thermoélectriques de ferrofluides. Tout d'abord, en solutions aqueuses avec le couple redox $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$, nous étudierons les effets liés aux contre-ions des nanoparticules, avant de nous intéresser à l'effet de la taille de ces dernières (chapitre 6). Finalement, nous conclurons cette partie sur les effets de l'application de champs magnétiques homogènes parallèlement et perpendiculairement au gradient de température (chapitre 7).

La seconde partie de ce manuscrit présentera tout d'abord la théorie et l'état de l'art des supercondensateurs à charge thermique (chapitre 8). Dans un second temps, le chapitre 9 décrira les résultats de simulations numériques de Monte-Carlo dépendantes du potentiel de l'interface entre un liquide ionique, l'EMIMBF₄, et des électrodes de platine monocristallin. Une comparaison avec des résultats expérimentaux sera également introduite.

Enfin, le chapitre 10 conclura sur l'ensemble des résultats présentés ici et donnera quelques perspectives pour les recherches futures.

Première partie

Générateurs thermoélectriques à base de liquides ioniques et de ferrofluides

Chapitre 2

Cellules thermogalvaniques et ferrofluides

Sommaire

2.1 Introduction	31
2.2 Cellules thermogalvaniques	31
2.2.1 Principe	31
2.2.2 Courbes I-U et facteur de mérite	32
2.2.2.1 Résistance de transfert de charges	33
2.2.2.2 Résistance ohmique	33
2.2.2.3 Résistance de transport de matière	33
2.2.2.4 Courbes I-U expérimentales	34
2.2.2.5 Facteur de mérite	34
2.2.3 Optimisation des cellules thermogalvaniques	34
2.2.3.1 Solution	34
Eau	35
Liquides ioniques	35
2.2.3.2 Électrodes	35
2.2.3.3 Optimisation de la résistance de transport de matière	36
Concentration	36
Convection	36
Température moyenne	36
2.3 Colloïdes	36
2.3.1 Effet Ludwig-Soret	37
2.3.2 Synthèse et propriétés des ferrofluides	38
2.3.2.1 Synthèse	38
2.3.2.2 Stabilité	39
DLVO	39
Ionique	41
Stérique	41
Double stabilisation	41
2.3.2.3 Polydispersité	41
2.3.3 Charge d'une particule colloïdale	42
2.3.3.1 Charge structurale z_{stru}	42
2.3.3.2 Charge effective	42

Charge effective statique z_{eff}	43
Charge effective dynamique ξ^0	43

2.1 Introduction

Dans leur forme la plus simple, les cellules thermogalvaniques sont constituées d'une solution contenant un couple redox et de deux électrodes métalliques placées à différentes températures. En première approximation, la différence de potentiel mesurée entre les deux électrodes est créée par l'entropie de réaction du couple redox (équation 1.23). Si les premières cellules thermogalvaniques développées ont été à base de solutions aqueuses, depuis les années 2000, les cellules thermogalvaniques à base de liquides ioniques sont l'objet d'un intérêt croissant (section 2.2). De plus, il a été démontré que l'ajout de particules colloïdales à une cellule thermogalvanique peut augmenter ou diminuer le coefficient Seebeck de cette dernière [137]. Nous verrons, dans la section 2.3, que les ferrofluides, solutions contenant des particules colloïdales magnétiques, sont particulièrement prometteurs pour ces applications. La stabilité de ces solutions colloïdales ainsi que la notion de charge pour ces particules nanométriques seront également discutées.

2.2 Cellules thermogalvaniques

2.2.1 Principe

Considérons une solution contenant un couple oxydant-réducteur. Ce couple peut échanger des électrons selon la demi-équation chimique :



Si une électrode métallique inoxydable, par exemple en platine, est plongée dans la solution, le couple redox va être à même d'échanger des électrons avec cette électrode et un équilibre chimique va s'établir. Comme nous le verrons plus en détail au chapitre 3, à l'équilibre chimique, le potentiel électrique de l'électrode est fixé par la réaction d'oxydo-réduction selon la loi de Nernst en première approximation :

$$V \approx \overbrace{V^0(T)}^{\text{Potentiel standard}} + \frac{k_B \cdot T}{n_{e^-} \cdot e} \cdot \ln \left(\frac{a_{ox}}{a_{red}} \right) \quad (2.2)$$

avec k_B la constante de Boltzmann, n_{e^-} le nombre d'électrons échangés dans la réaction d'oxydoréduction, e la charge élémentaire et a_i les activités chimiques de l'oxydant et du réducteur. Pour plus de simplicité, on considérera par la suite que les activités de l'oxydant et du réducteur sont égales, c'est-à-dire que l'oxydant et le réducteur sont introduits en concentrations équimolaires et que la solution est suffisamment diluée. Le potentiel électrique de l'électrode est alors égal au potentiel standard $V^0(T)$ du couple redox à la température de l'électrode. La dérivée de ce dernier par rapport à la température s'écrit :

$$\frac{dV^0}{dT} = \frac{\Delta s_{rc}^0}{n_{e^-} \cdot e} \quad (2.3)$$

avec Δs_{rc}^0 l'entropie standard de la réaction. Un grand nombre de ces entropies standards ont été déterminées pour les solutions aqueuses par Hupp and Weaver [141], cependant il existe encore peu de données pour les solvants non aqueux. Si on considère une cellule contenant un couple redox et deux électrodes identiques soumises à un gradient de température de telle sorte que la première électrode soit à une température plus élevée que la

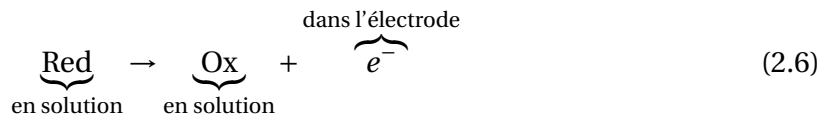
seconde, il apparaît une différence de potentiel entre les deux électrodes ΔV proportionnelle à la différence de température telle que :

$$\Delta V = -Se\Delta T \quad (2.4)$$

avec Se le coefficient Seebeck. Si les deux électrodes sont reliées à une résistance, il est alors possible de récupérer un courant électrique continu (figure 2.1a). Les électrons entrent dans la cellule en réagissant à la cathode selon l'équation :



et sortent de la cellule à l'anode selon l'équation :



On observe alors un flux d'oxydant de l'anode vers la cathode et de réducteur en sens inverse. La présence d'un couple redox est donc non seulement à l'origine de la tension thermogalvanique mais est également nécessaire au passage du courant électrique dans la cellule.

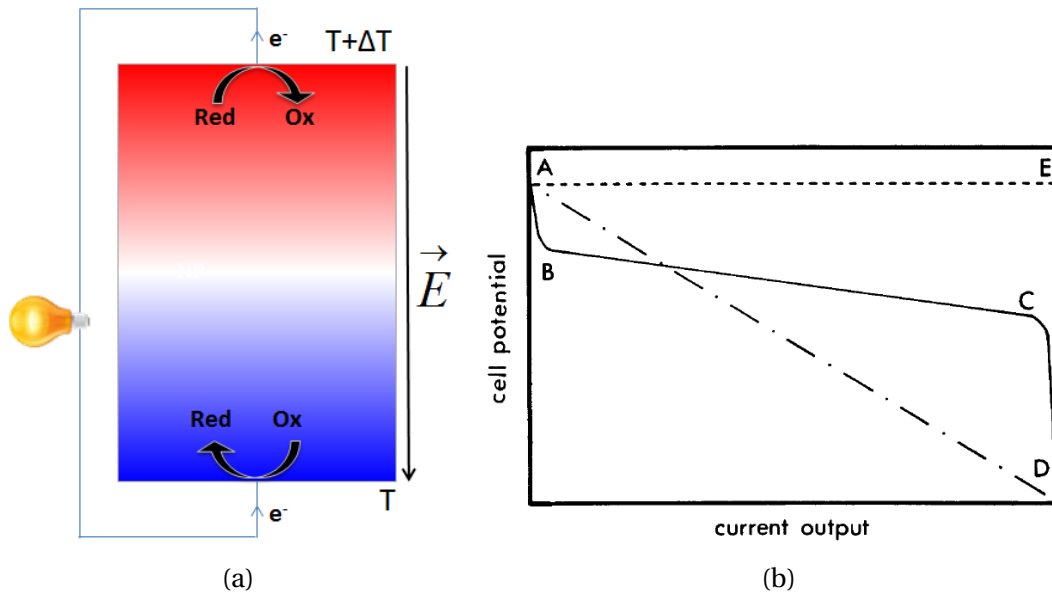


FIGURE 2.1 – (a) : principe d'une cellule thermogalvanique. (b) : courbe de référence intensité-potentiel d'une cellule thermogalvanique. Reproduit avec autorisation de [241].

2.2.2 Courbes I-U et facteur de mérite

Contrairement aux thermoélectriques solides qui peuvent généralement être assimilés à des conducteurs ohmiques, les courbes intensité-potentiel des cellules thermogalvaniques laissent apparaître trois résistances d'origines différentes : une résistance de *transfert de charges* R_{TC} , une résistance *ohmique* R_o et une résistance de *transport de matière* R_{TM} [27]. Une courbe représentative, ABCD, est présentée sur la figure 2.1b.

2.2.2.1 Résistance de transfert de charges

La résistance de transfert de charges correspond à la partie AB de la courbe. Cette résistance est liée à l'énergie d'activation nécessaire pour transférer un électron de l'électrode métallique à la solution (couple redox) ou inversement. L'équation de Butler-Volmer donne une expression analytique pour cette résistance[220] :

$$R_{TC} = \frac{k_B \cdot T}{S \cdot n_{e^-} \cdot J_0} \quad (2.7)$$

avec S la surface de l'électrode et J_0 la densité d'échange de courant. Pour des électrodes adaptées (platine, carbone vitreux ou nanotubes de carbone par exemple) et propres, cette résistance peut être minimisée. Ainsi, Mua et Quickenden ont démontré que cette résistance est de l'ordre de $0,05 \Omega$ pour une solution aqueuse de $Fe(CN)_6^{3-} / Fe(CN)_6^{4-}$ avec des électrodes de platine propres[220]. De même, pour un couple redox à base de cobalt dans un liquide ionique, Abraham et co-auteurs ont démontré que la résistance de transfert de charges était négligeable ($<1 \Omega$) pour un grand nombre de types d'électrodes[5].

2.2.2.2 Résistance ohmique

La résistance ohmique correspond à la partie BC de la courbe 2.1b. C'est la résistance classique de la solution électrochimique et elle s'exprime comme :

$$R_o = \frac{l}{\sigma \cdot S} \quad (2.8)$$

avec l la distance entre les deux électrodes et σ la conductivité totale de la solution. Tous les ions en solution contribuent donc à diminuer cette résistance. En prenant un électrolyte suffisamment concentré (par exemple un liquide ionique) et des électrodes relativement proches ($l \sim 1$ mm), cette résistance peut être minimisée. Elle est cependant non négligeable lorsque la distance entre les électrodes devient considérable (plusieurs cm) ou pour les cellules à flux dans lesquelles R_{tm} est considérablement réduite. Cette résistance est typiquement de l'ordre de quelques dizaines d'ohms pour des électrodes de 6 mm de diamètre séparées de 6 mm et une solution de nitrate d'éthylammonium (NEA).

2.2.2.3 Résistance de transport de matière

La résistance de transport de matière est la partie CD de la courbe. Elle correspond à la déplétion d'une espèce du couple redox au voisinage de l'électrode (oxydant à la cathode et réducteur à l'anode) lorsque du courant est soutiré de la cellule. A l'exception des cellules à flux ou en présence d'une forte convection ou agitation, c'est cette résistance qui domine largement. Cette résistance peut être exprimée d'après la loi de Nernst-Einstein, en ne considérant que la diffusion et en négligeant la migration et la convection, comme[27] :

$$R_{TM} = \max\left(\frac{k_B \cdot T \cdot \delta_{ox}}{S \cdot n_{e^-}^2 \cdot e^2 \cdot D_{ox} \cdot n_{ox}}, \frac{k_B \cdot T \cdot \delta_{red}}{S \cdot n_{e^-}^2 \cdot e^2 \cdot D_{red} \cdot n_{red}}\right) \quad (2.9)$$

avec δ , D et n , respectivement la taille de la couche de diffusion, le coefficient de diffusion et la concentration de l'oxydant ou du réducteur. La résistance de transport de matière est donc liée à la diffusion de l'espèce limitante du couple redox. Si le générateur thermogalvanique est utilisé suffisamment longtemps devant le temps caractéristique de diffusion de cette espèce, la couche de diffusion s'étendra à toute la cellule et $\delta = l$. Cette résistance est inversement proportionnelle à la concentration en couple redox et la solubilité de celui-ci sera donc un paramètre important à prendre en considération pour minimiser cette résistance.

2.2.2.4 Courbes I-U expérimentales

Des courbes de la forme ABCD peuvent être mesurées expérimentalement en imposant un potentiel ou un courant extérieur à la cellule[48, 144, 146]. Cependant, en général sur la gamme réelle de fonctionnement, une des résistances domine largement les deux autres et les courbes expérimentales obtenues à l'état stationnaire, c'est à dire lorsque le courant soutiré ne varie plus, sont linéaires (courbe AD sur la figure 2.1b) pour une très large gamme de systèmes différents[172, 121, 285, 320, 147, 255]. La cellule thermogalvanique peut alors être modélisée par un générateur de Thévenin dont la résistance interne réelle est donnée par la pente de la courbe I-U (voir section 1.2.2.3). On retrouve le même type de comportement que pour les générateurs thermoélectriques solides, avec des résistances internes généralement beaucoup plus importantes.

2.2.2.5 Facteur de mérite

Comme nous venons de le voir, la résistance ohmique de la solution est rarement la source principale de résistance d'une cellule thermogalvanique et il serait donc faux d'utiliser le facteur de mérite défini pour les semiconducteurs solide ZT en utilisant la conductivité électrique de la solution. Récemment, un facteur de mérite modifié ZT^* a été proposé pour les cellules thermogalvaniques par Abraham et co-auteurs[2] dans le cas où la résistance majoritaire est la résistance de transport de matière d'un des membres du couple redox :

$$ZT^* = \frac{Se^2 \cdot z^2 \cdot e^2 \cdot D \cdot n}{k_B \cdot \kappa} \quad (2.10)$$

n , z et D sont la concentration, la charge et le coefficient de diffusion de l'espèce la plus lente et κ est la conductivité thermique de la solution. Ce facteur de mérite est adapté aux cellules thermogalvaniques à base de liquide ionique et en l'absence de convection.

Dans le cas le plus général, on peut définir, pour une cellule thermogalvanique, le facteur de mérite expérimental suivant :

$$ZT_{exp} = \frac{Se^2 \cdot l \cdot T_{moy}}{R_{exp} \cdot S \cdot \kappa \cdot Nu} \quad (2.11)$$

avec R_{exp} la résistance expérimentale déduite des courbes intensité-potentiel, T_{moy} la température moyenne et Nu le nombre de Nusselt.

2.2.3 Optimisation des cellules thermogalvaniques

Afin d'accroître le rendement des cellules thermogalvaniques, la plupart des travaux récents se sont concentrés sur trois aspects : la solution (solvant et couple redox), les électrodes et les phénomènes convectifs.

2.2.3.1 Solution

Les cellules thermogalvaniques à température ambiante se sont principalement concentrées sur deux types de solutions : les solutions aqueuses, bien connues et pour lesquelles un certain nombre de données physiques sont disponibles mais qui ne peuvent fonctionner qu'entre 0 et 100 °C à pression atmosphérique, et, plus récemment, les liquides ioniques. Ces derniers présentent de nombreux avantages techniques introduits au chapitre 1 : faible pression de vapeur saturante, large fenêtre de température et large fenêtre électrochimique. Il convient d'ajouter à ceux-ci leur très faible résistance ohmique,

les liquides ioniques étant constitués uniquement d'ions, leur conductivité est très importante pour des liquides.

Eau Les couples redox aqueux présentant les plus forts coefficients Seebeck sont, actuellement, les couples $\text{Pu}^{4+}/\text{Pu}^{3+}$ et $\text{Np}^{4+}/\text{Np}^{3+}$ pour lesquels $Se \approx 2,25 \text{ mV/K}$ [242]. Ces couples, radioactifs, ne sont pas envisageables pour des cellules thermogalvaniques commerciales. Le couple de référence pour ces cellules est le couple $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. Il présente un coefficient Seebeck relativement élevé $\approx 1,4 \text{ mV/K}$, il est réversible et présente un fort courant d'échange permettant d'avoir une résistance de transfert de charges négligeable. Ce couple redox a également une solubilité importante, 0,4 M pour chacune des deux espèces ce qui permet une résistance de transport de matière relativement faible. Ce couple redox est utilisé dans les cellules présentant les plus fortes puissances surfaciques actuellement. Ainsi en 1991, une puissance de $3,2 \text{ W/m}^2$ fut obtenue dans une cellule avec des électrodes de platine et 0,36 M de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ [146]. En 2016, une cellule avec des électrodes composées d'un gel de nanotubes de carbone et 0,4 M de ferro/ferricyanure a atteint une puissance de $6,6 \text{ W/m}^2$ (3,95 % de l'efficacité de Carnot)[147]. Enfin, le record actuel de 12 W/m^2 a été obtenu en remplaçant $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ par $(\text{NH}_4)_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ [326]. Ce dernier est, en effet, soluble à hauteur de 0,9 M, ce qui a permis de diminuer de 54 % la résistance de la cellule et d'augmenter d'autant le courant. La cellule utilisée contient un séparateur thermique et les électrodes sont en carbone.

Liquides ioniques Depuis une dizaine d'années, un intérêt croissant s'est porté sur les cellules thermogalvaniques à base de liquides ioniques du fait de leur nombreux avantages présentés au chapitre 1. Le premier couple redox étudié dans les liquides ioniques est le couple cobalt(II/III) tris(bipyridyl). Ce couple présente le meilleur coefficient Seebeck publié dans ce type de solvants : $2,2 \text{ mV/K}$ [4] et a été étudié dans plusieurs liquides ioniques[155]. Les puissances récupérables sont pour le moment encore inférieures à celles obtenues dans l'eau, moins de 1 W/m^2 [175], mais pourraient augmenter dans les prochaines années, ces systèmes étant encore très mal compris.

Le second couple redox fortement étudié dans les liquides ioniques est le couple I^-/I_3^- . Ce couple a été étudié dans plus d'une dizaine de liquides ioniques, expérimentalement [3, 285] et numériquement[274]. Le coefficient Seebeck maximal observé est de $0,85 \text{ mV/K}$ et les puissances sont encore relativement faibles : de l'ordre de la centaine de mW/m^2 . Ce couple a cependant été utilisé par Uhl et co-auteurs pour fabriquer les premiers modules thermoélectriques à base de liquides p et n et ainsi démontrer la faisabilité de modules contenant plusieurs dizaines voire centaines d'éléments avec des liquides thermogalvaniques[287, 286].

2.2.3.2 Électrodes

Les électrodes en platine couramment utilisées en électrochimie ne sont pas envisageables, du fait de leur prix, pour un usage commercial. Plusieurs travaux récents se sont donc intéressés à la conception de cellules thermogalvaniques sans platine. Ainsi, il a été démontré que le remplacement d'électrodes en platine par des électrodes en carbone vitreux pouvait accroître le courant électrochimique du couple redox[50]. L'utilisation de nanotubes de carbone dans des cellules thermogalvaniques aqueuses peut également permettre d'accroître le rendement de celles-ci en augmentant la surface spécifique de l'électrode et la cinétique d'échange des électrons avec la solution[136, 246, 251, 320, 147].

Enfin, une puissance de 11 W/m^2 a été obtenue récemment avec des électrodes en charbon actif[326].

Les électrodes métalliques participant à la réaction ont également été étudiées, notamment par Gunawan et co-auteurs avec le couple Cu^{2+}/Cu . Ce couple redox présente l'avantage d'échanger deux électrons par ion et de n'avoir qu'une seule espèce diffusant en solution, le cuivre constituant les électrodes étant à l'état solide. Le coefficient Seebeck pour CuSO_4/Cu est d'environ $0,8 \text{ mV/K}$, inférieur à celui du couple ferro/ferricyanure[121]. Ces cellules ont encore des rendements relativement faibles, de l'ordre de $0,01 \%$ du rendement de Carnot pour des puissances de l'ordre de 30 mW/m^2 . La faisabilité de ce type de cellules pour la récupération de la chaleur perdue dans les pots d'échappement a également été démontrée[119].

2.2.3.3 Optimisation de la résistance de transport de matière

Une particularité importante des liquides thermoélectriques provient de la très forte variation de la résistance de transport de matière avec la composition de la solution et les grandeurs thermodynamiques du système. Le courant extractible de la cellule est généralement la grandeur limitant la puissance[286, 173] et des couples redox présentant des coefficients Seebeck faibles mais une résistance de transport de matière faible seront à privilégier devant des couples redox de fort coefficient Seebeck mais de faible courant.

Concentration La conductivité liée au transport de matière croît linéairement avec la concentration en couple redox. On aura donc tout intérêt à privilégier les couples redox les plus solubles en solution.

Convection L'effet bénéfique de la convection naturelle sur le rendement d'une cellule thermogalvanique est bien connu[146, 251, 120]. En effet, l'accroissement du courant est 5 fois plus important que l'accroissement du flux de chaleur entre les deux extrémités de la cellule. La configuration d'électrode chaude sous l'électrode froide est donc à privilégier et la distance entre les électrodes doit être finement ajustée pour maximiser la convection tout en limitant la résistance ohmique.

Température moyenne Enfin, la viscosité des solvants utilisés peut varier considérablement avec la température, en particulier pour les liquides ioniques. Pour ces solvants, à différence de température constante, il est souvent préférable d'avoir une température moyenne importante afin d'accroître la diffusion du couple redox dans la cellule. Il a même été démontré[173] que dans certains cas, à température chaude fixée, diminuer ΔT en prenant une température froide plus élevée augmentait la puissance maximale. Enfin, la plus forte puissance obtenue actuellement l'a été grâce à l'utilisation d'un séparateur thermique permettant d'obtenir un profil de température non linéaire : la majorité de la cellule étant à température élevée où les coefficients de diffusion sont plus importants.

2.3 Colloïdes

L'équation 2.2 est une approximation et en réalité, le coefficient Seebeck initial d'une cellule thermogalvanique, qui sera défini rigoureusement au chapitre 3, dépend non seulement du couple redox à proximité de l'électrode mais aussi de tous les ions en solution

qui vont diffuser sous l'effet du gradient de température, il s'agit de l'effet Ludwig-Soret. Nous verrons dans un premier temps que la partie thermodiffusive de l'effet Seebeck, d'une part, et l'effet Ludwig-Soret, d'autre part, tirent leur origine de la même grandeur physique avant de nous intéresser plus particulièrement aux ferrofluides, solutions prometteuses pour la thermoélectricité à cause de leurs propriétés de thermodiffusion.

2.3.1 Effet Ludwig-Soret

Cet effet a été mis en évidence par Carl Ludwig et Charles Soret au XIX^{ème} siècle. Sous l'application d'un gradient de température, les espèces d'une solution vont diffuser vers l'un ou l'autre des côtés. Le coefficient Soret d'une espèce S_T est défini à l'équilibre de Soret (*i.e.*, lorsque le flux de particules est nul en tout point de la solution) comme :

$$\frac{\vec{\nabla} n}{n} = S_T \vec{\nabla} T \quad (2.12)$$

avec n la concentration. Il faut alors distinguer entre l'état initial, juste après que la différence de température a été appliquée mais que la concentration des espèces en solution est encore homogène, et l'équilibre de Soret, lorsque la thermodiffusion de toutes les espèces est complète. Ce dernier état est caractérisé par l'annulation de tous les flux de matière. Le coefficient Ludwig-Soret est mesuré une fois ce pseudo-équilibre atteint.

Au début du XX^{ème} siècle, Eastman s'intéressa théoriquement à l'effet Ludwig-Soret en utilisant, à l'instar de Kelvin pour la thermoélectricité, un raisonnement à l'équilibre. Il introduisit notamment une entropie caractéristique des interactions entre la particule et le reste de la solution, \hat{S} , qui porte désormais son nom : on parlera de *l'entropie de transfert d'Eastman*[81, 83, 82]. Un raisonnement plus rigoureux a partir de la thermodynamique hors équilibre a été établi par De Groot quelques décennies plus tard[69] et appliqué de façon plus détaillée par Agar aux cellules thermogalvaniques[6]. Le coefficient Soret d'une espèce est proportionnel à son entropie d'Eastman selon la relation (voir chapitre 3) :

$$S_T = \frac{\hat{S}_i}{k_B T} - \frac{z_i e}{k_B T} \cdot Se_{\text{int}}^{\text{Eq}} \quad (2.13)$$

avec z_i la charge électrique de l'espèce considérée et $Se_{\text{int}}^{\text{Eq}}$ le coefficient Seebeck interne dans le volume de la solution à l'équilibre de Soret. Un grand nombre de ces entropies d'Eastman a été mesuré dans les années 1960 par Snowdon, Turner et Agar[272, 8, 6, 7] pour des solutions aqueuses (tableau 2.1). Cette entropie est d'autant plus importante que les particules considérées sont grosses ; elle est proportionnelle à la surface des particules[78] ; et qu'elles ont de nombreux degrés de liberté. Ainsi elle est deux fois plus importante pour le gros cation n-Bu₄N⁺ (723 μeV/K) que pour Me₄N⁺ (348 μeV/K), plus petit. De grands coefficients Soret ont ainsi été démontrés pour des molécules de grandes tailles, comme des molécules d'ADN[79], ou des billes de polystyrène (plusieurs dizaines de K⁻¹ pour des billes de 200 nm de diamètre[78]). Piazza et co-auteurs se sont particulièrement intéressés à ces thermodiffusions géantes tant du point de vue théorique que pratique[299, 43, 235, 300]. Les ferrofluides, qui sont des solutions colloïdales de nanoparticules magnétiques présentent également de forts effets Soret de l'ordre du K⁻¹. Ces effets ont notamment été mis en évidence par les travaux de Perzynski et co-auteurs[22, 93, 94] et d'Odenbach et co-auteurs[39, 301, 277, 278, 279]. Ces mesures ont déterminé des entropies d'Eastman géantes, de l'ordre de la centaine de meV/K, près de trois ordres de grandeur plus importantes que celles des ions aqueux classiques.

TABLEAU 2.1 – Entropies de transfert d’Eastman à 298 K en solution aqueuse[272, 6, 44].

Ion	\hat{S} ($\mu\text{eV/K}$)	Ion	\hat{S} ($\mu\text{eV/K}$)	Ion	\hat{S} ($\mu\text{eV/K}$)
H ⁺	463	Ti ⁺	151	NO ₃ ⁻	-22
Li ⁺	18	Mg ²⁺	314	ClO ₄ ⁻	-11
Na ⁺	120	Ca ²⁺	341	IO ₄ ⁻	70
K ⁺	90	Sr ²⁺	386	CH ₃ COO ⁻	197
Rb ⁺	136	Ba ²⁺	431	CH ₃ CH ₂ COO ⁻	258
Cs ⁺	139	Ni ²⁺	323	CH ₃ (CH ₂) ₂ COO ⁻	300
NH ₄ ⁺	60	OH ⁻	598	CH ₂ ClCOO ⁻	207
Me ₄ N ⁺	348	F ⁻	137	CCl ₃ COO ⁻	305
Et ₄ N ⁺	497	Cl ⁻	18	C(Me) ₃ COO ⁻	362
n-Pr ₄ N ⁺	639	Br ⁻	21	Fe(CN) ₆ ³⁻	611
n-Bu ₄ N ⁺	723	I ⁻	-54	Fe(CN) ₆ ⁴⁻	845
Ag ⁺	222				

De plus, il a été montré théoriquement (voir chapitre 3) que, pour une cellule thermogalvanique, le coefficient Seebeck initial aux électrodes dépend également de l’entropie de transfert d’Eastman des ions en solution. Il s’exprime comme :

$$Se^{ini} = \frac{1}{e} \left(-\Delta s_{rc} + \sum_i \frac{t_i \hat{S}_i}{z_i} \right) \quad (2.14)$$

avec t_i le coefficient de Hittorf correspondant à la fraction de la conductivité totale de la solution portée par l’espèce i . Les coefficients Soret et Seebeck sont donc intrinsèquement liés à la même grandeur physique : \hat{S} . Pour des ions classiques, le second terme de cette équation est plusieurs ordres de grandeur plus faible que le premier terme et est généralement négligé[4, 119]. Cependant, dans les solutions présentant des effets Soret importants, il est attendu que ce terme devienne du même ordre de grandeur, ou plus grand, que l’entropie de réaction du couple redox. La première vérification expérimentale de cette prédiction théorique a été publiée en 2015 par Huang et co-auteurs [137] pour une solution thermogalvanique contenant un ferrofluide à base de diméthylsulfoxyde (DMSO). Malheureusement, pour cette solution, \hat{S}/z_i des nanoparticules et Δs_{rc} étaient de signes opposés entraînant une diminution de $|Se|$.

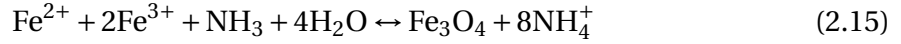
De plus, il a également été montré que l’application d’un champ magnétique pouvait influencer considérablement les propriétés de diffusion de ferrofluides et notamment leur coefficient Soret[302, 304, 303]. Ce degré de liberté magnétique supplémentaire pourrait également être mis à profit pour accroître le coefficient Seebeck de cellules thermogalvaniques et pour affiner la compréhension des interactions fondamentales à l’œuvre dans ce type de fluides. Les ferrofluides semblent donc être de bons candidats, tant d’un point de vue fondamental que pour d’éventuelles applications, pour étudier les propriétés thermoélectriques de fluides complexes. C’est pourquoi, dans le cadre de ce travail de recherche, nous nous sommes intéressés à l’impact de plusieurs types de ferrofluides sur les propriétés thermoélectriques de cellules thermogalvaniques (voir chapitres 6 et 7).

2.3.2 Synthèse et propriétés des ferrofluides

2.3.2.1 Synthèse

Les nanoparticules magnétiques utilisées dans les ferrofluides sont généralement composées d’oxydes de fer ou de cobalt. Dans le cadre des travaux présentés dans ce ma-

nuscrit, seuls des ferrofluides à base d'oxydes de fer ont été utilisés et plus particulièrement de maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). La plupart des synthèses sont réalisées selon deux types de méthodes[308]. La première méthode broie des microparticules d'oxyde en présence d'un surfactant et permet d'obtenir de grandes quantités de ferrofluides mais dont les propriétés (notamment la taille et la polydispersité) sont difficilement contrôlées. La seconde méthode a été développée par Massart[204] dans les années 1980. Il s'agit de faire coprécipiter des ions aqueux Fe^{2+} et Fe^{3+} par une solution d'ammoniaque. L'équation bilan de cette réaction est[114] :



On obtient alors une solution colloïdale de nanoparticules de magnétite (Fe_3O_4) de diamètre d'environ 10 nm. Cette solution n'est pas stable dans le temps car la magnétite s'oxyde peu à peu en maghémite en présence de dioxygène. Pour la stabiliser, la solution est oxydée complètement par ajout à chaud de nitrate de fer (III). La solution de nanoparticules de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ est ensuite lavée à l'acide nitrique, à l'acétone et à l'éther puis redispersée dans l'eau[114]. Le ferrofluide acide ainsi obtenu présente une très bonne stabilité dans le temps : plusieurs dizaines d'années.

2.3.2.2 Stabilité

Une nanoparticule isolée ainsi synthétisée est notamment soumise à deux forces. D'une part, la force gravitationnelle a tendance à la faire sédimenter, sa masse volumique étant bien plus importante que celle de l'eau, d'autre part, le mouvement brownien créé par l'agitation thermique qui tend à disperser la particule dans la solution. Pour que la solution colloïdale soit stable, il faut que l'énergie thermique, égale à $k_B \cdot T$, soit du même ordre de grandeur ou plus importante que l'énergie potentielle liée à la différence de densité entre le solvant et les particules $\Delta\rho$. Cette énergie s'écrit : $\Delta\rho \cdot V \cdot H \cdot g$, avec V le volume d'une particule, H la hauteur de la solution et g l'accélération de la pesanteur. Il existe donc une taille maximale¹ de nanoparticules pour laquelle le volume V sera trop important et la solution va précipiter. Afin de conserver la stabilité colloïdale du ferrofluide, il faut donc empêcher les nanoparticules de s'agglomérer au risque d'atteindre la taille critique. Il est donc nécessaire que des forces répulsives (stériques ou ioniques) compensent les forces attractives entre particules (magnétiques et de Van der Waals). Les forces répulsives ioniques et attractives de Van der Waals peuvent être décrites dans le cadre de la théorie DLVO introduite par Derjaguin et Landau[72] et Verwey et Overbeek[298].

DLVO Dans le cadre de la théorie DLVO, l'énergie d'interaction entre deux particules renormalisée par l'énergie thermique prend la forme d'un potentiel de Yukawa et s'écrit :

$$\frac{W_{\text{DLVO}}}{k_B \cdot T} = z^2 \cdot \lambda_B \left(\frac{e^{a/\lambda_D}}{1 + a/\lambda_D} \right)^2 \frac{e^{-r/\lambda_D}}{r} \quad (2.16)$$

avec z la charge effective statique de chacune des particules (voir section 2.3.3) et $\lambda_B = e^2 / (4\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B T)$ la longueur de Bjerrum égale à la distance pour laquelle l'énergie électrostatique entre deux charges élémentaires est égale à l'énergie thermique. λ_D est la longueur de Debye qui est la distance caractéristique d'écrantage des effets électrostatiques dans la solution. Elle s'écrit :

$$\lambda_D = \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda_B \sum_i n_i z_i^2}} \quad (2.17)$$

1. Cette taille est de l'ordre de 20 nm à température ambiante pour des particules d'oxyde de fer.

avec la somme portant sur tous les ions en solution, n étant la concentration.

Si la longueur de Debye est suffisamment grande et la charge de chacune des particules suffisamment élevée, le potentiel d'interaction entre nanoparticules va présenter un maximum d'énergie potentielle de l'ordre de plusieurs $k_B T$, appelé barrière de potentiel pour une distance typique de l'ordre de la longueur de Debye (figure 2.2). La solution sera alors stable car les particules n'ont pas assez d'énergie pour franchir cette barrière. A l'inverse, pour des charges surfaciques trop faibles ou des électrolytes trop concentrés, la barrière de potentiel est insuffisante ou inexistante et les particules s'agrègent. Il existe donc deux modes de stabilisation d'une solution colloïdale : soit les particules sont suffisamment chargées pour que la barrière de potentiel les empêche de s'agréger, on parlera alors de *stabilisation ionique*, soit les particules sont recouvertes d'un surfactant de type polymère qui empêche stériquement que deux nanoparticules s'approchent à moins d'une certaine distance, on parlera alors de *stabilisation stérique*.

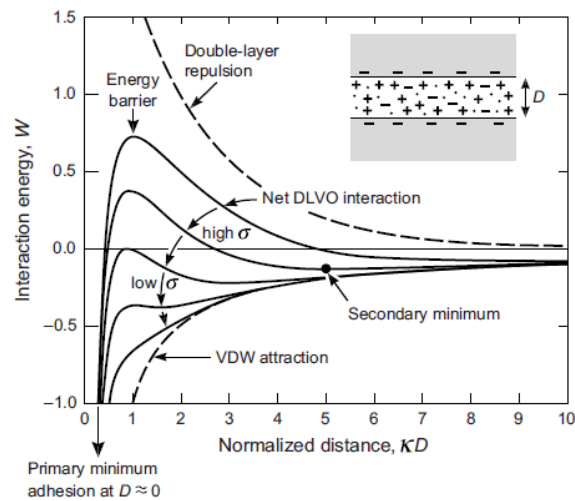


FIGURE 2.2 – Énergie d'interaction normalisée $W/k_B T$ en fonction de la distance normalisée r/λ_D entre deux plaques uniformément chargées dans le cadre de la théorie DLVO. Les nanoparticules colloïdales peuvent être décrites dans le cadre de cette théorie pour les solvants usuels. Lorsque la charge surfacique des plaques décroît, la répulsion électrostatique entre les plaques diminue ainsi que la barrière de potentiel. Reproduit de [152, 199].

Liquides ioniques La théorie DLVO est très utilisée et bien vérifiée pour l'étude de colloïdes dans les solutions électrolytiques faiblement ou moyennement concentrées. Dans les liquides ioniques, composés uniquement d'espèces ioniques, la longueur de Debye devient très faible, de l'ordre du dixième d'angström, inférieure à la taille des ions et le modèle DLVO n'est alors plus valable. Il a ainsi été démontré que certains colloïdes, pourtant stables expérimentalement, sont prédits comme instables par ce modèle, l'écrantage des forces électrostatiques étant trop important [292, 282, 129]. De nouvelles interactions répulsives, par exemple stériques liées aux multiples couches électriques créées à la surface des particules, pourraient expliquer la stabilité de ces solutions.

Particules magnétiques Il convient de noter également que les interactions dipolaires magnétiques entre nanoparticules d'un ferrofluide ne sont pas considérées par le modèle DLVO. Nous verrons au chapitre 3 qu'il est possible de prendre partiellement celles-ci en compte dans le cadre d'un modèle plus simple de sphères dures. Des modèles de sphères collantes ont également été développés ces dernières années [49].

Ionique Une fois synthétisées, les nanoparticules de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sont en milieu acide et positivement chargées par la présence de groupements $-\text{OH}_2^+$ à leur surface[192] ce qui assure la stabilisation de la solution. Il est alors possible de fonctionnaliser les particules en leur adsorbant des ligands chargés. Du fait de la conservation de la neutralité électrique, ces ligands sont forcément introduits sous forme de sels. L'espèce ionique adsorbée sur la surface des particules est alors appelée co-ion tandis que l'espèce de charge opposée présente en solution sera appelée contre-ion. Des co-ions fréquemment utilisés sont les ions citrate qui permettent d'obtenir des ferrofluides stables dans l'eau[76, 190], des liquides ioniques[202, 200, 201] ou encore du glycerol[117].

Stérique La stabilisation stérique des particules peut être effectuée par l'adsorption de différents polymères neutres à la surface des nanoparticules. On citera notamment le polyéthylène glycol (PEG), le dextran (PVA), l'alcool polyvinylique (PVA) ou le polyvinylpyrrolidone (PVP)[114]. Pour ce mode de stabilisation, la coquille de polymère entourant les nanoparticules empêche deux nanoparticules de s'approcher sous une distance critique pour laquelle l'énergie d'interaction serait négative et plus élevée que $k_B T$. Les particules disposent alors d'assez d'énergie thermique pour se séparer et la solution est stable.

Double stabilisation Enfin, les travaux de Clément Guibert ont montré qu'il est possible d'utiliser des polymères chargés comme le polyacide acrylique (PAA) ou le polyacide acrylique-co-maléique (PAAMA)[115, 116, 114], à la fois dans l'eau et dans des liquides ioniques. Ces polymères présentent de nombreux groupes COO^- qui, dans les bonnes conditions de pH, sont négativement chargés. Dans ce cas, la stabilisation est double, à la fois ionique et stérique.

Dans le cadre de ce manuscrit, les ferrofluides étudiés seront tous ioniquement ou doublement stabilisés, la charge électrique étant nécessaire à l'apparition d'un effet thermoélectrique d'après l'équation 2.14.

2.3.2.3 Polydispersité

Les particules synthétisées par la méthode de Massart présentent une taille moyenne de l'ordre de la dizaine de nanomètres et sont polydisperses. En général, il est possible d'exprimer la statistique des diamètres selon une loi log-normale, c'est-à-dire que le logarithme népérien du diamètre d suit une loi normale :

$$f(d, d_0, \sigma) = \frac{1}{d \cdot \sigma \sqrt{2 \cdot \pi}} \exp\left(-\frac{\ln\left(\frac{d}{d_0}\right)^2}{2 \cdot \sigma^2}\right) \quad (2.18)$$

avec d_0 tel que $\ln(d_0)$ soit la moyenne de $\ln(d)$ et σ l'écart type de la loi log-normale, également appelé polydispersité. Cette distribution peut être obtenue par mesure directe en utilisant un microscope électronique à transmission ou à partir de la courbe d'aimantation de l'échantillon. Juste après la synthèse, la polydispersité est de l'ordre de 0,4. Elle peut être réduite par une méthode de tri en taille des nanoparticules. Cette méthode se base sur la différence de dépendance des interactions attractives et répulsives sur la taille des particules. Ainsi les interactions répulsives sont d'origine électrostatique et proportionnelles à la surface des particules, c'est à dire à d^2 . Au contraire, une partie des interactions attractives est d'origine magnétique, c'est à dire proportionnelle au moment magnétique des particules et donc au volume de celles-ci, soit d^3 . On peut ainsi, en jouant sur la force ionique et la longueur de Debye de la solution, faire flocculer sélectivement les

particules les plus grosses par décantation aidée. Le surnageant contient alors les particules les plus petites tandis que la redispersion des particules floculées donnera un ferrofluide contenant les nanoparticules les plus grosses[176]. Ce procédé peut ensuite être itéré pour obtenir des échantillons quasi-monodisperses de tailles comprises entre 6 et 21 nm.

2.3.3 Charge d'une particule colloïdale

Si la charge d'une particule ponctuelle, comme un ion, est bien connue et définie, la notion de charge est plus complexe pour une particule de taille nanométrique ou micrométrique, comme celles présentes dans un ferrofluide. Pour ces particules colloïdales, plusieurs charges peuvent être définies, comme la charge structurale, la charge effective statique ou la charge effective dynamique (figure 2.3).

2.3.3.1 Charge structurale z_{stru}

La charge structurale correspond à la charge surfacique du colloïde. Elle est générée par l'adsorption de co-ions et est typiquement de quelques charges élémentaires par nm^2 pour des nanoparticules magnétiques[192, 202, 115]. Ainsi pour une particule de 5 nm de diamètre, z_{stru} est d'environ 75 e . Elle est d'environ 300 e et 700 e pour des particules de 10 et 15 nm, respectivement.

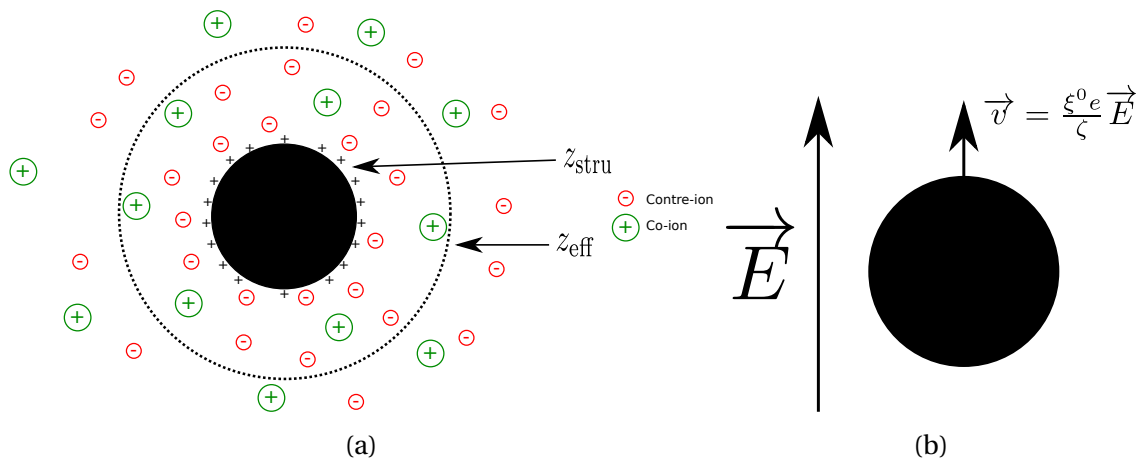


FIGURE 2.3 – Schémas des différentes charges d'un colloïde. (a) charge structurale et charge effective statique. (b) charge effective dynamique.

2.3.3.2 Charge effective

La neutralité électrique de la solution colloïdale impose, en plus des co-ions de même charge que la particule, que la solution contienne des contre-ions de charge opposée. La très grande charge structurale des particules va tendre à attirer ces contre-ions à proximité de cette dernière. Un certain nombre de ces ions va se condenser et se déplacer solidairement avec la particule, diminuant de fait la charge de la particule telle que vue par le reste de la solution. La charge de la particule colloïdale et de sa coquille d'ions condensés est appelée charge effective. Une approche théorique de cette charge effective a notamment été décrite par Belloni[32, 31] : il s'agit de calculer l'énergie d'interaction électrostatique d'un contre-ion situé à une distance r de la particule. Si cette énergie est grande devant l'énergie thermique $k_B T$, l'ion est considéré comme condensé sur la particule. A l'inverse,

si cette énergie est de l'ordre de grandeur de l'énergie thermique ou inférieure, l'ion est considéré comme libre.

La détermination expérimentale de la charge effective fait encore débat dans la communauté scientifique, les résultats expérimentaux obtenus par différentes méthodes pour une même solution sont rarement compatibles. On parlera donc plutôt *d'une* charge effective que de *la* charge effective. Les techniques expérimentales de mesure de charges effectives sont variées. Cette dernière peut être obtenue à partir de mesures de pression osmotique, à partir de mesures de la structure de la solution et notamment via le calcul du second coefficient du viriel (voir section 3.3.1.1) à partir de diffusions de rayons X ou de neutrons, ou encore à partir de mesures dynamiques de conductivité et d'électrophorèse. On peut notamment différencier la charge effective statique z_{eff} , de la charge effective dynamique ξ^0 .

Charge effective statique z_{eff} La charge effective statique est la charge effective telle que calculée à partir des fonctions de distribution radiale des ions de la solution autour d'une particule. Ces fonctions de distribution radiale peuvent être obtenues analytiquement dans le cadre de modèles comme celui de Poisson-Boltzmann ou DLVO[31] ou encore numériquement à partir de simulations, par exemple par la méthode de Monte-Carlo[188]. Expérimentalement, les charges effectives statiques peuvent être obtenues par des mesures de pression osmotique [230, 236] ou des mesures de diffusion de rayons X ou de neutrons.

Charge effective dynamique ξ^0 La charge effective dynamique est la charge portée par la particule lorsque celle-ci est en mouvement. Elle est obtenue par des mesures de charge dynamiques. Les deux méthodes les plus utilisées sont l'électrophorèse[93, 94] et la conductimétrie[188, 255].

Électrophorèse Pour l'électrophorèse, un champ électrique \vec{E} est appliqué à la solution. Les particules sont alors soumises à une force électrique donnée par :

$$\vec{F}_{elec} = \xi^0 \cdot e \cdot \vec{E} \quad (2.19)$$

Cette force entraîne le déplacement des particules et, à l'état stationnaire, le coefficient de proportionnalité entre la vitesse des particules et le champ électrique appliqué définit la mobilité électrophorétique :

$$\vec{v} = \mu_{elec} \vec{E} \quad (2.20)$$

De plus, à l'état stationnaire la force électrique est compensée par une force de frottement visqueuse et en notant ζ le coefficient de frottement des particules, cette force s'exprime comme :

$$\vec{F}_{visqueuse} = -\zeta \vec{v} = -\vec{F}_{elec} \quad (2.21)$$

La valeur de la charge effective dynamique peut donc être obtenue à partir de la mobilité électrophorétique :

$$\xi^0 = \frac{\zeta \mu_{elec}}{e} \quad (2.22)$$

Conductivité Lors de ces mesures, la conductivité de la solution colloïdale est mesurée pour différentes concentrations en particules. La conductivité molaire des particules,

λ , est alors donnée par la pente de la droite de conductivité. D'après la loi de Nernst-Einstein, cette conductivité s'exprime comme :

$$\lambda = \frac{D(\xi^0)^2 e^2}{k_B T} \quad (2.23)$$

avec D le coefficient de diffusion des particules qui peut être obtenu expérimentalement, par exemple par diffusion dynamique de lumière (DLS) ou par mesure de coefficient Ludwig-Soret.

Les charges effectives statique z_{eff} et dynamique ξ^0 peuvent avoir des valeurs considérablement différentes comme cela a été montré par Lucas et coauteurs[188]. Pour un ferrofluide composé de particules de maghémite de 12 nm de diamètre et de charge structurale d'environ 400 e , la charge effective statique est obtenue à l'équilibre par simulation de Monte-Carlo, $z_{eff} \approx 50 e$. La charge effective dynamique mesurée par conductivité à basse fréquence (entre 1 et 10 kHz) est, elle, près d'un ordre de grandeur plus élevée, $\xi^0 \approx 300 e$.

Dans le cadre des travaux présentés dans ce manuscrit, nous nous intéressons au coefficient Seebeck dont la contribution thermodiffusive est proportionnelle au nombre de Hittorf (équation 2.14) et donc à la conductivité des nanoparticules. En conséquence, nous retiendrons la charge effective dynamique obtenue expérimentalement par conductivité.

Chapitre 3

Thermoélectricité et thermodiffusion dans les fluides complexes

Sommaire

3.1 Introduction	47
3.2 Flux	47
3.2.1 Flux d'énergie	48
3.2.2 Flux de chaleur	49
3.2.3 Flux de particules	49
3.3 Potentiel chimique	50
3.3.1 Composante chimique μ	50
3.3.1.1 Équations d'état	51
Gaz parfait	51
Équation du viriel	51
Gaz de sphères dures	51
3.3.1.2 Énergie libre chimique	52
Cas du gaz parfait	52
Cas du gaz de sphères dures	52
Compressibilité osmotique isotherme	53
3.3.1.3 Expression de μ	53
3.3.2 Composante électrique μ^e	53
3.3.2.1 Cas des colloïdes	54
3.3.3 Composante magnétique μ^H	54
3.3.3.1 Aimantation sous l'effet d'un champ extérieur - Modèle de Langevin	54
3.3.3.2 Interactions magnétiques entre particules : champ moyen	55
Composante magnétique de l'énergie U^H	56
Entropie S^H	56
Expression finale de f^H	57
3.3.3.3 Expression de μ^H	57
Calcul de $\frac{\partial \xi_e}{\partial \phi}$	57
Expression finale	57
3.3.4 Potentiel chimique total	58

3.4 Flux de particules	58
3.4.1 Gradient de potentiel chimique	59
3.4.1.1 Dérivée de $\tilde{\mu}_i$ par rapport à la concentration	59
3.4.1.2 Dérivée de $\tilde{\mu}_i$ par rapport à la température	59
3.4.1.3 Dérivée de $\tilde{\mu}_i$ par rapport au champ magnétique	60
3.4.1.4 Terme électrique	61
3.4.1.5 Expression du gradient de potentiel chimique	61
Coefficient de diffusion	61
Entropie de transfert d'Eastman	61
Compressibilité osmotique isotherme	62
3.4.2 Divergence du champ magnétique	62
3.4.2.1 Dérivée de l'aimantation par rapport à la fraction volumique	63
3.4.2.2 Dérivée de l'aimantation par rapport à la température	63
3.4.2.3 Dérivée de l'aimantation par rapport au champ magnétique	63
3.4.2.4 Expression finale de la divergence du champ magnétique	64
3.4.3 Expression finale du flux	64
3.4.3.1 Flux sous gradient de température perpendiculaire au champ magnétique	65
3.4.3.2 Flux sous gradient de température parallèle au champ ma- gnétique	65
3.4.3.3 Expression générale du flux	66
3.4.3.4 Résumé	66
Flux d'une espèce ionique ponctuelle diamagnétique	67
Flux des particules colloïdales magnétiques chargées	67
3.5 Coefficients Seebeck	67
3.5.1 Coefficient Seebeck interne	68
3.5.1.1 État initial	68
3.5.1.2 État stationnaire : équilibre de Soret	69
3.5.2 Coefficient Ludwig-Soret	70
3.5.3 Coefficient Seebeck thermogalvanique	71
3.5.3.1 État initial	72
Entropie de la réaction redox	73
Terme thermodiffusif	73
3.5.3.2 État stationnaire	73
3.5.3.3 Différence entre coefficients Seebeck stationnaire et initial	74

3.1 Introduction

Dans les matériaux solides, comme nous l'avons vu au chapitre 1, les différentes propriétés thermoélectriques peuvent être calculées à partir de la thermodynamique hors-équilibre. Dans ce cadre, les différents flux sont exprimés et s'influencent mutuellement par les coefficients d'Onsager L_{ij} . Dans ce chapitre, nous allons étendre ce raisonnement aux matériaux liquides. Si dans les solides il n'existe généralement qu'une seule espèce mobile (électrons ou trous), il en existe au moins deux¹, et parfois beaucoup plus, dans un liquide contenant au moins une espèce chargée. Cette multiplicité des espèces susceptibles de thermodiffuser et qui, de plus, interagissent entre elles, complique considérablement l'analyse et des hypothèses simplificatrices seront d'ailleurs effectuées. L'objectif de ce chapitre est donc de relier les phénomènes physiques macroscopiques connus depuis longtemps dans les liquides que sont les effet Soret et Seebeck, aux grandeurs physiques (charges, coefficients de diffusion, ...) caractéristiques des espèces en solution. Nous nous intéresserons plus particulièrement à trois types d'espèces composant les liquides ioniques et les ferrofluides qui seront étudiés expérimentalement aux chapitres 5, 6 et 7 : des espèces neutres, susceptibles par exemple de participer à une réaction d'oxydoréduction, des espèces ioniques, supposées ponctuelles, et des nanoparticules colloïdales chargées et éventuellement magnétiques.

3.2 Flux

On considère un système tridimensionnel, constitué de p espèces de particules mobiles différentes. Ce système est supposé faiblement hors équilibre, c'est-à-dire que les grandeurs thermodynamiques (T, P, V, N_i, \dots) varient lentement par rapport à la taille du système et que l'on peut donc définir un équilibre local mésoscopique en tout point \vec{r} du système. La valeur locale des variables intensives au point \vec{r} est alors définie : $T(\vec{r}), P(\vec{r}), \dots$. Pour ce système, on s'intéresse :

- Au flux d'énergie $\vec{J}_U(\vec{r})$ correspondant à la quantité d'énergie traversant une unité de surface par unité de temps, en $\text{J}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$
- Aux flux de particules $\vec{J}_{N_i}(\vec{r}), i \in \llbracket 1; p \rrbracket$, correspondant au nombre de particules i traversant une unité de surface par unité de temps, en $\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$

Dans le cadre de la théorie d'Onsager[228, 229], en première approximation, les flux d'énergie ou de particules sont proportionnels aux gradients des variables thermodynamiques conjuguées correspondantes. Ces variables peuvent être exprimées à partir de la différentielle de l'entropie du système :

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} \cdot dV - \sum_{i=1}^p \frac{\tilde{\mu}_i}{T} \cdot dN_i \quad (3.1)$$

et on obtient donc les variables conjuguées respectivement à l'énergie U , le volume V et N , le nombre de particules de l'espèce i :

$$\frac{\partial S(U, V, N_1, \dots, N_p)}{\partial U} = \frac{1}{T} \quad (3.2)$$

$$\frac{\partial S(U, V, N_1, \dots, N_p)}{\partial V} = \frac{P}{T} \quad (3.3)$$

1. Il s'agit des deux espèces ioniques de charge opposée.

$$\frac{\partial S(U, V, N_1, \dots, N_p)}{\partial N_i} = -\frac{\tilde{\mu}_i}{T} \quad (3.4)$$

$\tilde{\mu}_i$ est le potentiel chimique qui est composé, ici, de trois termes dans le cas général :

$$\tilde{\mu}_i = \left(\frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{T,V} = \underbrace{\mu_i}_{\text{Composante chimique}} + \underbrace{\mu_i^e}_{\text{Composante électrique}} + \underbrace{\mu_i^H}_{\text{Composante magnétique}} \quad (3.5)$$

avec F l'énergie libre du système. La composante électrique est nulle pour des particules électriquement neutres et la composante magnétique est généralement négligeable pour des particules diamagnétiques ou paramagnétiques. $\mu_i + \mu_i^e$ est généralement appelé le potentiel électrochimique.

On peut alors écrire :

$$\begin{pmatrix} \vec{J}_U \\ \vec{J}_{N_1} \\ \vdots \\ \vec{J}_{N_p} \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} L_{UU} & L_{U1} & \cdots & L_{Up} \\ L_{1U} & L_{11} & \cdots & L_{1p} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ L_{pU} & L_{p1} & \cdots & L_{pp} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) \\ -\vec{\nabla} \left(\frac{\tilde{\mu}_1}{T} \right) \\ \vdots \\ -\vec{\nabla} \left(\frac{\tilde{\mu}_p}{T} \right) \end{pmatrix} \quad (3.6)$$

On suppose ensuite que, pour une espèce i considérée et une espèce $j \neq i$, les termes $L_{ij} \vec{\nabla} \left(\frac{\tilde{\mu}_j}{T} \right)$ sont négligeables devant le terme $L_{ii} \vec{\nabla} \left(\frac{\tilde{\mu}_i}{T} \right)$, c'est-à-dire que les espèces $j \neq i$ n'influent pas directement sur le flux de l'espèce i . De plus, les relations de réciprocity d'Onsager[228] donnent :

$$\forall i, \forall j, \quad L_{ij} = L_{ji} \quad (3.7)$$

L'équation 3.6 devient alors :

$$\begin{pmatrix} \vec{J}_U \\ \vec{J}_{N_1} \\ \vec{J}_{N_2} \\ \vdots \\ \vec{J}_{N_p} \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} L_{UU} & L_{U1} & L_{U2} & \cdots & L_{Up} \\ L_{U1} & L_{11} & 0 & \cdots & 0 \\ L_{U2} & 0 & L_{22} & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ L_{Up} & 0 & 0 & \cdots & L_{pp} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) \\ -\vec{\nabla} \left(\frac{\tilde{\mu}_1}{T} \right) \\ -\vec{\nabla} \left(\frac{\tilde{\mu}_2}{T} \right) \\ \vdots \\ -\vec{\nabla} \left(\frac{\tilde{\mu}_p}{T} \right) \end{pmatrix} \quad (3.8)$$

On a donc un système à $p+1$ équations vectorielles :

$$\vec{J}_U = L_{UU} \cdot \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) - \sum_{i=1}^p L_{Ui} \cdot \vec{\nabla} \left(\frac{\tilde{\mu}_i}{T} \right) \quad (3.9)$$

$$\forall i \in \llbracket 1; p \rrbracket, \quad \vec{J}_{N_i} = L_{Ui} \cdot \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) - L_{ii} \cdot \vec{\nabla} \left(\frac{\tilde{\mu}_i}{T} \right) \quad (3.10)$$

3.2.1 Flux d'énergie

L'équation 3.10 donne :

$$\forall i \in \llbracket 1; p \rrbracket, \quad \vec{\nabla} \left(\frac{\tilde{\mu}_i}{T} \right) = \frac{L_{Ui}}{L_{ii}} \cdot \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) - \frac{\vec{J}_{N_i}}{L_{ii}} \quad (3.11)$$

d'où, en reportant 3.11 dans 3.9, on obtient l'expression du flux d'énergie :

$$\vec{J}_U = \left[L_{UU} - \sum_{i=1}^p \frac{L_{Ui}^2}{L_{ii}} \right] \cdot \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) + \sum_{i=1}^p \frac{L_{Ui}}{L_{ii}} \vec{J}_{N_i} \quad (3.12)$$

3.2.2 Flux de chaleur

Par définition, $\tilde{\mu}_i$ est la quantité d'énergie associée à la présence d'une particule de l'espèce i dans notre système, à entropie constante. Les flux de particules \vec{J}_{N_i} sont donc liés à des flux d'énergie $\tilde{\mu}_i \cdot \vec{J}_{N_i}$. Le flux de chaleur \vec{J}_Q dans le système s'exprime alors comme la différence entre le flux d'énergie total \vec{J}_U et ces flux $\tilde{\mu}_i \cdot \vec{J}_{N_i}$:

$$\vec{J}_Q = \vec{J}_U - \sum_{i=1}^p \tilde{\mu}_i \cdot \vec{J}_{N_i} \quad (3.13)$$

$$= \left[L_{UU} - \sum_{i=1}^p \frac{L_{Ui}^2}{L_{ii}} \right] \cdot \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) + \sum_{i=1}^p \left[\frac{L_{Ui}}{L_{ii}} - \tilde{\mu}_i \right] \vec{J}_{N_i} \quad (3.14)$$

$$= \sum_{i=1}^p \left[\frac{L_{Ui}}{L_{ii}} - \tilde{\mu}_i \right] \vec{J}_{N_i} - \frac{1}{T^2} \left[L_{UU} - \sum_{i=1}^p \frac{L_{Ui}^2}{L_{ii}} \right] \cdot \vec{\nabla} T \quad (3.15)$$

$$= \sum_{i=1}^p \overline{\overline{Q}}_i \vec{J}_{N_i} - \kappa \vec{\nabla} T \quad (3.16)$$

avec,

$$\overline{\overline{Q}}_i = \frac{L_{Ui}}{L_{ii}} - \tilde{\mu}_i \quad (3.17)$$

$$\kappa = \frac{1}{T^2} \left[L_{UU} - \sum_{i=1}^p \frac{L_{Ui}^2}{L_{ii}} \right] \quad (3.18)$$

$\overline{\overline{Q}}$ est la quantité de *chaleur transportée* par une particule i se déplaçant dans le système, qui est différente de $\tilde{\mu}_i$. Cette chaleur transportée est associée à une entropie transportée $\overline{\overline{S}}_i$:

$$\overline{\overline{S}}_i = \frac{\overline{\overline{Q}}_i}{T} \quad (3.19)$$

κ est la *conductivité thermique* du système et on remarque qu'en l'absence de flux de particules, c'est-à-dire $\forall i, \vec{J}_{N_i} = \vec{0}$, on retrouve bien la loi de Fourier :

$$\vec{J}_Q = -\kappa \vec{\nabla} T \quad (3.20)$$

3.2.3 Flux de particules

En développant l'équation 3.10, on obtient, $\forall i \in [1; p]$:

$$\vec{J}_{N_i} = L_{Ui} \cdot \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) - L_{ii} \cdot \left[\tilde{\mu}_i \cdot \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) + \frac{1}{T} \cdot \vec{\nabla} \tilde{\mu}_i \right] \quad (3.21)$$

$$= (L_{Ui} - L_{ii} \cdot \tilde{\mu}_i) \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) - \frac{L_{ii}}{T} \cdot \vec{\nabla} \tilde{\mu}_i \quad (3.22)$$

$$= -\frac{L_{Ui} - L_{ii} \cdot \tilde{\mu}_i}{T^2} \vec{\nabla} T - \frac{L_{ii}}{T} \cdot \vec{\nabla} \tilde{\mu}_i \quad (3.23)$$

$$= -\frac{L_{ii}}{T} \left[\vec{\nabla} \tilde{\mu}_i + \frac{1}{T} \left(\frac{L_{Ui}}{L_{ii}} - \tilde{\mu}_i \right) \vec{\nabla} T \right] \quad (3.24)$$

puis, en utilisant 3.17 et 3.19 :

$$\boxed{\vec{J}_{N_i} = -\frac{L_{ii}}{T} \left[\vec{\nabla} \tilde{\mu}_i + \overline{\overline{S}}_i \cdot \vec{\nabla} T \right]} \quad (3.25)$$

Le flux de particules a donc deux composantes : un terme lié au gradient de potentiel chimique, par exemple un gradient de concentration, et un terme entropique lié au gradient de température, terme de diffusion thermique. Afin de pouvoir exprimer ce flux, il faut alors connaître l'expression du potentiel chimique des particules considérées $\bar{\mu}_i$.

3.3 Potentiel chimique

Dans cette section, nous allons détailler l'expression analytique du potentiel chimique pour deux types de particules régulièrement rencontrées dans les fluides complexes (par exemple liquides ioniques ou solutions colloïdales) :

- D'une part, les solutés diamagnétiques, ions ou espèces neutres, de taille inférieure au nanomètre. Ces solutés seront décrits par un modèle de gaz parfait.
- D'autre part, les particules colloïdales chargées et éventuellement superparamagnétiques, de taille caractéristique de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Ces particules seront décrites par un modèle de sphères dures et les éventuelles interactions magnétiques seront, elles, prises en compte dans le cadre d'un modèle de champ moyen.

Pour plus de lisibilité, on considèrera un système constitué d'un unique type de particules (soluté ou particule colloïdale) et l'indice i sera donc omis dans cette section. Les trois termes du potentiel tels que décrits par l'équation 3.5 seront exprimés respectivement dans les parties 3.3.1, 3.3.2 et 3.3.3.

Le potentiel chimique peut être défini à partir de plusieurs fonctions d'état thermodynamiques. Nous utiliserons en particulier la définition obtenue à partir de l'énergie libre du système F :

$$\bar{\mu} = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial f}{\partial n} \right)_T \quad (3.26)$$

avec N le nombre de particules dans le système, $f = \frac{F}{V}$ l'énergie libre par unité de volume et $n = \frac{N}{V}$ la densité volumique de particules.

3.3.1 Composante chimique μ

L'énergie libre chimique, et donc le potentiel chimique d'un système constitué de particules, peut être obtenue à partir de la donnée de son équation d'état. En effet, la différentielle de l'énergie libre s'écrit :

$$dF = -PdV - SdT + \sum_{i=1}^p \mu_i dN_i \quad (3.27)$$

et en particulier :

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N_i} = -P \quad (3.28)$$

Connaissant l'expression de la pression en fonction du volume à partir de l'équation d'état, il est donc possible de calculer l'énergie libre du système.

3.3.1.1 Équations d'état

Gaz parfait L'équation d'état d'un gaz parfait à l'équilibre, c'est-à-dire constitué de particules ponctuelles n'ayant aucune interaction entre elles, est bien connue :

$$P \cdot V = N \cdot k_B \cdot T \quad (3.29)$$

Avec la pression P , le volume V , le nombre de particules de gaz N , la constante de Boltzmann k_B et la température T . Cette équation d'état est bien adaptée aux gaz dilués pour lesquels la taille des particules est très faible devant la distance moyenne entre particules et les interactions interparticulaires sont négligeables.

Équation du viriel Dans le cas général d'un gaz quelconque, on peut chercher une équation d'état sous la forme d'une série entière fonction de la densité de particules :

$$\frac{P}{k_B \cdot T} = \frac{N}{V} + \sum_{i=2}^{\infty} B_i \left(\frac{N}{V}\right)^i = \frac{N}{V} + B_2 \left(\frac{N}{V}\right)^2 + B_3 \left(\frac{N}{V}\right)^3 + B_4 \left(\frac{N}{V}\right)^4 + \dots \quad (3.30)$$

Cette équation d'état est appelée *équation d'état du viriel* et les B_i sont les *coefficients du viriel* et dépendent de la température. On a, en particulier, $B_1 = 1$ et on remarque que si on se limite à l'ordre 1 en $\frac{N}{V}$, on retrouve l'équation d'état d'un gaz parfait.

Gaz de sphères dures Le gaz de sphères dures considère un système contenant des particules sphériques de diamètre non nul d . On suppose que l'énergie d'interaction $U(\vec{r})$ entre deux particules séparées de \vec{r} peut s'exprimer comme :

$$U(\vec{r}) = \begin{cases} +\infty & \text{si } |\vec{r}| < d \\ 0 & \text{si } |\vec{r}| \geq d \end{cases} \quad (3.31)$$

La première condition signifie que les sphères sont dures et ne peuvent donc pas s'interpénétrer et la seconde que, à l'instar du cas du gaz parfait, les particules n'interagissent pas entre elles. Pour un tel gaz, on peut définir la fraction volumique ϕ des particules comme :

$$\phi = \frac{V_{part}}{V} = \frac{N \cdot \pi \cdot d^3}{6 \cdot V} = n \cdot v_0 \quad (3.32)$$

avec V_{part} le volume total occupé par les particules dans le système et v_0 le volume d'une particule. On peut alors réécrire, quitte à redéfinir les B_i , l'équation du viriel 3.30 en fonction de ϕ :

$$\frac{P \cdot V}{N \cdot k_B \cdot T} = 1 + \sum_{i=2}^{\infty} B_i \phi^{i-1} \quad (3.33)$$

Il est possible de calculer, analytiquement pour les premiers, ou par des techniques de simulation numérique pour les suivants, par exemple par méthode de Monte-Carlo, les coefficients du viriel pour le gaz de sphères dures. Ces derniers sont présentés dans le tableau 3.1. Carnahan et Starling[54] ont remarqué, dans les années 1960, que ces coefficients sont très proches de ceux de la série entière :

$$S_{CS}(\phi) = 1 + \sum_{n=2}^{\infty} (n^2 + n - 2) \phi^{n-1} \quad (3.34)$$

Cette série se somme exactement pour $|\phi| < 1$, ce qui est toujours le cas car ϕ est une fraction volumique et l'équation d'état de Carnahan-Starling pour un gaz de sphères dures s'écrit (voir annexe A.1) :

$$\boxed{\frac{P \cdot V}{N \cdot k_B \cdot T} = \frac{1 + \phi + \phi^2 - \phi^3}{(1 - \phi)^3}} \quad (3.35)$$

TABLEAU 3.1 – Dix premiers coefficients du viriel calculés analytiquement (B_2 et B_3) ou par simulations de Monte-Carlo[64] ($i > 3$) et coefficients de la série entière 3.34.

Coefficient	B_2	B_3	B_4	B_5	B_6	B_7	B_8	B_9	B_{10}
Simulations	4	10	18,37	28,23	39,82	53,34	68,54	85,81	105,78
Série entière	4	10	18	28	40	54	70	88	108
Erreur relative (%)	0	0	2,0	0,8	0,5	1,2	2,1	2,6	2,1

3.3.1.2 Énergie libre chimique

Cas du gaz parfait On considère, dans un premier temps, le cas idéal représenté par l'équation d'état du gaz parfait (Eq. 3.29). L'énergie libre s'obtient alors à partir de l'équation de Sackur–Tetrode :

$$F_{id} = N \cdot f_0(T) + N \cdot k_B \cdot T \cdot \ln(n) \quad (3.36)$$

avec f_0 une fonction de la température T associée aux degrés de liberté internes des particules, constante par rapport au nombre de particules N . On peut également exprimer F_{id} en fonction de ϕ plutôt que n :

$$F_{id} = N \cdot f_0(T) + N \cdot k_B \cdot T \cdot \ln\left(\frac{\phi}{v_0}\right) \quad (3.37)$$

Cas du gaz de sphères dures Pour un gaz de sphères dures obéissant à l'équation d'état de Carnahan-Starling, la pression osmotique s'exprime comme :

$$P_{CS} = \frac{N \cdot k_B \cdot T}{V} \cdot \frac{1 + \phi + \phi^2 - \phi^3}{(1 - \phi)^3} = - \left(\frac{\partial F_{CS}}{\partial V} \right)_{T,N} \quad (3.38)$$

puis en notant $v_0 = \frac{\pi \cdot d^3}{6}$ le volume d'une particule et en remarquant que :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \phi} \right)_N = - \frac{v_0}{\phi^2} \quad (3.39)$$

on obtient alors :

$$\frac{1}{N \cdot k_B \cdot T} \left(\frac{\partial F_{CS}}{\partial \phi} \right)_{T,N} = \frac{\phi}{v_0} \cdot \frac{1 + \phi + \phi^2 - \phi^3}{(1 - \phi)^3} \cdot \frac{v_0}{\phi^2} \quad (3.40)$$

$$= \frac{1 + \phi + \phi^2 - \phi^3}{\phi \cdot (1 - \phi)^3} \quad (3.41)$$

d'où, en soustrayant le cas idéal :

$$\frac{1}{N \cdot k_B \cdot T} \left[\left(\frac{\partial F_{CS}}{\partial \phi} \right)_{T,N} - \left(\frac{\partial F_{id}}{\partial \phi} \right)_{T,N} \right] = \frac{4 - 2 \cdot \phi}{(1 - \phi)^3} \quad (3.42)$$

sachant que :

$$\frac{d}{dx} \left[\frac{4x - 3x^2}{(1 - x)^2} \right] = \frac{4 - 2x}{(1 - x)^3} \quad (3.43)$$

on obtient :

$$F_{CS} - F_{id} = N \cdot k_B \cdot T \cdot \frac{4\phi - 3\phi^2}{(1 - \phi)^2} \quad (3.44)$$

La constante d'intégration, fonction de T et N, est ici incluse dans la constante $N \cdot f_0(T)$ que nous n'avons pas précisée dans la partie précédente. L'énergie libre d'un gaz de sphères dures s'exprime alors comme :

$$F_{CS} = N \cdot f_0(T) + N \cdot k_B \cdot T \cdot \ln\left(\frac{\phi}{\nu_0}\right) + N \cdot k_B \cdot T \cdot \frac{4\phi - 3\phi^2}{(1-\phi)^2} \quad (3.45)$$

ou encore en divisant par le volume V et en exprimant en fonction de ϕ :

$$f_{CS} = \phi \cdot f_0(T) + \frac{\phi}{\nu_0} \cdot k_B \cdot T \cdot \ln\left(\frac{\phi}{\nu_0}\right) + \frac{\phi}{\nu_0} \cdot k_B \cdot T \cdot \frac{4\phi - 3\phi^2}{(1-\phi)^2} \quad (3.46)$$

On retrouve les deux premiers termes du gaz parfait et un dernier terme de correction correspondant au modèle de sphères dures.

Compressibilité osmotique isotherme La compressibilité osmotique isotherme est définie comme :

$$\chi = \frac{k_B T}{\nu_0} \left(\frac{\partial P}{\partial \phi} \right)^{-1} \quad (3.47)$$

et s'exprime donc, pour un gaz de Carnahan-Starling :

$$\chi_{CS}(\phi) = \frac{(1-\phi)^4}{1 + 4\phi + 4\phi^2 - 4\phi^3 + \phi^4} \quad (3.48)$$

3.3.1.3 Expression de μ

On obtient alors μ à partir de 3.46 et de 3.26, en utilisant 3.43 :

$$\frac{\mu}{\nu_0} = \frac{1}{\nu_0} \cdot \frac{\partial f_{CS}}{\partial n} = \frac{\partial f_{CS}}{\partial \phi} \quad (3.49)$$

$$= f_0(T) + \frac{k_B \cdot T}{\nu_0} + \frac{k_B \cdot T}{\nu_0} \cdot \ln\left(\frac{\phi}{\nu_0}\right) + \frac{k_B \cdot T}{\nu_0} \cdot \frac{8\phi - 9\phi^2 + 3\phi^3}{(1-\phi)^3} \quad (3.50)$$

puis, en effectuant la transformation :

$$\nu_0 \cdot \left(f_0(T) + \frac{k_B \cdot T}{\nu_0} \right) \rightarrow f_0(T) \quad (3.51)$$

on obtient :

$$\mu = f_0(T) + k_B \cdot T \cdot \ln\left(\frac{\phi}{\nu_0}\right) + k_B \cdot T \cdot \frac{8\phi - 9\phi^2 + 3\phi^3}{(1-\phi)^3} \quad (3.52)$$

Le potentiel chimique d'un gaz de sphères dures se simplifie donc en celui du gaz parfait lorsque le rayon des sphères tend vers 0, c'est-à-dire que ϕ tend vers 0, à $n = \phi/\nu_0$ constant.

3.3.2 Composante électrique μ^e

On considère une particule de charge électrique $z \cdot e$ soumise à un potentiel électrique $\mathcal{V}(\vec{r})$. La composante électrique du potentiel chimique n'est alors autre que l'énergie potentielle par particule qui s'écrit, à une constante près :

$$\mu^e = z \cdot e \cdot \mathcal{V}(\vec{r}) \quad (3.53)$$

L'énergie libre associée s'écrit, dans ce cas :

$$F^e = N \cdot z \cdot e \cdot \mathcal{V}(\vec{r}) \quad (3.54)$$

ou encore en terme volumique :

$$f^e = \frac{\Phi}{v_0} \cdot z \cdot e \cdot \mathcal{V}(\vec{r}) \quad (3.55)$$

3.3.2.1 Cas des colloïdes

L'équation ci-dessus est valable pour une espèce ionique ponctuelle. Dans le cas de colloïdes chargés, le nombre de charge z doit être remplacé par le nombre sans dimension ξ^0 décrit à la section 2.3.3.2. Les composantes électriques du potentiel chimique et de l'énergie libre s'écrivent alors :

$$\mu^e = \xi^0 \cdot e \cdot \mathcal{V}(\vec{r}) \quad (3.56)$$

$$f^e = \frac{\Phi}{v_0} \cdot \xi^0 \cdot e \cdot \mathcal{V}(\vec{r}) \quad (3.57)$$

3.3.3 Composante magnétique μ^H

On considère désormais un système de particules identiques, ferro ou ferrimagnétiques, de moment magnétique m . Ces particules étant dans un fluide, elles sont supposées libres de se retourner de telle sorte que l'énergie d'anisotropie est négligeable. De plus, elles sont supposées suffisamment petites et la température suffisamment élevée pour être dans un état superparamagnétique.

3.3.3.1 Aimantation sous l'effet d'un champ extérieur - Modèle de Langevin

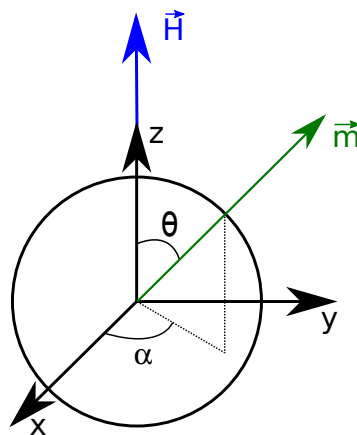


FIGURE 3.1 – Sphère unitaire. Le champ magnétique \vec{H} définit l'axe des z . L'angle entre \vec{m} et le vecteur unitaire selon z , \vec{u}_z , est noté θ et l'angle entre la projection de \vec{m} dans le plan xy et le vecteur unitaire selon x , \vec{u}_x est noté α .

On suppose, dans un premier temps, que les particules n'interagissent pas magnétiquement entre elles et on s'intéresse à l'aimantation \vec{M} du système lorsqu'on lui applique un champ magnétique extérieur constant \vec{H} . L'axe des z est défini de telle sorte

que $\vec{H} = H\vec{u}_z$. Par isotropie selon l'angle α , les composantes de l'aimantation selon x et y sont nulles et on pourra donc écrire par la suite :

$$\vec{M} = M\vec{u}_z \quad (3.58)$$

Pour une unique particule de moment magnétique \vec{m} , l'énergie magnétique associée s'exprime comme :

$$U^H = -\mu_0 \cdot \vec{m} \cdot \vec{H} \quad (3.59)$$

$$= -\mu_0 \cdot m \cdot H \cdot \cos(\theta) \quad (3.60)$$

avec μ_0 , la perméabilité du vide et θ , l'angle entre les vecteurs \vec{m} et \vec{u}_z comme présenté sur la figure 3.1. A l'équilibre thermodynamique, les particules se répartissent selon la statistique de Boltzmann et l'aimantation est donnée par l'expression classique de Langevin[163] (voir annexe A.2) :

$$M = n \cdot m \cdot \mathcal{L}(\xi) \quad (3.61)$$

avec ξ le paramètre de Langevin et $\mathcal{L}(x) = \coth(x) - \frac{1}{x}$ la fonction de Langevin. L'aimantation des particules est donc nulle en moyenne lorsque $\xi \rightarrow 0$, c'est à dire que l'énergie thermique est très grande devant l'énergie magnétique maximale. Au contraire, lorsque $\xi \rightarrow \infty$, l'énergie thermique est négligeable devant l'énergie magnétique et toutes les particules sont alignées dans le sens du champ. L'aimantation vaut alors $n \cdot m$. La fonction de Langevin ainsi que sa dérivée sont représentées sur la figure 3.2.

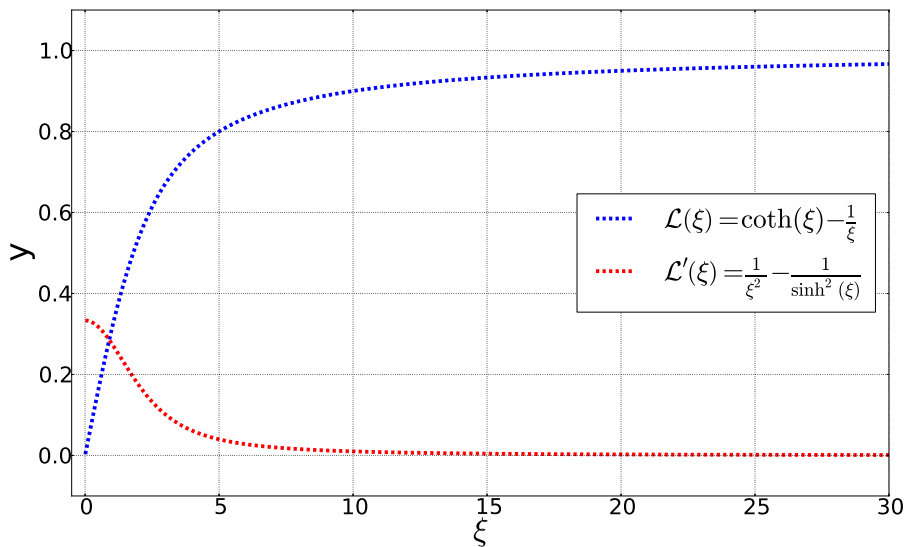


FIGURE 3.2 – Fonction de Langevin et sa dérivée en fonction du paramètre de Langevin ξ .

3.3.3.2 Interactions magnétiques entre particules : champ moyen

Afin de prendre en compte les interactions magnétiques entre particules, on se place dans le cadre d'une théorie de champ moyen. Le champ magnétique effectif auquel est soumise une particule \vec{H}_e peut alors s'exprimer comme[38] :

$$\vec{H}_e = \underbrace{\vec{H}}_{\text{Champ magnétique macroscopique}} + \underbrace{\lambda \cdot \vec{M}}_{\text{Champ local}} \quad (3.62)$$

Le premier terme correspond au champ magnétique macroscopique s'appliquant sur notre système. Il est la somme de deux termes : \vec{H}_0 le champ externe uniforme appliqué et \vec{H}_1 le champ démagnétisant créé à l'intérieur du système par l'orientation des moments magnétiques loin de notre particule.

Le second terme est proportionnel à l'aimantation locale du système et représente l'influence, sur notre particule, des autres particules magnétiques à son voisinage. Le coefficient de proportionnalité λ est adimensionnel. Il est nul dans le cas d'une absence d'interactions magnétiques entre particules et vaut typiquement $\frac{1}{3}$ pour un milieu d'aimantation uniforme d'après le résultat classique de Lorentz[163]. Dans le cas de ferrofluides aqueux, il a été montré expérimentalement[22, 21, 103, 208, 309] et numériquement[209, 210] que $\lambda = 0,22$.

Ce champ magnétique effectif doit satisfaire à l'équation d'auto-cohérence :

$$\xi_e = \frac{\mu_0 \cdot m \cdot H_e}{k_B \cdot T} \quad (3.63)$$

$$= \underbrace{\frac{\mu_0 \cdot m \cdot H}{k_B \cdot T}}_{\xi_0} + \frac{\mu_0 \cdot m \cdot \lambda \cdot M}{k_B \cdot T} \quad (3.64)$$

et, en exprimant M à partir de 3.61 :

$$\xi_e = \xi_0 + \frac{\mu_0 \cdot \lambda \cdot n \cdot m^2 \cdot \mathcal{L}(\xi_e)}{k_B \cdot T} = \xi_0 + \lambda \psi_{dd} \Phi \cdot \mathcal{L}(\xi_e) \quad (3.65)$$

avec

$$\psi_{dd} = \frac{\mu_0 m^2}{v_0 k_B T} \quad (3.66)$$

ψ_{dd} est le paramètre d'interaction dipolaire représentant le rapport entre l'énergie magnétique dipôle-dipôle maximale, c'est-à-dire pour une distance interparticulaire théorique égale au diamètre des particules, et l'énergie thermique.

On peut donc calculer la composante magnétique de l'énergie libre en exprimant, d'une part, la composante magnétique de l'énergie et, d'autre part, la composante magnétique de l'entropie.

Composante magnétique de l'énergie U^H Dans le cadre de notre théorie de champ moyen, l'énergie magnétique totale du système est composée de deux termes :

$$U^H = -\mu_0 \cdot N \cdot \langle \vec{m} \rangle \cdot \vec{H} - \frac{\mu_0 \cdot N \cdot \langle \vec{m} \rangle \cdot \lambda \cdot \vec{M}}{2} \quad (3.67)$$

$$= -\mu_0 \cdot V \cdot M \cdot H - \frac{\mu_0 \cdot \lambda \cdot V \cdot M^2}{2} \quad (3.68)$$

Le premier terme correspond à l'énergie magnétique du système soumis au champ magnétique macroscopique \vec{H} et le second terme correspond à l'énergie magnétique de chaque particule du système avec l'ensemble des autres. Cette énergie magnétique ne doit être comptabilisée qu'une fois pour chaque couple de particules d'où le facteur 1/2.

Entropie S^H Le calcul de l'entropie peut être effectué à partir de la formule de Shannon[38] :

$$S^H = -N \cdot \int_{\theta=0}^{\pi} k_B \cdot \mathcal{P}(\theta) \cdot \ln(\mathcal{P}(\theta)) \cdot 2\pi \cdot \sin(\theta) d\theta \quad (3.69)$$

soit (annexe A.3) :

$$\frac{-S^H}{N \cdot k_B} = \ln \left(\frac{\xi_e}{2\pi(e^{\xi_e} - e^{-\xi_e})} \right) + \xi_e \cdot \mathcal{L}(\xi_e) \quad (3.70)$$

or, en utilisant 3.61 et 3.65 :

$$N \cdot k_B \cdot \xi_e \cdot \mathcal{L}(\xi_e) = \frac{\mu_0 \cdot N \cdot m \cdot H \cdot \mathcal{L}(\xi_e)}{T} + \frac{\mu_0 \cdot N \cdot n \cdot m^2 \cdot \lambda \cdot \mathcal{L}^2(\xi_e)}{T} \quad (3.71)$$

$$= \frac{\mu_0 \cdot V \cdot M \cdot H}{T} + \frac{\mu_0 \cdot \lambda \cdot V \cdot M^2}{T} \quad (3.72)$$

Expression finale de f^H En utilisant 3.68, 3.70 et 3.72, on obtient l'expression finale de l'énergie libre :

$$F^H = N \cdot k_B \cdot T \cdot \ln \left(\frac{\xi_e}{2\pi(e^{\xi_e} - e^{-\xi_e})} \right) + \frac{\mu_0 \cdot \lambda \cdot V \cdot M^2}{2} \quad (3.73)$$

ou encore, en termes volumiques et en fonction de ϕ ,

$$f^H = \frac{\phi}{v_0} \cdot k_B \cdot T \cdot \ln \left(\frac{\xi_e}{2\pi(e^{\xi_e} - e^{-\xi_e})} \right) + \frac{\mu_0 \cdot \lambda \cdot \phi^2 \cdot m^2 \cdot \mathcal{L}^2(\xi_e)}{2 \cdot v_0^2} \quad (3.74)$$

3.3.3.3 Expression de μ^H

La composante magnétique du potentiel chimique se déduit alors de 3.74 :

$$\frac{\mu^H}{v_0} = \frac{\partial f^H}{\partial \phi} \quad (3.75)$$

$$= \frac{k_B T}{v_0} \left[\ln \left(\frac{\xi_e}{2\pi \cdot (e^{\xi_e} - e^{-\xi_e})} \right) - \phi \mathcal{L}(\xi_e) \frac{\partial \xi_e}{\partial \phi} \right] + \frac{\mu_0 \lambda m^2}{v_0^2} \left[\phi \mathcal{L}^2(\xi_e) + \phi^2 \mathcal{L}(\xi_e) \mathcal{L}'(\xi_e) \frac{\partial \xi_e}{\partial \phi} \right] \quad (3.76)$$

Calcul de $\frac{\partial \xi_e}{\partial \phi}$ On peut exprimer $\frac{\partial \xi_e}{\partial \phi}$ à partir de l'équation d'auto-cohérence 3.65 :

$$\frac{\partial \xi_e}{\partial \phi} = \frac{\mu_0 \lambda m^2}{v_0 k_B T} \mathcal{L}(\xi_e) + \lambda \psi_{dd} \phi \mathcal{L}'(\xi_e) \frac{\partial \xi_e}{\partial \phi} \quad (3.77)$$

$$= \frac{\mu_0 \lambda m^2}{v_0 k_B T (1 - \lambda \psi_{dd} \phi \mathcal{L}'(\xi_e))} \mathcal{L}(\xi_e) \quad (3.78)$$

Expression finale On remarque que, d'après 3.78 :

$$\frac{\partial \xi_e}{\partial \phi} \mathcal{L}(\xi_e) \frac{k_B T \phi}{v_0} \left[1 - \lambda \psi_{dd} \phi \mathcal{L}'(\xi_e) \right] = - \frac{\mu_0 \lambda m^2 \phi}{v_0^2} \mathcal{L}^2(\xi_e) \quad (3.79)$$

On obtient alors l'expression finale de μ^H :

$$\mu^H = k_B T \ln \left(\frac{\xi_e}{4 \cdot \pi \cdot \sinh(\xi_e)} \right) \quad (3.80)$$

La partie magnétique du potentiel chimique est donc minimale lorsque $\xi_e \rightarrow 0$, c'est-à-dire lorsque l'énergie magnétique maximale est très faible devant l'énergie thermique. Cette fonction est monotone et négative; en effet, plus ξ_e sera élevé, plus l'énergie magnétique moyenne d'une particule sera élevée et sa probabilité d'être alignée dans la direction du champ sera grande.

3.3.4 Potentiel chimique total

Nous pouvons désormais exprimer analytiquement le potentiel chimique d'une particule colloïdale superparamagnétique chargée et d'un soluté classique diamagnétique.

L'expression du potentiel chimique d'un gaz de sphères dures de fraction volumique ϕ , volume ν_0 , charge électrique z et moment magnétique m est donc donnée par la somme des trois composantes 3.52, 3.53 et 3.80.

$$\tilde{\mu} = f_0(T) + k_B T \ln\left(\frac{\phi}{\nu_0}\right) + k_B T \frac{8\phi - 9\phi^2 + 3\phi^3}{(1-\phi)^3} + z \cdot e \cdot \mathcal{V} + k_B T \ln\left(\frac{\xi_e}{4\pi \cdot \sinh(\xi_e)}\right) \quad (3.81)$$

ou encore, en effectuant la transformation :

$$f_0(T) - k_B T \ln(4\pi) \rightarrow f_0(T) \quad (3.82)$$

$$\boxed{\tilde{\mu} = f_0(T) + k_B T \ln\left(\frac{\phi}{\nu_0}\right) + k_B T \frac{8\phi - 9\phi^2 + 3\phi^3}{(1-\phi)^3} + z \cdot e \cdot \mathcal{V} + k_B T \ln\left(\frac{\xi_e}{\sinh(\xi_e)}\right)} \quad (3.83)$$

Ce potentiel chimique est adapté à la description de particules colloïdales (de taille nano ou micrométrique) chargées et magnétiques. Dans le cas de particules répulsives, le modèle de sphères dures peut être adapté pour considérer un diamètre effectif plus grand que le diamètre réel des particules, c'est-à-dire une fraction volumique ϕ_{eff} .

Dans le cas de particules de diamètre très faible devant la distance interparticulaire, la fraction volumique $\phi \rightarrow 0$; et si, de plus, ces particules ne sont pas magnétiques, on retrouve l'expression classique du potentiel électrochimique :

$$\tilde{\mu} = f_0(T) + k_B T \ln(n) + z \cdot e \cdot \mathcal{V} \quad (3.84)$$

avec n la concentration de particules. Ce potentiel électrochimique décrit bien la plupart des ions d'une solution chimique.

3.4 Flux de particules

Dans cette section, nous allons chercher à exprimer le flux des deux types de particules (solutés et colloïdes) dont les potentiels magnéto-électrochimiques ont été exprimés. Un soluté pouvant être décrit comme un cas particulier d'un colloïde ($\phi \rightarrow 0$ et diamagnétique), seul le calcul du flux de particules colloïdales sera détaillé. Ce flux sera obtenu à partir de l'équation 3.25. Il dépend, en particulier, de $\vec{\nabla} \tilde{\mu}_i$ que nous pouvons désormais calculer :

$$\vec{\nabla} \tilde{\mu}_i = \left(\frac{\partial \tilde{\mu}_i}{\partial N_i}\right)_{T,H} \vec{\nabla} N_i + \left(\frac{\partial \tilde{\mu}_i}{\partial T}\right)_{N_i,H} \vec{\nabla} T + \left(\frac{\partial \tilde{\mu}_i}{\partial H}\right)_{N_i,T} \cdot (\vec{\nabla} \cdot \vec{H}) \frac{\vec{H}}{|\vec{H}|} + \xi_i^0 \cdot e \cdot \vec{\nabla} \mathcal{V} \quad (3.85)$$

Dans un premier temps, nous allons calculer les dérivées partielles de $\tilde{\mu}_i$ (3.4.1), avant d'exprimer la divergence du champ magnétique local (3.4.2) et de conclure cette section en présentant l'expression finale du flux dans le cas général et dans deux cas particuliers fréquemment rencontrés : lorsque le gradient de température et le champ magnétique appliqués sont perpendiculaires ou colinéaires (3.4.3).

3.4.1 Gradient de potentiel chimique

3.4.1.1 Dérivée de $\tilde{\mu}_i$ par rapport à la concentration

Par définition, $\phi_i = \nu_0 \frac{N_i}{V}$ et donc :

$$\left(\frac{\partial \tilde{\mu}_i}{\partial N_i} \right)_{T,H} \vec{\nabla} N_i = \left(\frac{\partial \tilde{\mu}_i}{\partial \phi_i} \right)_{T,H} \vec{\nabla} \phi_i \quad (3.86)$$

puis, d'après 3.83 et en utilisant 3.78,

$$\frac{1}{k_B T} \left(\frac{\partial \tilde{\mu}_i}{\partial \phi_i} \right)_{T,H} = \frac{1}{\phi_i} + \frac{8 - 2\phi_i}{(1 - \phi_i)^4} + \frac{\sinh(\xi_e)}{\xi_e} \left[\frac{1}{\sinh(\xi_e)} - \frac{\cosh(\xi_e)\xi_e}{\sinh^2(\xi_e)} \right] \frac{\partial \xi_e}{\partial \phi_i} \quad (3.87)$$

$$= \frac{1}{\phi_i} + \frac{8 - 2\phi_i}{(1 - \phi_i)^4} - \frac{\mu_0 \lambda m^2}{\nu_0 k_B T (1 - \lambda \psi_{dd} \phi_i \mathcal{L}'(\xi_e))} \mathcal{L}^2(\xi_e) \quad (3.88)$$

$$= \frac{1}{\phi_i} + \frac{8 - 2\phi_i}{(1 - \phi_i)^4} - \frac{\alpha_\lambda(\phi_i, H)}{\phi_i} \quad (3.89)$$

avec

$$\alpha_\lambda(\phi_i, H) = \frac{\lambda \psi_{dd} \phi_i}{1 - \lambda \psi_{dd} \phi_i \mathcal{L}'(\xi_e)} \mathcal{L}^2(\xi_e) \quad (3.90)$$

et donc :

$$\left(\frac{\partial \tilde{\mu}_i}{\partial \phi_i} \right)_{T,H} = k_B T \left(\frac{1 + 4\phi_i + 4\phi_i^2 - 4\phi_i^3 + \phi_i^4}{\phi_i (1 - \phi_i)^4} - \frac{\alpha_\lambda(\phi_i, H)}{\phi_i} \right) \quad (3.91)$$

Le premier terme correspond à l'interaction de cœur dur entre les particules sphériques dans le formalisme de Carnahan-Starling. Le second terme est un terme magnétique originaire de l'interaction magnétique entre particules (figure 3.3). Il s'annule pour des particules sans interactions dipolaires ($\lambda = 0$) et en l'absence de champ magnétique appliqué ($\xi_e = 0$). Il sature lorsque l'énergie magnétique est très grande devant l'énergie thermique, c'est à dire pour $\xi \rightarrow \infty$. Ce terme est présent même pour un fluide homogène, sans gradient de température ou de concentration, soumis à un champ.

3.4.1.2 Dérivée de $\tilde{\mu}_i$ par rapport à la température

L'expression de ce second terme peut être obtenue à partir de l'équation 3.27.

$$\frac{\partial \tilde{\mu}_i}{\partial T} = \frac{\partial \mu_i}{\partial T} + \frac{\partial \mu_i^H}{\partial T} \quad (3.92)$$

Le premier terme vaut, d'après le théorème de Schwartz, F étant supposée infiniment dérivable :

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial F}{\partial N_i} = \frac{\partial}{\partial N_i} \frac{\partial F}{\partial T} = - \frac{\partial S}{\partial N_i} = -s_i \quad (3.93)$$

avec s_i l'entropie partielle de l'espèce i . Le second terme donne :

$$\frac{\partial \mu_i^H}{\partial T} = k_B \ln \left(\frac{\xi_e}{\sinh(\xi_e)} \right) - k_B T \mathcal{L}(\xi_e) \frac{\partial \xi_e}{\partial T} \quad (3.94)$$

puis, en utilisant 3.65 :

$$\frac{\partial \xi_e}{\partial T} = - \frac{1}{T} \frac{\xi_e}{1 - \lambda \psi_{dd} \phi_i \mathcal{L}'(\xi_e)} \quad (3.95)$$

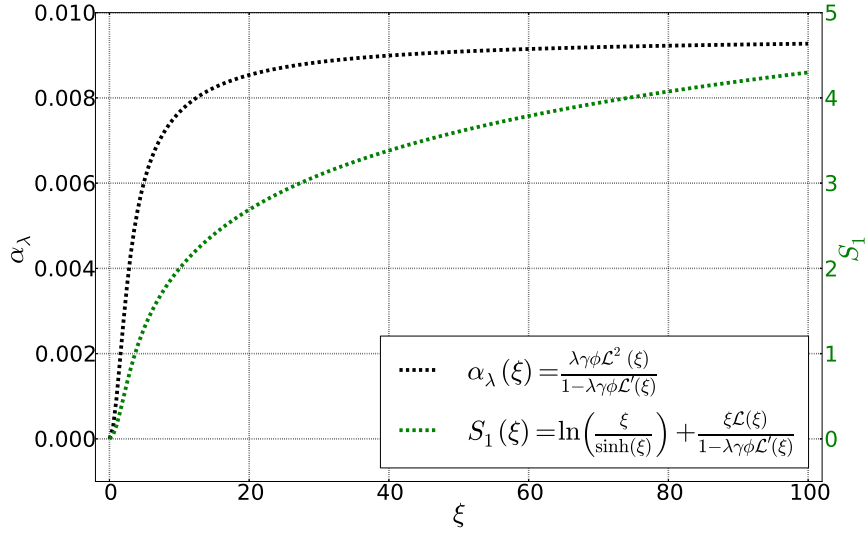


FIGURE 3.3 – Fonctions α_λ et S_1 en fonction du paramètre de Langevin ξ . Les autres paramètres sont fixés : $\phi = 0,01$, $\lambda = 0,22$ et $\psi_{dd} = 4,3$.

soit :

$$\frac{\partial \mu_i^H}{\partial T} = k_B \ln \left(\frac{\xi_e}{\sinh(\xi_e)} \right) + k_B \frac{\xi_e \cdot \mathcal{L}(\xi_e)}{1 - \lambda \psi_{dd} \phi_i \mathcal{L}'(\xi_e)} \quad (3.96)$$

$$= k_B \cdot S_1(\phi_i, H) \quad (3.97)$$

avec

$$S_1(\phi_i, H) = \ln \left(\frac{\xi_e}{\sinh(\xi_e)} \right) + \frac{\xi_e \cdot \mathcal{L}(\xi_e)}{1 - \lambda \psi_{dd} \phi_i \mathcal{L}'(\xi_e)} \quad (3.98)$$

et donc :

$$\left(\frac{\partial \tilde{\mu}_i}{\partial T} \right)_{N_i, H} = -s_i + k_B \cdot S_1(\phi_i, H) \quad (3.99)$$

A l'entropie partielle classique s'ajoute donc une grandeur d'origine magnétique S_1 , nulle en l'absence de champ magnétique macroscopique (figure 3.3).

3.4.1.3 Dérivée de $\tilde{\mu}_i$ par rapport au champ magnétique

Le terme magnétique s'écrit :

$$\left(\frac{\partial \tilde{\mu}_i}{\partial H} \right)_{T, N_i} = \frac{\partial k_B T \ln \left(\frac{\xi_e}{\sinh(\xi_e)} \right)}{\partial H} \quad (3.100)$$

$$= -k_B T \mathcal{L}(\xi_e) \frac{\partial \xi_e}{\partial H} \quad (3.101)$$

La dérivée partielle du paramètre de Langevin ξ_e par rapport au champ magnétique H découle de 3.65 :

$$\frac{\partial \xi_e}{\partial H} = \frac{\mu_0 m}{k_B T} + \lambda \psi_{dd} \phi_i \mathcal{L}'(\xi_e) \frac{\partial \xi_e}{\partial H} \quad (3.102)$$

$$= \frac{\mu_0 m}{k_B T (1 - \lambda \psi_{dd} \phi_i \mathcal{L}'(\xi_e))} \quad (3.103)$$

et donc

$$\left(\frac{\partial \tilde{\mu}_i}{\partial H} \right)_{T, N_i} = - \frac{\mu_0 m \mathcal{L}(\xi_e)}{1 - \lambda \psi_{dd} \phi_i \mathcal{L}'(\xi_e)} \quad (3.104)$$

3.4.1.4 Terme électrique

Par définition, $\vec{\nabla} \mathcal{V} = -\vec{E}$ avec \vec{E} le champ électrique. Le terme électrique se réécrit donc :

$$\xi_i^0 \cdot e \vec{\nabla} \mathcal{V} = -\xi_i^0 \cdot e \vec{E} \quad (3.105)$$

3.4.1.5 Expression du gradient de potentiel chimique

On peut alors exprimer $\vec{\nabla} \tilde{\mu}_i$ sous la forme :

$$\begin{aligned} \vec{\nabla} \tilde{\mu}_i = k_B T \left(\frac{1 + 4\phi_i + 4\phi_i^2 - 4\phi_i^3 + \phi_i^4}{\phi_i(1 - \phi_i)^4} - \frac{\alpha_\lambda(\phi_i, H)}{\phi_i} \right) \vec{\nabla} \phi_i + \\ (-s_i + k_B S_1(\phi_i, H)) \vec{\nabla} T - \frac{\mu_0 m \mathcal{L}(\xi_e)}{1 - \lambda \Psi_{dd} \phi_i \mathcal{L}'(\xi_e)} (\vec{\nabla} \cdot \vec{H}) \frac{\vec{H}}{|\vec{H}|} - \xi_i^0 e \cdot \vec{E} \end{aligned} \quad (3.106)$$

et ré-exprimer 3.25 comme :

$$\begin{aligned} \vec{J}_{N_i} = -D_i^0 \left[\left(\frac{1}{\chi_{CS}(\phi_i)} - \alpha_\lambda(\phi_i, H) \right) \vec{\nabla} \frac{\phi_i}{\nu_0} + \right. \\ \left. \frac{\phi_i}{\nu_0} \frac{\hat{S}_i^0 + k_B S_1(\phi_i, H)}{k_B T} \vec{\nabla} T - \frac{\phi_i}{\nu_0 k_B T} \frac{\mu_0 m \mathcal{L}(\xi_e)}{1 - \lambda \Psi_{dd} \phi_i \mathcal{L}'(\xi_e)} (\vec{\nabla} \cdot \vec{H}) \frac{\vec{H}}{|\vec{H}|} - \frac{\xi_i^0 e \cdot \phi_i}{\nu_0 k_B T} \vec{E} \right] \end{aligned} \quad (3.107)$$

avec

$$D_i^0 = k_B \cdot \nu_0 \frac{L_{ii}}{\phi_i} \quad (3.108)$$

$$\hat{S}_i^0 = \bar{S}_i - s_i \quad (3.109)$$

$$\chi_{CS}(\phi_i) = \frac{(1 - \phi_i)^4}{1 + 4\phi_i + 4\phi_i^2 - 4\phi_i^3 + \phi_i^4} \quad (3.110)$$

Coefficient de diffusion D_i^0 est le coefficient de diffusion. Pour des particules ponctuelles, en l'absence de gradient de température, de champs magnétique et électrique, l'équation 3.107 se simplifie en l'expression bien connue de la loi de Fick :

$$\vec{J}_{N_i} = -D_i^0 \vec{\nabla} n_i \quad (3.111)$$

Entropie de transfert d'Eastman La définition de \hat{S} à laquelle nous sommes arrivés est celle obtenue par de Groot[69] et [6] à partir des équations d'Onsager. Une définition similaire mais différente avait été proposée par Eastman[83] dans les années 1920 à partir d'un raisonnement moins rigoureux. Dans ce manuscrit nous utiliserons la terminologie d'Agar pour désigner \hat{S} et parlerons donc d'*entropie de transfert d'Eastman*. Cette entropie correspond à la différence entre l'entropie transportée et l'entropie partielle des particules. Elle est associée à une enthalpie \hat{h}_i telle que :

$$\hat{h}_i = \hat{S}_i^0 \cdot T \quad (3.112)$$

\hat{h}_i est l'enthalpie associée à l'interaction entre la particule et le milieu extérieur : solvant, ions, autres particules ... Si sa valeur est positive, la présence des particules a tendance à stabiliser localement la solution et les particules sont dites *kosmotropes*, dans le

cas contraire, elles sont dites *chaotropes*. On remarque que pour une particule diamagnétique, neutre et en l'absence de gradient de concentration, le courant de particules s'exprime comme :

$$\vec{J}_{N_i} = -\frac{D_i^0}{k_B T} \hat{S}_i^0 \vec{\nabla} T \quad (3.113)$$

Le signe de l'entropie de Eastman d'une telle particule définit donc son sens de diffusion lorsqu'elle est soumise à une force thermique créée par le gradient de température. Si \hat{S}_i^0 est positif, la particule se dirige vers le côté froid et est dite *thermophobe*, s'il est négatif, la particule se dirige vers le côté chaud et est dite *thermophile*. Les notions de thermophilie/thermophobie et de kosmotropie/chaotropie sont équivalentes pour une particule neutre et diamagnétique. Cela est cependant plus complexe dans le cas de particules chargées[315].

Les enthalpies et entropies d'Eastman ont été mesurées expérimentalement, initialement par Ikeda[142, 143] dans les années 1950 à partir de mesures de coefficient Seebeck, puis de façon plus précise par conductivité² pour un grand nombre d'espèces ioniques aqueuses dans les années 1960 par Snowdon, Turner, Agar et coauteurs[272, 8, 6, 7] (voir chapitre 2). Peu de données sont disponibles cependant pour des solutions non aqueuses.

Compressibilité osmotique isotherme $\chi_{CS}(\phi_i)$ est la compressibilité osmotique isotherme d'un gaz de sphères dures telle que définie par l'équation 3.48.

3.4.2 Divergence du champ magnétique

Même lorsque le champ magnétique extérieur auquel est soumis notre système est homogène, le champ magnétique local perçu par une particule donnée peut être hétérogène et le terme $\vec{\nabla} \cdot \vec{H}$ non nul. Cette hétérogénéité locale du champ magnétique trouve sa source dans les hétérogénéités de température et/ou de concentration du système. L'expression de la divergence $\vec{\nabla} \cdot \vec{H}$ peut être obtenue à partir des équations de Maxwell. On sait en effet que la divergence de l'induction magnétique \vec{B} est nulle :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad (3.114)$$

de plus, l'induction magnétique s'exprime comme :

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) \quad (3.115)$$

et donc :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{H} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{M} \quad (3.116)$$

Afin d'exprimer la divergence du champ magnétique, il nous faut donc exprimer la divergence de l'aimantation. Le champ magnétique et l'aimantation sont colinéaires et par construction du repère, orientés selon le vecteur unitaire \vec{u}_z . D'après [21, 38, 103, 309], la divergence de l'aimantation peut alors se réécrire, en fonction des variables ϕ , T et \vec{H} :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{M} = \left(\frac{\partial M}{\partial z} \right)_{x,y} \quad (3.117)$$

$$= \left(\frac{\partial M}{\partial \phi_i} \right)_{T,H} \left(\frac{\partial \phi_i}{\partial z} \right)_{x,y} + \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{\phi_i,H} \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)_{x,y} + \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_{\phi_i,T} \left(\frac{\partial H}{\partial z} \right)_{x,y} \quad (3.118)$$

2. Ces mesures ont été réalisées dans le cadre d'expériences d'effet Soret et les mesures de conductivité ont permis de déterminer précisément les concentrations aux différents points de la cellule

et la divergence du champ magnétique s'exprime alors comme :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{H} = - \frac{\left(\frac{\partial M}{\partial \Phi_i}\right)_{T,H} \left(\frac{\partial \Phi_i}{\partial z}\right)_{x,y} + \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{\Phi_i,H} \left(\frac{\partial T}{\partial z}\right)_{x,y}}{1 + \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_{\Phi_i,T}} \quad (3.119)$$

L'expression des dérivées de l'aimantation par rapport à la fraction volumique et la température peuvent être obtenues dans le cadre de la théorie de champ moyen.

3.4.2.1 Dérivée de l'aimantation par rapport à la fraction volumique

Le calcul de cette expression peut s'obtenir directement à partir de l'expression de l'aimantation obtenue à l'équation 3.61 ou, plus astucieusement, en utilisant une relation de Maxwell[22, 21] :

$$\left(\frac{\partial M}{\partial \Phi_i}\right)_{T,H} = - \frac{1}{\mu_0 \cdot \nu_0} \left(\frac{\partial \tilde{\mu}_i}{\partial H}\right)_{\Phi_i,T} \quad (3.120)$$

avec u l'énergie volumique. L'expression de droite a déjà été obtenue à l'équation 3.104 et donc :

$$\left(\frac{\partial M}{\partial \Phi_i}\right)_{T,H} = \frac{m \mathcal{L}(\xi_e)}{\nu_0 (1 - \lambda \psi_{dd} \Phi_i \mathcal{L}'(\xi_e))} \quad (3.121)$$

3.4.2.2 Dérivée de l'aimantation par rapport à la température

Le calcul de la dérivée partielle de l'aimantation par rapport à la température découle des équations 3.61 et 3.95.

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{\Phi_i,H} = \frac{\partial \left(\frac{\Phi_i}{\nu_0} m \mathcal{L}(\xi_e)\right)}{\partial T} \quad (3.122)$$

$$= - \frac{\Phi_i m}{\nu_0 T} \frac{\mathcal{L}'(\xi_e) \xi_e}{1 - \lambda \psi_{dd} \Phi_i \mathcal{L}'(\xi_e)} \quad (3.123)$$

3.4.2.3 Dérivée de l'aimantation par rapport au champ magnétique

On procède de même, en utilisant l'équation 3.103 :

$$\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_{\Phi_i,T} = \frac{\Phi_i}{\nu_0} m \mathcal{L}'(\xi_e) \frac{\partial \xi_e}{\partial H} \quad (3.124)$$

$$= \frac{\Phi_i \psi_{dd} \mathcal{L}'(\xi_e)}{1 - \lambda \psi_{dd} \Phi_i \mathcal{L}'(\xi_e)} \quad (3.125)$$

et le dénominateur de l'équation 3.119 s'écrit donc :

$$1 + \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_{\Phi_i,T} = \frac{1 + (1 - \lambda) \Phi_i \psi_{dd} \mathcal{L}'(\xi_e)}{1 - \lambda \psi_{dd} \Phi_i \mathcal{L}'(\xi_e)} \quad (3.126)$$

3.4.2.4 Expression finale de la divergence du champ magnétique

La divergence du champ magnétique s'exprime alors :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{H} = -\frac{m\mathcal{L}(\xi_e)}{\nu_0(1+(1-\lambda)\psi_{dd}\phi_i\mathcal{L}'(\xi_e))} \frac{\vec{\nabla}\phi_i \cdot \vec{H}}{|\vec{H}|} + \frac{\phi_i m}{\nu_0 T} \frac{\mathcal{L}'(\xi_e)\xi_e}{1+(1-\lambda)\psi_{dd}\phi_i\mathcal{L}'(\xi_e)} \frac{\vec{\nabla}T \cdot \vec{H}}{|\vec{H}|} \quad (3.127)$$

puis, le gradient de concentration trouvant son origine dans le gradient de température, $\vec{\nabla}\phi_i$ et $\vec{\nabla}T$ sont colinéaires et on peut noter θ l'angle entre $\vec{\nabla}\phi_i$ (ou $\vec{\nabla}T$) et \vec{H} (ou \vec{M}). L'expression ci-dessus devient alors :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{H} = -\frac{m\mathcal{L}(\xi_e)}{\nu_0(1+(1-\lambda)\psi_{dd}\phi_i\mathcal{L}'(\xi_e))} \cos(\theta) |\vec{\nabla}\phi_i| + \frac{\phi_i m}{\nu_0 T} \frac{\mathcal{L}'(\xi_e)\xi_e}{1+(1-\lambda)\psi_{dd}\phi_i\mathcal{L}'(\xi_e)} \cos(\theta) |\vec{\nabla}T| \quad (3.128)$$

Ce terme tire donc bien son origine dans les inhomogénéités de concentration et de température au sein de notre système, *dans la direction du champ magnétique*. Il s'annule pour un système homogène, c'est-à-dire en l'absence de gradient de concentration et de température, ou lorsque les inhomogénéités sont perpendiculaires à la direction du champ magnétique \vec{H} . A l'inverse, il est maximal lorsque les gradients sont parallèles au champ.

3.4.3 Expression finale du flux

En utilisant l'équation 3.128 dans 3.107, on obtient l'expression générale du flux de particules de l'espèce i :

$$\begin{aligned} \vec{J}_{Ni} = & -D_i^0 \left[\left(\frac{1}{\chi_{CS}(\phi_i)} - \alpha_\lambda(\phi_i, H) \right) \vec{\nabla} \frac{\phi_i}{\nu_0} + \frac{\phi_i \hat{S}_i^0 + k_B S_1(\phi_i, H)}{k_B T} \vec{\nabla} T + \right. \\ & \left. \frac{\phi_i \mu_0 m^2}{\nu_0^2 k_B T} \frac{\mathcal{L}^2(\xi_e)}{(1-\lambda\psi_{dd}\phi_i\mathcal{L}'(\xi_e))(1+(1-\lambda)\psi_{dd}\phi_i\mathcal{L}'(\xi_e))} \cos(\theta) \left| \vec{\nabla}\phi_i \right| \frac{\vec{H}}{|\vec{H}|} \right. \\ & \left. - \frac{\phi_i^2}{\nu_0 T} \frac{\mu_0 m^2}{\nu_0 k_B T} \frac{\mathcal{L}'(\xi_e)\mathcal{L}(\xi_e)\xi_e}{(1-\lambda\psi_{dd}\phi_i\mathcal{L}'(\xi_e))(1+(1-\lambda)\psi_{dd}\phi_i\mathcal{L}'(\xi_e))} \cos(\theta) \left| \vec{\nabla}T \right| \frac{\vec{H}}{|\vec{H}|} - \frac{\xi_i^0 e \cdot \phi_i}{\nu_0 k_B T} \vec{E} \right] \quad (3.129) \end{aligned}$$

Ce qui se simplifie en :

$$\vec{J}_{Ni} = -D_i^0 \left[\left(\frac{1}{\chi_{CS}(\phi_i)} - \alpha_\lambda(\phi_i, H) \right) \vec{\nabla} \frac{\phi_i}{\nu_0} + \frac{\phi_i \hat{S}_i^0 + k_B S_1(\phi_i, H)}{k_B T} \vec{\nabla} T + \right. \\ \left. \beta_\lambda(\phi_i, H) \cos(\theta) \left| \vec{\nabla} \frac{\phi_i}{\nu_0} \right| \frac{\vec{H}}{|\vec{H}|} - \frac{\phi_i}{\nu_0 T} S_2(\phi_i, H) \cos(\theta) \left| \vec{\nabla}T \right| \frac{\vec{H}}{|\vec{H}|} - \frac{\xi_i^0 e \cdot \phi_i}{\nu_0 k_B T} \vec{E} \right] \quad (3.130)$$

avec

$$\beta_\lambda(\phi_i, H) = \frac{\phi_i \psi_{dd} \mathcal{L}^2(\xi_e)}{(1-\lambda\psi_{dd}\phi_i\mathcal{L}'(\xi_e))(1+(1-\lambda)\psi_{dd}\phi_i\mathcal{L}'(\xi_e))} \quad (3.131)$$

et

$$S_2(\phi_i, H) = \beta_\lambda(\phi_i, H) \frac{\xi_e \mathcal{L}'(\xi_e)}{\mathcal{L}(\xi_e)} \quad (3.132)$$

Ces deux fonctions sont tracées en fonction du paramètre de Langevin ξ sur la figure 3.4. La fonction β_λ a un comportement très proche de α_λ . Elle s'annule pour $\xi = 0$ et sature lorsque $\xi \rightarrow \infty$. La fonction S_2 quant à elle s'annule pour $\xi = 0$ et ∞ et présente donc un maximum.

A partir de cette expression du flux de particules dans le cas général, nous pouvons nous intéresser à deux cas particuliers rencontrés fréquemment expérimentalement : $\vec{\nabla} T \perp \vec{H}$ et $\vec{\nabla} T \parallel \vec{H}$.

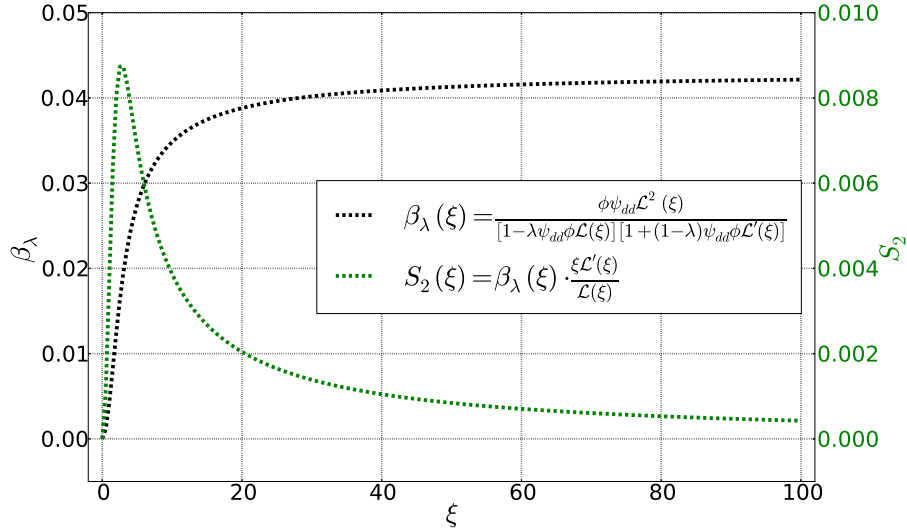


FIGURE 3.4 – Fonctions β_λ et S_2 en fonction du paramètre de Langevin ξ . Les autres paramètres sont fixés : $\phi = 0,01$, $\lambda = 0,22$ et $\psi_{dd} = 4,3$.

3.4.3.1 Flux sous gradient de température perpendiculaire au champ magnétique

Lorsque le gradient de température et donc le gradient de concentration sont perpendiculaires au champ magnétique appliqué, le système est homogène dans la direction du champ magnétique et le flux de particules se simplifie en :

$$\vec{J}_{N_i} = -D_i^0 \left[\left(\frac{1}{\chi_{CS}(\phi_i)} - \alpha_\lambda(\phi_i, H) \right) \vec{\nabla} \frac{\phi_i}{v_0} + \frac{\phi_i \hat{S}_i^0 + k_B S_1(\phi_i, H)}{k_B T} \vec{\nabla} T - \frac{\xi_i^0 e \cdot \phi_i}{v_0 k_B T} \vec{E} \right] \quad (3.133)$$

Même pour un système homogène dans la direction du champ magnétique, l'application de ce dernier modifie la diffusion des particules magnétiques via les termes α_λ et S_1 associés respectivement au gradient de concentration et au gradient de température.

3.4.3.2 Flux sous gradient de température parallèle au champ magnétique

Lorsque le gradient de température est parallèle au champ magnétique, des inhomogénéités sont présentes dans la direction du champ magnétique et l'équation 3.130 devient :

$$\vec{J}_{N_i} = -D_i^0 \left[\left(\frac{1}{\chi_{CS}(\phi_i)} - \alpha_\lambda(\phi_i, H) \pm \beta_\lambda(\phi_i, H) \right) \vec{\nabla} \frac{\phi_i}{v_0} + \frac{\phi_i \hat{S}_i^0 + k_B (S_1(\phi_i, H) \mp S_2(\phi_i, H))}{k_B T} \vec{\nabla} T - \frac{\xi_i^0 e \cdot \phi_i}{v_0 k_B T} \vec{E} \right] \quad (3.134)$$

Le signe devant β_λ (respectivement S_2) est positif (respectivement négatif) lorsque le gradient de concentration est dans la même direction que le champ magnétique et négatif (respectivement positif) lorsque les deux vecteurs sont dans des directions opposées.

3.4.3.3 Expression générale du flux

On définit, par analogie avec les notations de Kronecker, $\delta_{\vec{\nabla}T\vec{H}}$:

$$\delta_{\vec{\nabla}T\vec{H}} = \begin{cases} 0 & \text{si } \vec{\nabla}T \perp \vec{H} \\ 1 & \text{si } \vec{\nabla}T \parallel \vec{H} \text{ et que } \theta = 0 \\ -1 & \text{si } \vec{\nabla}T \parallel \vec{H} \text{ et que } \theta = \pi \end{cases} \quad (3.135)$$

Le flux devient alors :

$$\vec{J}_{N_i} = -D_i^0 \left[\left(\frac{1}{\chi_{CS}(\phi_i)} - \alpha_\lambda(\phi_i, H) + \delta_{\vec{\nabla}T\vec{H}} \beta_\lambda(\phi_i, H) \right) \vec{\nabla} \frac{\phi_i}{\nu_0} + \frac{\phi_i}{\nu_0} \frac{\widehat{S}_i^0 + k_B \left(S_1(\phi_i, H) - \delta_{\vec{\nabla}T\vec{H}} S_2(\phi_i, H) \right)}{k_B T} \vec{\nabla} T - \frac{\xi_i^0 e \cdot \phi_i}{\nu_0 k_B T} \vec{E} \right] \quad (3.136)$$

ou encore :

$$\boxed{\vec{J}_{N_i} = -\frac{D_i(\phi_i, H)}{\nu_0} \left[\vec{\nabla} \phi_i + \phi_i \frac{\widehat{S}_i(\phi_i, H)}{k_B T} \vec{\nabla} T - \frac{\xi_i(\phi_i, H) e \phi_i}{k_B T} \vec{E} \right]} \quad (3.137)$$

avec

$$D_i(\phi_i, H) = D_i^0 \left(\frac{1}{\chi_{CS}(\phi_i)} - \alpha_\lambda(\phi_i, H) + \delta_{\vec{\nabla}T\vec{H}} \beta_\lambda(\phi_i, H) \right) \quad (3.138)$$

$$\widehat{S}_i(\phi_i, H) = \frac{\widehat{S}_i^0 + k_B \left(S_1(\phi_i, H) - \delta_{\vec{\nabla}T\vec{H}} S_2(\phi_i, H) \right)}{\frac{1}{\chi_{CS}(\phi_i)} - \alpha_\lambda(\phi_i, H) + \delta_{\vec{\nabla}T\vec{H}} \beta_\lambda(\phi_i, H)} \quad (3.139)$$

$$\xi_i(\phi_i, H) = \frac{\xi_i^0}{\frac{1}{\chi_{CS}(\phi_i)} - \alpha_\lambda(\phi_i, H) + \delta_{\vec{\nabla}T\vec{H}} \beta_\lambda(\phi_i, H)} \quad (3.140)$$

Le coefficient de diffusion, l'entropie d'Eastman et le nombre sans dimension ξ se trouvent ainsi modifiés, d'une part par le terme de sphères dures et d'autre part par un terme magnétique. En champ nul et dans la limite d'une dilution infinie, $D_i(\phi_i, H)$, $\widehat{S}_i(\phi_i, H)$ et $\xi_i(\phi_i, H)$ valent respectivement D_i^0 , \widehat{S}_i^0 et ξ_i^0 .

Il convient de remarquer que l'équation 3.137 n'est valable que pour des gradients parallèles ou perpendiculaires au champ magnétique appliqué, dans le cas général, l'expression du flux est donnée par 3.130. Dans la suite de ce manuscrit, seuls les cas parallèle et perpendiculaire seront étudiés expérimentalement et nous nous limiterons donc à l'expression 3.137.

3.4.3.4 Résumé

La redéfinition des coefficients décrite dans la section précédente permet d'obtenir des expressions similaires du flux de particules dans le cas d'espèces ioniques classiques, supposées ponctuelles et diamagnétiques et dans le cas de particules colloïdales magnétiques chargées.

Flux d'une espèce ionique ponctuelle diamagnétique Pour une telle espèce, la fraction volumique ϕ n'est plus pertinente et il faut utiliser la concentration n_i . De même, l'espèce étant supposée ponctuelle, le terme ξ_i^0 n'est autre que la charge z_i de l'ion.

$$\vec{J}_{N_i} = -D_i^0 \left[\vec{\nabla} n_i + n_i \frac{\hat{S}_i^0}{k_B T} \vec{\nabla} T - n_i \frac{z_i e}{k_B T} \vec{E} \right] \quad (3.141)$$

Flux des particules colloïdales magnétiques chargées Dans le cadre de la théorie développée dans les sections précédentes, le flux d'une espèce de particules colloïdales magnétiques électriquement chargées s'écrit, pour un champ magnétique parallèle ou perpendiculaire aux gradients de concentration et de température :

$$\vec{J}_{N_i} = -\frac{D_i(\phi_i, H)}{\nu_0} \left[\vec{\nabla} \phi_i + \phi_i \frac{\hat{S}_i(\phi_i, H)}{k_B T} \vec{\nabla} T - \phi_i \frac{\xi_i(\phi_i, H) e}{k_B T} \vec{E} \right] \quad (3.142)$$

Les expressions étant très similaires, par soucis de simplicité, on omettra par la suite l'expression (ϕ_i, H) dans l'expression des coefficients pour les particules colloïdales et l'exposant 0 pour les ions ponctuels.

3.5 Coefficients Seebeck

Il est désormais possible de calculer le coefficient Seebeck interne Se_{int} de notre système, c'est à dire dans le volume de la solution (3.5.1), ainsi que le coefficient Seebeck thermogalvanique mesuré aux électrodes Se en présence d'un couple redox (3.5.3). Les champs électriques associés à ces deux coefficients sont représentés sur la figure 3.5. L'étude du coefficient Seebeck mesuré aux électrodes en l'absence de couple redox sera détaillée dans le chapitre 8. La partie 3.5.2 s'intéresse, quant à elle, au coefficient Ludwig-Soret et au phénomène de thermodiffusion. Nous verrons notamment que, dans le cas de particules chargées, les coefficients Seebeck interne et Ludwig-Soret sont étroitement liés.

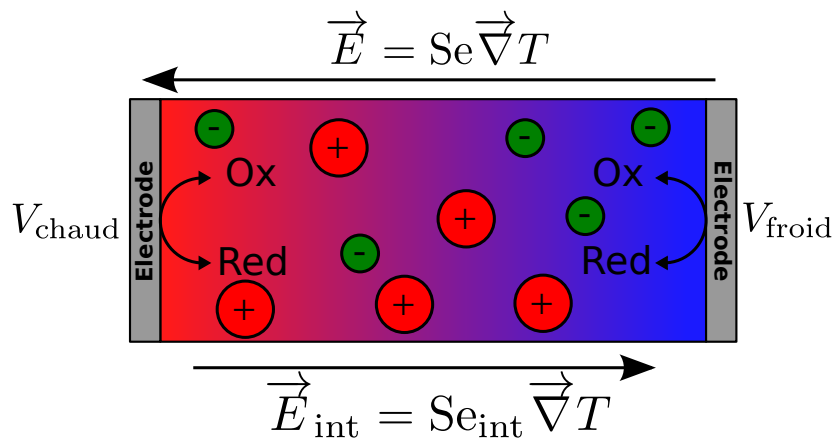


FIGURE 3.5 – Schéma des deux champs électriques d'une cellule thermogalvanique. Le champ électrique interne \vec{E}_{int} est créé dans le volume de la solution par le déplacement des ions dû au gradient de température. Le champ électrique thermogalvanique \vec{E} est créé entre les deux électrodes. Son expression est donnée par celle des potentiels de l'électrode chaude V_{chaud} et de l'électrode froide V_{froid} : $E = -\frac{V_{\text{chaud}} - V_{\text{froid}}}{l}$, l étant la distance entre les électrodes.

Les deux coefficients Seebeck, interne et thermogalvanique, bien que liés entre eux, sont générés par des processus physiques différents comme cela est détaillé théoriquement dans les paragraphes suivants, d'après la méthode proposée par Agar[8] et reprise dans [137]. Pour une même solution, leurs valeurs sont généralement différentes et leurs signes peuvent même être opposés.

3.5.1 Coefficient Seebeck interne

Le champ électrique interne \vec{E}_{int} est le champ ressenti par une particule chargée au sein du volume de la solution. Ce champ est celui qui intervient dans l'expression du flux de particules donné par l'équation 3.137. Ce champ électrique est fondamental pour un grand nombre de phénomènes de diffusion d'espèces chargées en solution comme cela a été montré, notamment par les travaux de Würger, Majee et coauteurs[198, 197, 318, 317, 315, 85, 196]. Il est cependant très difficilement mesurable expérimentalement, les mesures directes à l'aide d'électrodes étant proscrites du fait d'apparition de phénomènes surfaciques comme une double couche électrochimique en l'absence d'un couple redox ou un potentiel galvanique en sa présence. Le coefficient Seebeck interne associé à ce champ, pour une solution soumise à gradient de température, en circuit ouvert, est donné par :

$$\vec{E}_{\text{int}} = S_{\text{int}} \vec{\nabla} T \quad (3.143)$$

Son expression peut-être obtenue analytiquement dans deux cas particuliers : juste après que le gradient de température a été imposé et à l'équilibre de Soret, c'est-à-dire à l'état stationnaire lorsque les courants de particules sont tous nuls.

3.5.1.1 État initial

On part d'un système homogène et on suppose que le gradient de température est imposé instantanément, c'est à dire que la diffusivité thermique de la solution est très grande devant le coefficient de diffusion des espèces. Cette hypothèse sera vérifiée expérimentalement dans la partie 4.2.2. L'application de ce gradient de température soumet toutes les particules, neutres ou chargées, à une force d'origine thermique :

$$\hat{S}_i \vec{\nabla} T \quad (3.144)$$

qui va entraîner leur déplacement. Les particules chargées ayant le coefficient de diffusion le plus élevé vont diffuser plus rapidement que les particules chargées plus lentes, entraînant la création d'un champ électrique dans la solution. Ce champ va avoir tendance à "tirer" les particules les plus lentes et à "ralentir" les particules les plus rapides. Il est donc intimement lié aux coefficients de diffusion et à la charge des espèces. On notera en particulier que le temps de diffusion global des espèces chargées sera donc lié au temps de diffusion de l'espèce la plus lente de la solution. Ce champ initial peut être exprimé analytiquement en remarquant qu'à l'état initial, la concentration de toutes les espèces est encore homogène.

$$\forall i, \quad \vec{\nabla} n_i = \vec{0} \quad (3.145)$$

L'expression 3.137 devient donc :

$$\vec{J}_{N_i} = -D_i \left[n_i \frac{\hat{S}_i}{k_B T} \vec{\nabla} T - n_i \frac{\xi_i e}{k_B T} \vec{E}_{\text{int}}^{\text{ini}} \right] \quad (3.146)$$

De plus, le courant électrique total est nul car notre solution est en circuit ouvert.

$$\sum_i z_i e \vec{J}_{N_i} = \vec{0} \quad (3.147)$$

avec z_i la charge intervenant dans l'équation de neutralité électrique de la solution. z_i correspond donc à la charge effective statique des particules colloïdales. On peut alors exprimer $\vec{E}_{\text{int}}^{\text{ini}}$:

$$\left[\sum_i z_i e^2 n_i D_i \frac{\xi_i}{k_B T} \right] \vec{E}_{\text{int}}^{\text{ini}} = \left[\sum_i z_i e n_i D_i \frac{\hat{S}_i}{k_B T} \right] \vec{\nabla} T \quad (3.148)$$

$$\vec{E}_{\text{int}}^{\text{ini}} = \frac{\sum_i z_i e n_i D_i \hat{S}_i}{\sum_i z_i e^2 n_i D_i \xi_i} \vec{\nabla} T \quad (3.149)$$

$$\vec{E}_{\text{int}}^{\text{ini}} = \left[\sum_i t_i \frac{\hat{S}_i}{\xi_i e} \right] \vec{\nabla} T \quad (3.150)$$

avec :

$$t_i = \frac{z_i \xi_i e^2 n_i D_i}{\sum_i z_i \xi_i e^2 n_i D_i} = \frac{\sigma_i}{\sigma_{\text{tot}}} \quad (3.151)$$

t_i est le nombre de Hittorf, il est égal au rapport de la conductivité de l'espèce i et de la conductivité totale de la solution. t_i correspond donc à la fraction de conductivité portée par l'espèce i . Le champ électrique interne initial est indépendant des concentrations absolues, et sera même présent dans de l'eau ultrapure du fait de l'autoprotolyse. La contribution d'une espèce donnée est également proportionnelle à l'entropie d'Eastman de cette dernière, c'est à dire à la force thermique subie par la particule. Par définition, le coefficient Seebeck interne initial s'exprime alors comme :

$$\boxed{\text{Se}_{\text{int}}^{\text{ini}} = \sum_i t_i \frac{\hat{S}_i}{\xi_i e}} \quad (3.152)$$

3.5.1.2 État stationnaire : équilibre de Soret

Si on attend suffisamment longtemps, typiquement plusieurs fois le temps caractéristique de diffusion des particules les plus lentes, le système soumis au gradient de température atteint un état stationnaire. Le courant de particules dû à la force d'origine thermique est compensé par le courant en sens opposé dû au gradient de concentration qui s'est créé pour les particules neutres et par les courants dûs au gradient de concentration et au champ électrique interne pour les particules chargées. Cet état, bien que n'étant pas rigoureusement un état d'équilibre du fait de l'inhomogénéité de température, est appelé équilibre de Soret. Il est décrit par l'annulation de tous les courants de particules.

$$\forall i, \quad \vec{J}_{N_i} = \vec{0} \quad (3.153)$$

ou encore :

$$\vec{\nabla} n_i + n_i \frac{\hat{S}_i}{k_B T} \vec{\nabla} T - n_i \frac{\xi_i e}{k_B T} \vec{E}_{\text{int}} = \vec{0} \quad (3.154)$$

Afin d'exploiter la neutralité électrique qui est conservée en tout point du volume du liquide, les équations 3.154 sont multipliées par les charges z_i et additionnées.

$$\sum_i z_i \vec{\nabla} n_i + \sum_i z_i n_i \frac{\hat{S}_i}{k_B T} \vec{\nabla} T - \sum_i z_i n_i \frac{\xi_i e}{k_B T} \vec{E}_{\text{int}}^{\text{Eq}} = \vec{0} \quad (3.155)$$

On remarque alors que :

$$\sum_i z_i \vec{\nabla} n_i = \sum_i \vec{\nabla} (z_i n_i) \quad (3.156)$$

$$= \vec{\nabla} \left(\sum_i z_i n_i \right) \quad (3.157)$$

$$= \vec{0} \quad (3.158)$$

et on peut exprimer le champ électrique stationnaire comme :

$$\sum_i z_i n_i \frac{\xi_i e}{k_B T} \vec{E}_{\text{int}}^{\text{Eq}} = \sum_i z_i n_i \frac{\hat{S}_i}{k_B T} \vec{\nabla} T \quad (3.159)$$

$$\vec{E}_{\text{int}}^{\text{Eq}} = \frac{\sum_i z_i n_i \hat{S}_i}{e \cdot \sum_i z_i \xi_i n_i} \vec{\nabla} T \quad (3.160)$$

Le champ électrique stationnaire est donc indépendant des coefficients de diffusion des espèces. Le coefficient Seebeck interne à l'équilibre de Soret s'exprime alors :

$$\boxed{\text{Se}_{\text{int}}^{\text{Eq}} = \frac{\sum_i z_i n_i \hat{S}_i}{e \cdot \sum_i z_i \xi_i n_i}} \quad (3.161)$$

3.5.2 Coefficient Ludwig-Soret

Le coefficient Ludwig-Soret, S_T , est défini à l'équilibre de Soret comme :

$$\frac{\vec{\nabla} n}{n} = -S_T \vec{\nabla} T \quad (3.162)$$

Il est défini de telle sorte que S_T soit positif pour des particules thermophobes et négatif pour des particules thermophiles. Afin d'obtenir son expression pour une espèce i donnée, réécrivons l'équation 3.154 en utilisant le coefficient Seebeck :

$$\vec{\nabla} n_i + \left(n_i \frac{\hat{S}_i}{k_B T} - n_i \frac{\xi_i e}{k_B T} \cdot \text{Se}_{\text{int}}^{\text{Eq}} \right) \vec{\nabla} T = \vec{0} \quad (3.163)$$

et donc :

$$\frac{\vec{\nabla} n_i}{n_i} = - \left(\frac{\hat{S}_i}{k_B T} - \frac{\xi_i e}{k_B T} \cdot \text{Se}_{\text{int}}^{\text{Eq}} \right) \vec{\nabla} T \quad (3.164)$$

et le coefficient Ludwig-Soret s'écrit :

$$\boxed{S_T = \frac{\hat{S}_i}{k_B T} - \frac{\xi_i e}{k_B T} \cdot \text{Se}_{\text{int}}^{\text{Eq}}} \quad (3.165)$$

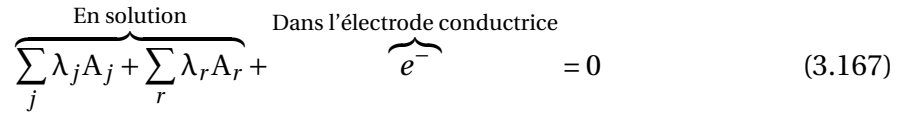
Pour une particule chargée, le coefficient Soret est donc fortement dépendant du coefficient Seebeck interne et notamment de toutes les autres espèces chargées en solution. Ce résultat a été mis en lumière théoriquement par les travaux récents de Würger et co-auteurs[315, 316, 317, 197, 198, 85]. Expérimentalement, il a ainsi été montré que pour des nanoparticules chargées identiques, la substitution d'un contre-ion lithium par un contre-ion tetrabutylammonium pouvait faire passer les particules de thermophiles à thermophobes[93]. Des résultats similaires ont également été observés pour la thermodiffusion de solutions micellaires en remplaçant les ions OH^- dissous en solution par des ions Cl^- [300].

3.5.3 Coefficient Seebeck thermogalvanique

Le coefficient Seebeck thermogalvanique est défini par la différence de potentiel entre les deux électrodes, supposées identiques, en présence d'un couple redox dans la solution :

$$Se = -\frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (3.166)$$

avec V le potentiel de chacune des électrodes. La différence de potentiel associée, est, contrairement au champ électrique interne, facilement mesurable avec un électromètre en utilisant des électrodes idéalement polarisables, par exemple en platine. Pour exprimer le potentiel d'une telle électrode, il nous faut écrire l'équation de la réaction d'oxydo-réduction, supposée réversible. Dans le cas général, on peut écrire cette dernière de telle sorte qu'un seul électron soit échangé. Elle se met alors sous la forme :



avec A_j toutes les espèces chimiques ioniques intervenant dans la réaction d'oxydoréduction, A_r toutes les espèces neutres intervenant dans cette même réaction et λ_j et λ_r des nombres rationnels. On suppose que toutes les espèces intervenant dans cette réaction peuvent être considérées comme ponctuelles et diamagnétiques ; c'est-à-dire que les particules colloïdales éventuellement présentes dans la solution ne participent pas à la réaction redox. Cette hypothèse est généralement vérifiée.

Dans le cas le plus simple, $j = 2$, $r = 0$ et la réaction s'écrit :



Dans ce cas, $\lambda_{\text{Ox}} = 1$ et $\lambda_{\text{Red}} = -1$. Une molécule d'oxydant (respectivement réducteur) en solution peut prendre (donner) un électron à l'électrode conductrice pour devenir une molécule de réducteur (oxydant). Un exemple de couple redox réversible très utilisé dans les cellules thermogalvaniques en milieu aqueux est le couple $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$.

A l'équilibre thermodynamique local au voisinage de l'électrode, l'équation 3.167 traduit une condition sur les potentiels électrochimiques $\tilde{\mu}_j$ (pour les espèces chargées) et chimiques μ_r (pour les espèces neutres) :

$$\sum_j \lambda_j \tilde{\mu}_j + \sum_r \lambda_r \mu_r + \tilde{\mu}_{e^-} = 0 \quad (3.170)$$

Le potentiel électrochimique s'écrit :

$$\tilde{\mu}_j = \mu_j + z_j e V^i \quad (3.171)$$

et

$$\tilde{\mu}_{e^-} = \mu_{e^-} - e V^{\text{electrode}} \quad (3.172)$$

avec V^i le potentiel interne de la solution au niveau de l'électrode et $V^{\text{electrode}}$ le potentiel dans l'électrode conductrice. On peut écrire l'équation 3.170 au niveau de chacune des deux électrodes à des températures différentes et en soustrayant ces deux équations on obtient :

$$e \Delta V^{\text{electrode}} = \sum_j \lambda_j (\Delta \mu_j + z_j e \Delta V^i) + \sum_r \lambda_r \Delta \mu_r + \Delta \mu_{e^-} \quad (3.173)$$

$$= \sum_j \lambda_j \Delta \mu_j + \Delta V^i \cdot e \cdot \sum_j (\lambda_j z_j) + \sum_r \lambda_r \Delta \mu_r + \Delta \mu_{e^-} \quad (3.174)$$

or, on sait que, par conservation de la charge (équation 3.167) :

$$\sum_j \lambda_j z_j = 1 \quad (3.175)$$

et par ailleurs :

$$\Delta V^i = -Se_{\text{int}} \cdot \Delta T \quad (3.176)$$

avec ΔT la différence de température entre les deux électrodes. On obtient alors :

$$e\Delta V^{\text{electrode}} = \sum_j \lambda_j \Delta \mu_j - e \cdot Se_{\text{int}} \cdot \Delta T + \sum_r \lambda_r \Delta \mu_r + \Delta \mu_{e^-} \quad (3.177)$$

$$Se = -\frac{\Delta V^{\text{electrode}}}{\Delta T} = -\frac{1}{e \cdot \Delta T} \left(\sum_j \lambda_j \Delta \mu_j + \sum_r \lambda_r \Delta \mu_r + \Delta \mu_{e^-} \right) + Se_{\text{int}} \quad (3.178)$$

On suppose, de plus, que la différence du potentiel chimique des électrons entre les deux électrodes conductrices est négligeable, c'est-à-dire qu'on néglige le coefficient Seebeck du métal (de l'ordre du $\mu\text{V/K}$) devant celui de la solution (de l'ordre du mV/K). On obtient donc :

$$\Delta \mu_{e^-} = 0 \quad (3.179)$$

et donc :

$$\boxed{Se = Se_{\text{int}} - \frac{1}{e \cdot \Delta T} \left(\sum_j \lambda_j \Delta \mu_j + \sum_r \lambda_r \Delta \mu_r \right)} \quad (3.180)$$

Le coefficient Seebeck mesuré aux électrodes est donc la somme de deux termes d'origines distinctes : le coefficient Seebeck interne créé par l'ensemble des ions en solution et un second terme lié au couple redox. A nouveau, il est possible de l'exprimer analytiquement à l'instant initial et à l'équilibre de Soret.

3.5.3.1 État initial

A l'état initial, toutes les concentrations sont homogènes et on peut écrire, à l'ordre 1 :

$$\Delta \mu_j = \frac{\partial \mu_j}{\partial n_j} \Delta n_j + \frac{\partial \mu_j}{\partial T} \Delta T = \frac{\partial \mu_j}{\partial T} \Delta T \quad (3.181)$$

$$\Delta \mu_r = \frac{\partial \mu_r}{\partial n_r} \Delta n_r + \frac{\partial \mu_r}{\partial T} \Delta T = \frac{\partial \mu_r}{\partial T} \Delta T \quad (3.182)$$

$$(3.183)$$

car $\forall j, \Delta n_j = 0$ et $\forall r, \Delta n_r = 0$. De plus, la dérivée du potentiel chimique par rapport à la température est égale à l'opposée de l'entropie partielle (voir partie 3.4.1.2) et donc le coefficient Seebeck initial se réécrit :

$$Se^{\text{ini}} = \frac{1}{e} \left(\underbrace{\sum_j \lambda_j s_j + \sum_r \lambda_r s_r}_{-\Delta s_{rc}} \right) + Se_{\text{int}} \quad (3.184)$$

On a donc fait apparaître le terme Δs_{rc} qui est l'entropie de la réaction redox. L'expression finale du coefficient Seebeck initial peut donc s'écrire, en utilisant 3.152 [137, 255] :

$$\boxed{Se^{\text{ini}} = \frac{1}{e} \left(-\Delta s_{rc} + \sum_i \frac{t_i \widehat{S}_i}{\xi_i} \right)} \quad (3.185)$$

Le coefficient Seebeck thermogalvanique initial, mesuré entre les deux électrodes à des températures différentes est donc la somme de deux termes, un terme purement thermogalvanique lié au couple redox et un terme de thermodiffusion lié à tous les ions en solution.

Entropie de la réaction redox Le premier terme de l'équation 3.185 est l'entropie de la réaction du couple redox. Ce terme peut être exprimé par l'équation de Nernst[223] :

$$\Delta s_{rc} = \Delta s_{rc}^0 + \frac{k_B}{\Delta T} \left[T_{\text{chaud}} \ln \left(\prod_j (a_{\text{chaud}}^j)^{\lambda_j} \cdot \prod_r (a_{\text{chaud}}^r)^{\lambda_r} \right) - T_{\text{froid}} \ln \left(\prod_j (a_{\text{froid}}^j)^{\lambda_j} \cdot \prod_r (a_{\text{froid}}^r)^{\lambda_r} \right) \right] \quad (3.186)$$

avec Δs_{rc}^0 l'entropie de réaction standard du couple redox et T_{chaud} et T_{froid} les températures des deux électrodes. $a = \gamma \cdot n$ est l'activité qui est le produit, pour chaque espèce, de la concentration n par le coefficient d'activité γ . Ce dernier dépend notamment de la force ionique de la solution[71] qui s'exprime comme :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i n_i z_i^2 \quad (3.187)$$

Ce premier terme est donc indirectement modifié par tous les ions en solution, même ceux ne participant pas à la réaction redox.

Terme thermodiffusif Le second terme de l'équation 3.185 est, lui, d'origine purement thermodiffusive. Il est égal au coefficient Seebeck interne créé dans le volume de la solution par la mise en mouvement des ions par le gradient de température appliqué. La somme composant ce terme porte sur l'ensemble des ions en solution, même ceux n'intervenant pas dans l'équation redox. Il est donc théoriquement possible d'accroître ou de diminuer le potentiel d'une solution thermogalvanique en lui additionnant des particules chargées. Pour les ions ordinaires dont l'entropie d'Eastman est faible, ce terme est négligeable devant l'entropie de réaction redox; cependant, pour des particules colloïdales, ce terme peut devenir du même ordre de grandeur que Δs_{rc} . Cet aspect sera discuté plus en détail dans le chapitre 6.

3.5.3.2 État stationnaire

À l'équilibre de Soret, tous les courants de particules sont nuls et l'équation 3.25 donne, les espèces du couple redox étant diamagnétiques :

$$\forall j \quad \vec{\nabla} \tilde{\mu}_j = \vec{\nabla} \mu_j + \vec{\nabla} \mu_j^e = \vec{\nabla} \mu_j - z_j e \vec{E}_{\text{int}} = \vec{\nabla} \mu_j - z_j e \cdot \text{Se}_{\text{int}} \vec{\nabla} T = -\bar{\bar{S}}_j \vec{\nabla} T \quad (3.188)$$

$$\forall r \quad \vec{\nabla} \tilde{\mu}_r = \vec{\nabla} \mu_r = -\bar{\bar{S}}_r \vec{\nabla} T \quad (3.189)$$

En intégrant ces équations entre l'électrode chaude et l'électrode froide et en supposant que les entropies transportées sont constantes sur toute la cellule :

$$\forall j \quad \Delta \mu_j = z_j e \cdot \text{Se}_{\text{int}}^{\text{Eq}} \Delta T - \bar{\bar{S}}_j \Delta T \quad (3.190)$$

$$\forall r \quad \Delta \mu_r = -\bar{\bar{S}}_r \Delta T \quad (3.191)$$

On peut donc réécrire le second terme de l'équation 3.180, en utilisant 3.175 :

$$\sum_j \lambda_j \Delta \mu_j + \sum_r \lambda_r \Delta \mu_r = \sum_j \lambda_j z_j \cdot (e \cdot \text{Se}_{\text{int}}^{\text{Eq}} \Delta T) - \sum_j \lambda_j \bar{\bar{S}}_j \Delta T - \sum_r \lambda_r \bar{\bar{S}}_r \Delta T \quad (3.192)$$

$$= \left[\text{Se}_{\text{int}}^{\text{Eq}} - \frac{1}{e} \left(\sum_j \lambda_j \bar{\bar{S}}_j + \sum_r \lambda_r \bar{\bar{S}}_r \right) \right] e \Delta T \quad (3.193)$$

et le coefficient Seebeck stationnaire s'écrit :

$$\text{Se}^{\text{Eq}} = \text{Se}_{\text{int}}^{\text{Eq}} - \text{Se}_{\text{int}}^{\text{Eq}} + \frac{1}{e} \left(\sum_j \lambda_j \bar{\bar{S}}_j + \sum_r \lambda_r \bar{\bar{S}}_r \right) \quad (3.194)$$

$$= \frac{1}{e} \left(\sum_j \lambda_j \bar{\bar{S}}_j + \sum_r \lambda_r \bar{\bar{S}}_r \right) \quad (3.195)$$

Le coefficient Seebeck interne se simplifie : le réarrangement du couple redox après diffusion écrante complètement le champ électrique interne de la solution. A l'équilibre de Soret, le coefficient Seebeck ne dépend donc plus que des espèces intervenant dans la réaction d'oxydo-réduction. Sachant que, par définition :

$$\forall j, \quad \bar{\bar{S}}_j = \hat{S}_j + s_j \quad (3.196)$$

On peut réécrire le coefficient Seebeck stationnaire sous la forme :

$$\text{Se}^{\text{Eq}} = \frac{1}{e} \left(\underbrace{\sum_j \lambda_j s_j + \sum_r \lambda_r s_r}_{-\Delta s_{rc}} + \sum_j \lambda_j \hat{S}_j + \sum_r \lambda_r \hat{S}_r \right) \quad (3.197)$$

$$\boxed{\text{Se}^{\text{Eq}} = \frac{1}{e} \left(-\Delta s_{rc} + \sum_j \lambda_j \hat{S}_j + \sum_r \lambda_r \hat{S}_r \right)} \quad (3.198)$$

3.5.3.3 Différence entre coefficients Seebeck stationnaire et initial

En supposant que la force ionique ne varie que faiblement à proximité des électrodes entre l'état initial et l'état stationnaire (cette hypothèse ne sera pas toujours vérifiée), la différence entre les coefficients Seebeck stationnaire et initial peut s'exprimer simplement à partir des équations 3.185 et 3.198.

$$\boxed{\Delta \text{Se} = \frac{1}{e} \left(\sum_j \lambda_j \hat{S}_j + \sum_r \lambda_r \hat{S}_r - \sum_i \frac{t_i \hat{S}_i}{\xi_i} \right)} \quad (3.199)$$

La différence ne dépend donc plus que des entropies d'Eastman et des charges de toutes les espèces en solution, l'entropie de la réaction du couple redox s'étant simplifiée.

Chapitre 4

Démarche expérimentale

Sommaire

4.1 Introduction	77
4.2 Cellule de mesure et contrôle de la température	77
4.2.1 Cellule de mesure	77
4.2.1.1 Électrodes	78
Électrodes de platine polycristallin	78
Électrodes de platine monocristallin	78
Électrodes en carbone vitreux	79
4.2.2 Contrôle de température	79
4.2.2.1 Gradient de température	79
Dynamique	79
4.2.2.2 Incertitudes	80
4.3 Mesures électriques	81
4.3.1 Circuit ouvert	82
4.3.1.1 Mesure du coefficient Seebeck	82
4.3.1.2 Incertitudes	83
Incertitude globale du coefficient Seebeck	83
4.3.2 Puissance	84
4.3.2.1 Dynamique	84
4.3.2.2 Courbes courant-tension et courant-puissance	85
Résistance interne du générateur	85
Puissance maximale	86
4.3.2.3 Incertitudes	86
Incertitude sur l'intensité	86
Incertitude sur la puissance	87
Incertitude sur la puissance maximale	87
4.3.3 Conductivité	87
4.3.3.1 Principe de mesure	87
4.3.3.2 Étalonnage de la cellule	88
4.3.3.3 Incertitudes	89
Mesure de la résistance de l'électrolyte	89
Constante de cellule	89
Incertitude sur la conductivité	89
4.4 Application d'un champ magnétique	89

4.4.1	Champ perpendiculaire au gradient de température	90
4.4.1.1	Étalonnage axial	90
4.4.1.2	Étalonnage radial	92
4.4.1.3	Composante du champ selon y et z	92
4.4.1.4	Influence du champ magnétique horizontal sur le système de mesure	93
4.4.2	Champ parallèle au gradient de température	93
4.4.2.1	Aimant de 43 kA/m	94
4.4.2.2	Aimant de 106 kA/m	94
4.4.2.3	Influence du champ magnétique vertical sur le système de mesure	95
4.4.3	Résumé	95

4.1 Introduction

Ce chapitre s'intéresse aux différents systèmes et procédures de mesure expérimentaux utilisés pour obtenir les données présentées dans les chapitres 5, 6 et 7. Pour chaque grandeur mesurée, on s'intéressera en particulier aux estimations des incertitudes associées. Enfin, la validité de plusieurs hypothèses faites pour les besoins de la théorie du chapitre 3 comme l'application instantanée du gradient de température ou l'homogénéité d'un champ magnétique appliqué seront discutées.

Afin de mesurer le coefficient Seebeck d'un liquide complexe et les grandeurs associées à son calcul théorique, un dispositif de mesure maison a été développé. Ce dispositif est constitué d'une cellule de mesure, d'un système de contrôle de la température et d'un système de mesure électrique. Il est décrit schématiquement sur la figure 4.1. Nous nous intéresserons dans un premier temps à la cellule de mesure et au dispositif de contrôle de sa température (4.2), puis nous détaillerons les dispositifs de mesure électrique (4.3) avant de nous intéresser aux montages expérimentaux développés pour l'application de champs magnétiques (4.4).

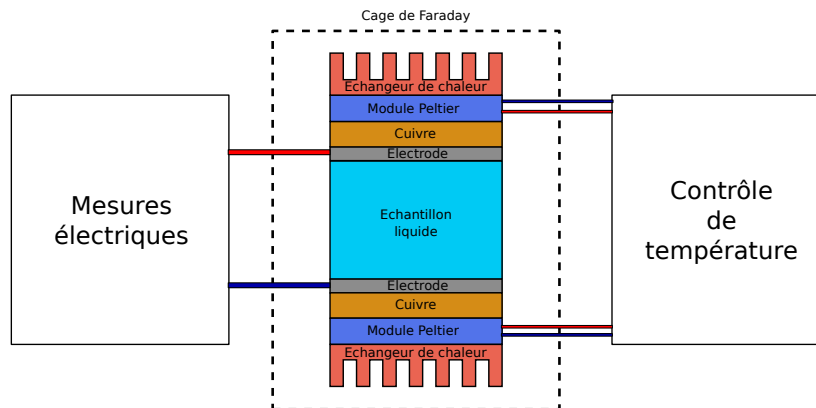


FIGURE 4.1 – Principe de mesure thermoélectrique d'un échantillon liquide.

4.2 Cellule de mesure et contrôle de la température

4.2.1 Cellule de mesure

La cellule de mesure maison[41, 255] est constituée d'un corps cylindrique en polytétrafluoroéthylène (PTFE), percé en son centre sur un diamètre de 6 mm (figure 4.2a). Le PTFE a été retenu car c'est un excellent isolant électrique (conductivité électrique de $\sim 10^{-16} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$) et un bon isolant thermique (conductivité thermique de $\sim 0,25 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ < conductivité thermique des liquides). La cellule est hermétiquement fermée des deux côtés par des électrodes pressées contre le téflon à l'aide de pièces en cuivre. L'étanchéité est assurée par des joints en fluorocarbure et deux trous sont percés dans les pièces en cuivre afin de permettre l'insertion d'une sonde de température et d'une connexion électrique. Le liquide est inséré dans la cellule à l'aide d'une seringue via un trou de 1 mm à mi-hauteur de la cavité comme présenté sur la figure 4.2b. Le volume de liquide contenu dans la cavité est alors de 170 mm^3 et la surface de chaque électrode en contact avec ce liquide est de 28 mm^2 .

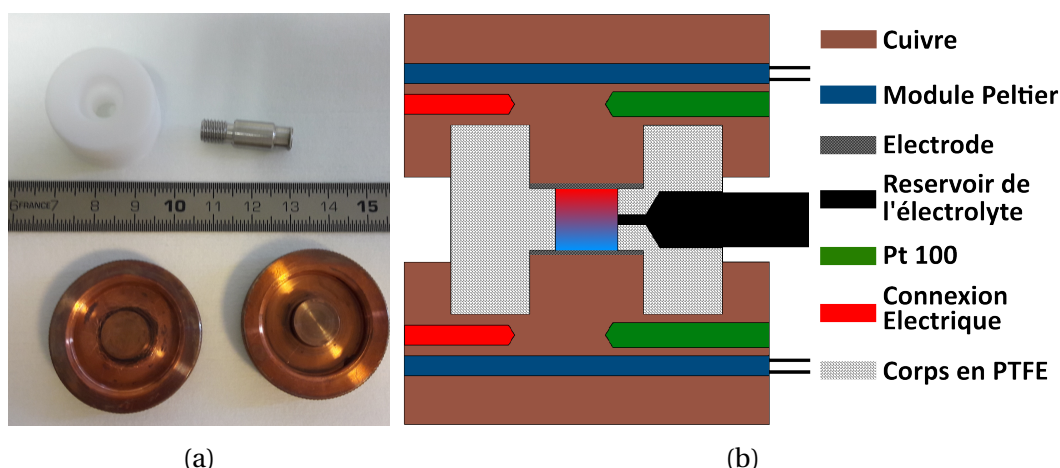


FIGURE 4.2 – (a) : cellule démontée, (b) : schéma de la cellule

4.2.1.1 Électrodes

La conception de la cellule de mesure permet de changer facilement le type d'électrode utilisé. Il suffit que ces dernières soient cylindriques, de diamètre compris entre 10 et 11 mm afin d'assurer l'étanchéité. Dans le cadre de ces travaux de recherche, des mesures ont été faites avec trois types différents d'électrodes : des électrodes en platine polycristallin (figure 4.3a), des électrodes en platine monocristallin (figure 4.3b) et des électrodes en carbone vitreux (figure 4.3c). Ces électrodes ont été choisies pour leur grande stabilité électrochimique et leur résistance à la corrosion. Avant chaque utilisation, les électrodes sont nettoyées dans un bain d'acide chlorhydrique concentré (37% σ -Aldrich) puis lavées avec de l'eau ultrapure (*Milli-Q*) dans un bain à ultrasons.

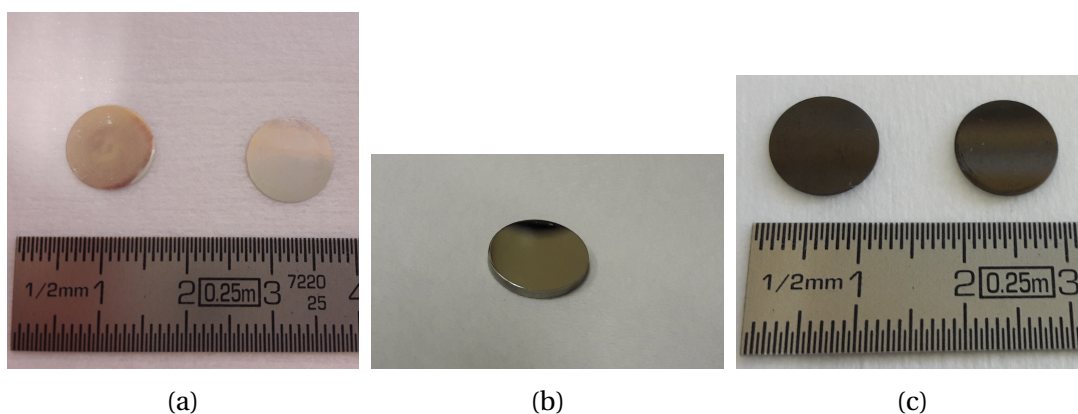


FIGURE 4.3 – Électrode en (a) : platine polycristallin, (b) : platine monocristallin et (c) : carbone vitreux

Électrodes de platine polycristallin Ces électrodes sont découpées à l'aide d'un poinçon à partir d'une feuille de platine (99,99%, *Alfa Aesar*) de 100 μm d'épaisseur. Leur diamètre est de 10,8 mm.

Électrodes de platine monocristallin Les électrodes de platine monocristallin (99,999%, *Mateck*) ont un diamètre de 10 mm et une épaisseur de 1 mm. Leur orientation est (100) pour une rugosité inférieure à 10 nm après découpage des électrodes.

Électrodes en carbone vitreux Les électrodes en carbone vitreux (*Graphitech*) font 10,8 mm de diamètre pour une épaisseur de 0,5 mm.

4.2.2 Contrôle de température

Le contrôle de température de chacune des électrodes est assuré au moyen de modules Peltier (figure 4.1). Chacune des pièces en cuivre de la cellule est placée en contact avec un module Peltier (*Marlow Industries*). La face externe de ce module est thermalisée par un échangeur de chaleur : radiateur avec ventilateur ou cuivre thermalisé à 18°C par un circuit d'eau (bain thermostaté *Lauda*). La température de chacune des pièces en cuivre est mesurée à l'aide d'un thermomètre à résistance de platine (Pt100, *Radiospare*) de classe A. Pour plus de précision, la mesure de résistance est effectuée au moyen de quatre fils, deux pour le courant et deux pour la lecture de tension. Un contrôleur de température *SRS PTC10* ou *Lakeshore 340* contrôle alors la température de la pièce en cuivre au moyen d'un système de régulation PID. Le cuivre et les matériaux des électrodes étant de bons conducteurs thermiques et la masse de cuivre étant bien supérieure à celle des électrodes (tableau 4.1), la température des électrodes est supposée identique à celle des pièces en cuivre.

TABLEAU 4.1 – Conductivité thermique [127, 113] et masse des électrodes et des pièces en cuivre

	Pièce en		Électrode en	
	cuivre	Pt mono	Pt poly	carbone vitreux
Conductivité thermique (W*m ⁻¹ *K ⁻¹)	401	>71,6	71,6	6,3
Masse (g)	58	1,7	0,2	0,06

4.2.2.1 Gradient de température

Le dispositif de contrôle permet d'appliquer un gradient de température à la cellule. Généralement, afin de limiter au maximum les phénomènes de convection, la cellule est chauffée par le haut. Comme vérifié expérimentalement par ajout de thermocouples à différentes hauteurs dans une cellule similaire en téflon [42, 332, 137] et par simulation numérique (*Comsol*), le gradient de température est constant et vertical. On peut donc écrire :

$$\vec{\nabla}T = \frac{T_{haut} - T_{bas}}{l} \vec{u}_z \quad (4.1)$$

avec T_{haut} la température de l'électrode du haut, T_{bas} la température de l'électrode du bas et l la distance entre les deux électrodes. Pour une différence de température de 10 K et une distance entre les électrodes de 6 mm, le gradient de température est donc de ~1700 K/m.

Dynamique Dans le chapitre 3, le gradient de température est supposé instantanément appliqué à la solution. En réalité, la thermalisation du liquide dans la cellule n'est pas instantanée et le temps caractéristique de thermalisation s'exprime comme :

$$\tau = \frac{l^2}{\pi^2 \cdot D} \quad (4.2)$$

$$D = \frac{\kappa}{\rho \cdot c} \quad (4.3)$$

avec D la diffusivité thermique du liquide, κ sa conductivité thermique, ρ sa masse volumique et c sa capacité calorifique. Pour de l'eau pure, on obtient alors :

$$D = \frac{0,6}{1000 \cdot 4180} = 1,4 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (4.4)$$

$$\tau = \frac{(0,006)^2}{\pi^2 \cdot D} = 25 \text{ s} \quad (4.5)$$

Le gradient de température est donc atteint quelques minutes après que les électrodes ont atteint leur température finale. Comme présenté sur la figure 4.4b, il faut environ 3 minutes pour que les électrodes aient atteint leur température finale lors d'un changement de température, le gradient de température est donc établi au bout d'environ 5 minutes après le changement de température pour un liquide à base d'eau. On peut obtenir une mesure plus précise du temps de thermalisation de la cellule en mesurant la conductivité, à l'aide du dispositif présenté à la section 4.3.3. Cette mesure est très sensible à la température, de l'ordre de 2 %/°C et est présentée sur la figure 4.4a. Le temps caractéristique d'établissement de la température, mesuré expérimentalement, est de :

$$\tau_{exp} \approx 0,55 \text{ min} = 33 \text{ s} \quad (4.6)$$

Ce temps est comparable au temps calculé à l'équation 4.5 et à celui mesuré dans le cadre de simulations *Comsol*, ce qui confirme notre théorie. On peut donc considérer que la température a atteint son état stationnaire après $6 \cdot \tau$ soit 3 minutes. Cette valeur expérimentale est très faible devant le temps caractéristique de diffusion des ions en solution (voir équation 4.14). Elle valide l'hypothèse utilisée dans le chapitre 3 selon laquelle le gradient de température est considéré comme appliqué instantanément à la cellule.

Une autre approche en ce sens consiste à comparer, non pas les temps, mais directement la diffusivité thermique de la solution au coefficient de diffusion des espèces. L'ordre de grandeur du coefficient de diffusion d'un ion dans l'eau est de $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ [127] et atteint $10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ [22] pour des particules de taille nanométrique. Ces coefficients de diffusion sont de deux à quatre ordres de grandeur plus faibles que la diffusivité thermique, calculée à l'équation 4.4.

4.2.2.2 Incertitudes

L'incertitude sur une mesure de température absolue est (voir annexe A.4) :

$$s_T = 0,12 \text{ }^\circ\text{C} \quad (4.7)$$

Dans le cas d'une mesure de différence de température de 10 °C faite avec une même sonde, par exemple si l'on fait passer le haut de la cellule de 20 à 30 °C, l'incertitude est :

$$s_{\Delta T} = 0,03 \text{ }^\circ\text{C} \quad (4.8)$$

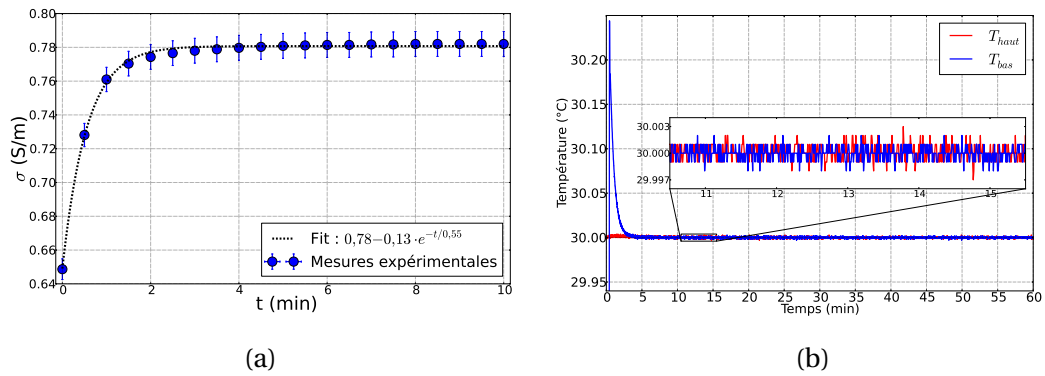


FIGURE 4.4 – (a) : mesure expérimentale de la conductivité en fonction du temps pour un créneau de température. La cellule est initialement à 25 °C et à $t = 0$ s, l'ordre est donné au contrôleur de température de passer à 35 °C. La cellule contient une solution aqueuse avec 0,90 % de nanoparticules et 3 mM de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 / \text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ et est soumise à un champ magnétique vertical de 1330 G. Les barres d'erreur correspondent à deux fois l'écart à la moyenne (intervalle de confiance de 95 %). (b) : mesure expérimentale de la température de la cellule. La courbe bleue correspond à la température de la pièce en cuivre du bas et la courbe rouge à celle de la pièce en cuivre du haut. A $t = 0$ s, la consigne pour la pièce en cuivre du bas passe de 20 à 30 °C. La température est stabilisée au bout d'environ 3 minutes et le dépassement de la consigne est inférieur à 0,25 °C. Une fois la température stabilisée, les oscillations ont une amplitude maximale inférieure à 0,003 °C et un écart-type de 0,0008 °C. La fréquence d'acquisition des données est de 2 Hz.

4.3 Mesures électriques

Pour les mesures électriques, la cellule, remplie de la solution à étudier, est placée dans une cage de Faraday constituée de plaques de cuivre de 3 mm d'épaisseur afin de limiter au maximum les perturbations électromagnétiques (figure 4.5). Trois types de mesures électriques peuvent ensuite être réalisées : des mesures de tension en circuit ouvert (4.3.1), des mesures de la puissance produite par la solution thermoélectrique en présence d'un gradient de température (4.3.2) et des mesures de conductivité de la solution (4.3.3).

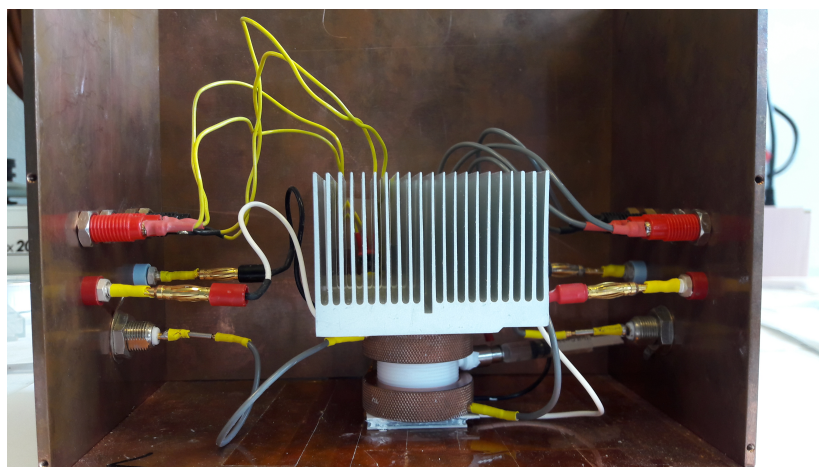


FIGURE 4.5 – Cellule pleine dans la cage de Faraday avec les connexions électriques et les connexions pour le contrôle des températures.

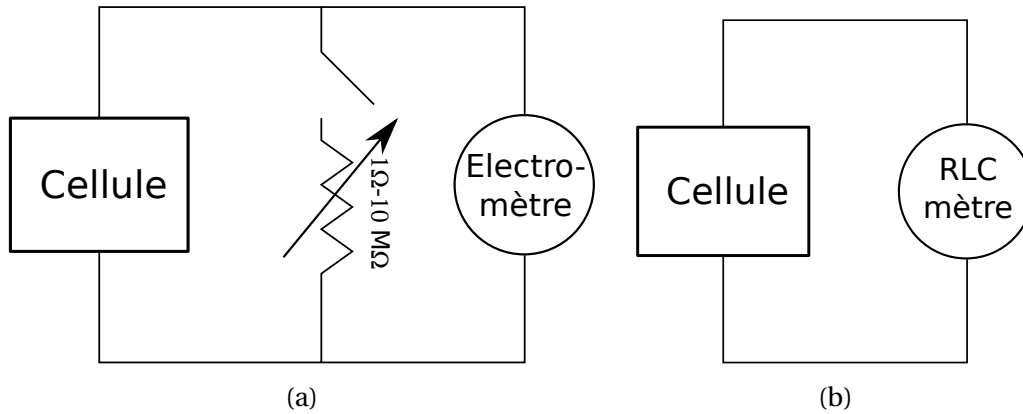


FIGURE 4.6 – Schémas des différentes mesures électriques. (a) : mesures en circuit ouvert (interrupteur ouvert) et de puissance (interrupteur fermé). (b) : mesures de conductivité.

4.3.1 Circuit ouvert

Pour les mesures de tension en circuit ouvert, les deux électrodes de la cellule sont reliées électriquement à un électromètre de forte impédance (figure 4.6a), supérieure à $2 \cdot 10^{14} \Omega$ (*Keithley 6514* ou *Keysight B2985A*). Les tensions mesurées étant au maximum de l'ordre de 200 mV, le courant maximum circulant lors des mesures est de 10^{-15} A soit environ 6000 électrons par seconde et les mesures peuvent bien être considérées comme en circuit ouvert. L'impédance de l'électromètre est, en particulier, très grande devant celle de la solution à mesurer.

4.3.1.1 Mesure du coefficient Seebeck

Afin de mesurer le coefficient Seebeck d'une solution, la cellule est initialement isotherme, par exemple à 20°C , et la solution est homogène. Un gradient de température est ensuite créé par le chauffage de l'électrode du haut afin de limiter la convection naturelle dans la cellule. Les températures des deux électrodes ainsi que la différence de potentiel entre l'électrode du haut et celle du bas ΔV sont mesurées au cours du temps, comme présenté sur la figure 4.7.

Le coefficient Seebeck de la solution peut alors être déduit des données expérimentales en utilisant l'équation suivante, présentée au chapitre 3 :

$$\text{Se}(T_{\text{moy}}) = -\frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (4.9)$$

avec $T_{\text{moy}} = \frac{T_{\text{haut}} + T_{\text{bas}}}{2}$ la température moyenne de la cellule lors de la mesure, ΔT la différence de température entre l'électrode chaude et l'électrode froide et ΔV la différence entre la tension mesurée avec gradient de température et celle mesurée sans gradient de température. Le signe $-$ dans l'équation 4.9 provient de la définition de Se comme coefficient de proportionnalité entre le champ électrique créé \vec{E} et le gradient de température appliqué $\vec{\nabla} T$. Ce signe négatif est parfois omis dans la littérature [285, 4] afin que le coefficient Seebeck et la différence de tension mesurée soient de même signe. Dans ce manuscrit nous retiendrons la définition donnée par 4.9 et une différence de tension positive sera donc associée à un coefficient Seebeck négatif tandis qu'une différence de tension négative sera associée à un coefficient Seebeck positif.

Deux coefficients Seebeck peuvent être distingués lors d'une mesure typique : le coefficient Seebeck initial et le coefficient Seebeck stationnaire. Le premier, Se^{ini} , est calculé

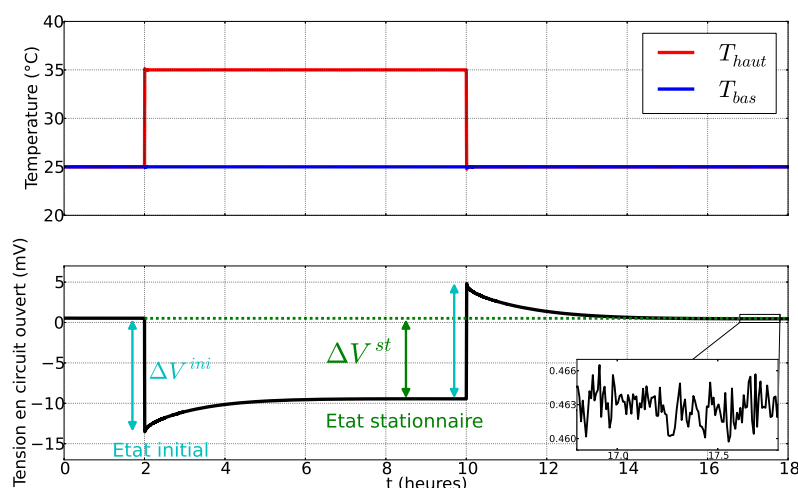


FIGURE 4.7 – Exemple de mesure du coefficient Seebeck, ferrofluide aqueux contenant 0,06 % de nanoparticule (NP), 30 mM de TBuA₃Cit et 3 mM de K₃Fe(CN)₆/ K₄Fe(CN)₆. L'amplitude maximale des oscillations est de l'ordre de 0,01 mV et l'écart type d'environ 0,005 mV.

à partir de la différence de tension initiale ΔV^{ini} mesurée juste après que le gradient de température a été appliqué. Le second, Se^{st} , est obtenu lorsque la différence de tension mesurée a atteint un état stationnaire. Du fait des contraintes expérimentales, la durée classique d'une mesure est de l'ordre de l'heure à la dizaine d'heures et les effets de temps caractéristique supérieur ne sont donc pas observés.

4.3.1.2 Incertitudes

L'incertitude sur une mesure de différence de tension vaut (voir A.4.2) :

$$s_{\Delta V} = 33 \mu V \quad (4.10)$$

Incertainse globale du coefficient Seebeck L'incertainse globale d'une mesure de coefficient Seebeck s_{Se} est donnée par deux incertainse, l'incertainse d'une mesure de coefficient Seebeck s_1 (liée à la précision des appareils, etc, ...) et l'incertainse de type A s_2 de la reproductibilité de cette mesure.

Incertainse s_1 Cette incertainse peut être exprimée à partir de 4.9, $s_{\Delta V}$ et $s_{\Delta T}$.

$$s_1 = \sqrt{\frac{s_{\Delta V}^2}{(\Delta T)^2} + \frac{(Se \cdot s_{\Delta T})^2}{(\Delta T)^2}} \quad (4.11)$$

soit, pour $\Delta T = 10$ K et $\Delta V \approx 15$ mV :

$$s_1 = 3 \mu V/K \quad (4.12)$$

Incertainse s_2 Cette incertainse est égale à l'écart à la moyenne de la répétition de mesures du coefficient Seebeck considéré et est d'autant plus faible que la mesure a été répétée un grand nombre de fois. Chaque mesure prenant de l'ordre de 5 à 20 heures, les mesures sont répétées entre 2 et 10 fois. s_2 est très dépendante du système considéré : solvant, couple redox, particules colloïdales et son ordre grandeur est de l'ordre du $\mu V/K$ à la dizaine de $\mu V/K$.

Incertitude globale s_{Se} Enfin, l'incertitude globale d'une mesure de coefficient Seebeck est donnée par la composition de s_1 et de s_2 :

$$s_{Se} = \sqrt{s_1^2 + s_2^2} \quad (4.13)$$

D'après les ordres de grandeur donnés précédemment, s_{Se} est généralement inférieure à $10 \mu\text{V/K}$. Toutes les incertitudes présentées dans ce manuscrit sont calculées selon cette méthode. Pour les barres d'erreurs des figures, on prendra généralement deux fois l'incertitude afin de représenter la mesure avec un intervalle de confiance à 95 %.

4.3.2 Puissance

Pour les mesures de puissance, une valeur de résistance R est choisie sur la résistance variable entre 1Ω et $10 \text{ M}\Omega$ (*ELC - DR07*). On applique alors un gradient de température à la cellule puis, une fois l'état stationnaire atteint, on ferme l'interrupteur du schéma de la figure 4.6a. Un courant est alors créé dans le circuit et après un régime transitoire, un état stationnaire est atteint (figure 4.8).

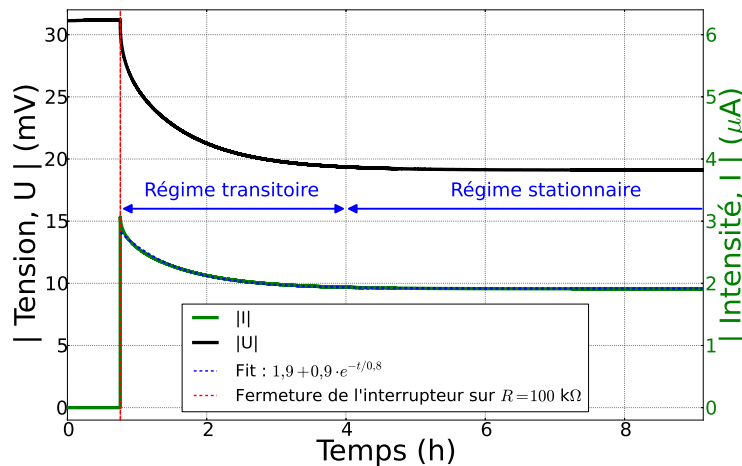


FIGURE 4.8 – Exemple de données obtenues lors d'une mesure de puissance. Lorsque l'interrupteur est ouvert, la cellule thermoélectrique débite sur une résistance et un état stationnaire est atteint. Ferrofluide aqueux contenant 0,06 %_{vol} de nanoparticules et 3 mM de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ et de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$. La température moyenne de la cellule est de $40 \text{ }^\circ\text{C}$ ($25 \text{ }^\circ\text{C}$ en bas et $55 \text{ }^\circ\text{C}$ en haut).

4.3.2.1 Dynamique

Le courant généré par la cellule thermoélectrique est porté à l'intérieur de la solution par le couple redox. L'oxydant est généré à l'anode et consommé à la cathode et le réducteur est généré à la cathode et consommé à l'anode. On a donc l'apparition d'un flux d'oxydant de l'anode vers la cathode et de réducteur en sens inverse. La durée du régime transitoire correspond donc au temps caractéristique nécessaire pour que l'espèce la plus lente, c'est à dire avec le coefficient de diffusion le plus faible, de l'oxydant ou du réducteur, traverse la cellule.

Dans le cas de l'exemple présenté sur la figure 4.8, le couple redox est le couple $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ dont les coefficients de diffusion sont donnés par le tableau 4.2. Connaissant la

TABLEAU 4.2 – Coefficients de diffusion de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ / $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ à dilution infinie à 25 °C [294] et à 40 °C. Les coefficients à 40 °C sont extrapolés à partir de ceux à 25 °C selon une règle de proportionnalité : $D_{40} = D_{25} \frac{\eta_{25}}{\eta_{40}}$ avec η la viscosité de l'eau.

	D à 25 °C ($\cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	D à 40 °C ($\cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	0,90	1,2
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	0,74	1,1

taille de la cellule, il est alors possible de calculer le temps caractéristique de diffusion de l'espèce la plus lente, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, à 40 °C.

$$\tau_D = \frac{l^2}{\pi^2 \cdot D} \approx 0,9 \text{ h} \quad (4.14)$$

Cette valeur est très proche de la valeur obtenue expérimentalement par la régression linéaire d'une fonction exponentielle sur la figure 4.8 : 0,8 h.

4.3.2.2 Courbes courant-tension et courant-puissance

L'expression de l'intensité stationnaire est obtenue à partir de la loi d'Ohm :

$$I(R) = \frac{\Delta V}{R} \quad (4.15)$$

avec R la valeur de la résistance et ΔV la valeur de la tension mesurée par l'électromètre. La puissance électrique fournie par la cellule s'exprime comme :

$$P(R) = \Delta V \cdot I = \frac{\Delta V^2}{R} \quad (4.16)$$

La procédure de mesure de l'intensité et de la puissance est répétée pour plusieurs décades de valeurs de résistance et on peut alors tracer les courbes classiques d'un générateur électrique pour notre cellule : courbe courant-tension et courbe courant-puissance (figure 4.9). Il est également possible de renormaliser la puissance et le courant par la surface des électrodes afin d'obtenir la densité de courant J et la densité de puissance.

Résistance interne du générateur On retrouve bien les courbes caractéristiques d'un générateur de Thévenin, c'est-à-dire un générateur de tension idéal en série avec une résistance interne R_{int} . L'expression de la tension mesurée en fonction du courant est alors (voir partie 1.2.2.3) :

$$U = U_{\text{CO}} - R_{\text{int}} \cdot I \quad (4.17)$$

ou encore en exprimant en fonction de la densité de courant :

$$U = U_{\text{CO}} - R_{\text{int}} \cdot S \cdot J \quad (4.18)$$

avec U_{CO} la tension mesurée en circuit ouvert et S la surface d'une électrode. Pour l'exemple présenté sur la figure 4.9, la résistance interne mesurée est donc :

$$R_{\text{int}} = 64 \pm 1 \text{ k}\Omega \quad (4.19)$$

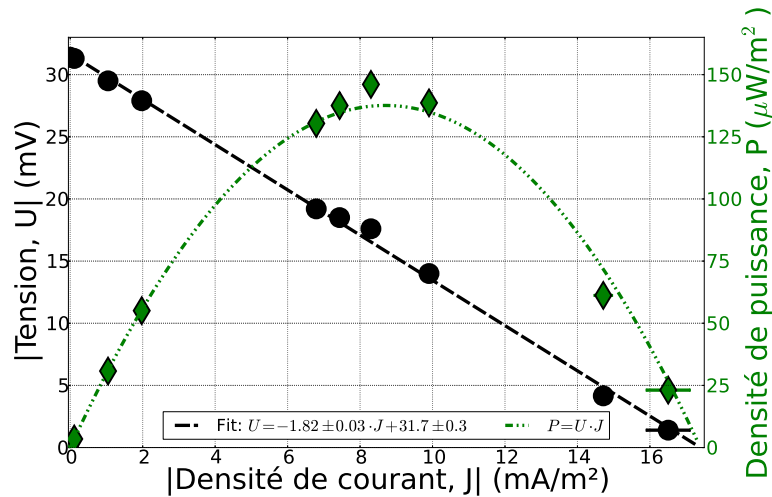


FIGURE 4.9 – Exemple de courbe courant-tension et courant-puissance. Ferrofluide aqueux contenant 0,06 %_{vol} de nanoparticules[255]. $\Delta T = 30$ K. Les barres d'erreur correspondent à deux fois l'écart à la moyenne (intervalle de confiance de 95 %).

Cette résistance est bien plus grande que la résistance de l'électrolyte car le passage d'un courant électronique continu dans le générateur ne peut s'effectuer que par transport des électrons par le couple redox dans la solution. Toutes les espèces ioniques ne participent donc pas à la conductivité et il faut également ajouter en série les résistances de transfert de charge à chacune des électrodes. Cette résistance interne décroît donc notamment avec la concentration de couple redox en solution et la distance entre les électrodes.

Puissance maximale La puissance maximale délivrée par un tel générateur s'écrit :

$$P_{\max} = \frac{U_{\text{CO}}^2}{4 \cdot R_{\text{int}}} \quad (4.20)$$

Elle vaut, pour l'exemple de la figure 4.9, en normalisant par la surface des électrodes :

$$P_{\max} = 138 \pm 3 \mu\text{W}/\text{m}^2 \quad (4.21)$$

4.3.2.3 Incertitudes

Les incertitudes de mesure sur le courant et la puissance peuvent être obtenues à partir des estimations obtenues dans la section 4.3.1.2.

Incertitude sur l'intensité Le calcul de l'intensité mesurée est donné par l'équation 4.15. Les données du constructeur de la boîte à décades de résistances donnent :

$$\frac{s_R}{R} = \frac{0,01}{\sqrt{3}} \approx 0,006 \quad (4.22)$$

L'incertitude sur l'intensité est donc :

$$s_I = \sqrt{\frac{(23 \cdot 10^{-6})^2}{R^2} + (I \cdot 0,006)^2} \quad (4.23)$$

Les deux termes sont généralement du même ordre de grandeur, la tension mesurée étant de l'ordre du millivolt et donc $0,006 \cdot U$ est de l'ordre de la dizaine de microvolts.

Incertitude sur la puissance L'incertitude sur une mesure de puissance est obtenue, de même, par combinaison des incertitudes :

$$s_P = \sqrt{\left(\frac{2U}{R} \cdot s_U\right)^2 + \left(P \cdot \frac{s_R}{R}\right)^2} \quad (4.24)$$

soit :

$$s_P = \sqrt{\left(\frac{2U}{R} \cdot 23 \cdot 10^{-6}\right)^2 + \left(P \cdot 0,006\right)^2} \quad (4.25)$$

Incertitude sur la puissance maximale La puissance maximale peut être calculée à partir de l'équation 4.20 et l'incertitude sur cette dernière s'écrit donc :

$$s_{P_{\max}} = \sqrt{\left(\frac{U_{CO}}{4 \cdot R_{\text{int}}} \cdot s_{U_{CO}}\right)^2 + \left(P_{\max} \frac{s_{R_{\text{int}}}}{R_{\text{int}}}\right)^2} \quad (4.26)$$

Les écarts-types sur la tension en circuit ouvert $s_{U_{CO}}$ et sur la résistance interne $s_{R_{\text{int}}}$ sont calculés à partir de la régression linéaire sur les données expérimentales de tension et d'intensité.

4.3.3 Conductivité

La conductivité des différentes espèces en solution est particulièrement importante pour le calcul du coefficient Seebeck comme nous l'avons vu au chapitre 3. La conductivité électrique de la solution peut être mesurée expérimentalement en utilisant la même cellule que celle présentée dans la partie 4.2.1. Pour une mesure de conductivité, le haut et le bas de la cellule sont mis à la même température, la cellule est reliée à un RLC mètre HP 4284A (figure 4.6b) à quatre fils dont la masse a été préalablement connectée à la cage de Faraday.

4.3.3.1 Principe de mesure

Une cellule électrochimique peut être représentée sous sa forme la plus simple comme le circuit électrique équivalent représenté sur la figure 4.10 [95]. Chacune des deux électrodes est décrite par une résistance de transfert de charge R_t entre l'électrode et la solution en parallèle avec un condensateur C_{DC} représentant la double couche électrochimique à la surface de l'électrode. La solution est représentée par la résistance de l'électrolyte R_e en série avec les deux électrodes. L'impédance complexe d'un tel circuit est, ω étant la pulsation :

$$Z(\omega) = \underbrace{\frac{2R_t}{1 + C_{DC}^2 R_t^2 \omega^2} + R_e}_{\text{Partie réelle, Re}(\omega)} - j \cdot \underbrace{\frac{2R_t^2 C_{DC} \omega}{1 + C_{DC}^2 R_t^2 \omega^2}}_{\text{- Partie imaginaire, -Im}(\omega)} \quad (4.27)$$

Le tracé du diagramme de Nyquist, $-\text{Im}(\omega)$ en fonction de $\text{Re}(\omega)$, est donc un cercle dans un repère orthonormé. A basse fréquence, l'impédance tend vers :

$$Z(\omega \rightarrow 0) = 2 \cdot R_t + R_e \quad (4.28)$$

et à haute fréquence, elle tend vers :

$$Z(\omega \rightarrow \infty) = R_e \quad (4.29)$$

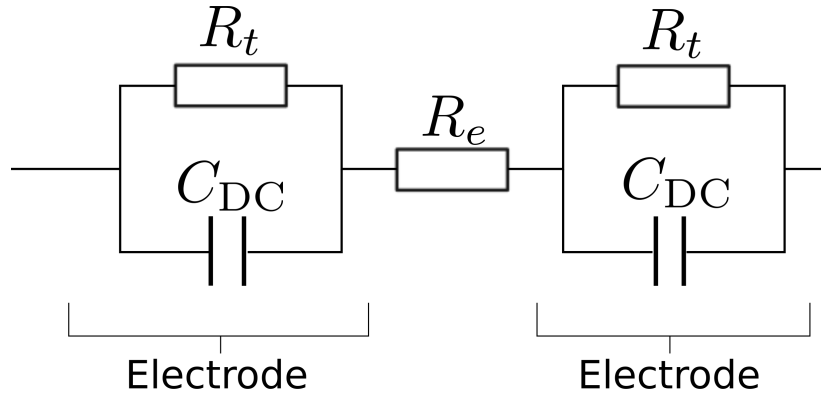


FIGURE 4.10 – Circuit électrique équivalent d'une cellule électrochimique.

La résistance de l'électrolyte peut donc, en théorie, être mesurée par la valeur de l'impédance de la solution à haute fréquence. En pratique, lorsque la fréquence devient trop élevée, la partie imaginaire de l'impédance croît de nouveau à cause de phénomènes parasites comme représenté sur la figure 4.11a. Afin de mesurer la résistance réelle de l'électrolyte, un balayage en fréquence est donc effectué jusqu'à obtenir la quasi annulation de la partie imaginaire de l'impédance pour une fréquence de mesure f_m . La résistance de l'électrolyte est alors égale au module de l'impédance mesurée.

$$R_e = |Z(\omega_m)| \quad (4.30)$$

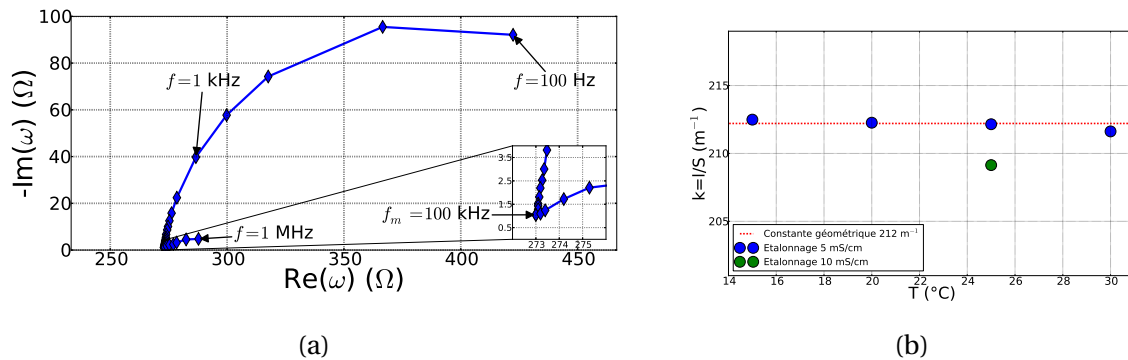


FIGURE 4.11 – (a) : représentation de Nyquist d'une mesure d'impédance électrochimique. La résistance de l'électrolyte est obtenue pour $f_m = 100$ kHz, lorsque $-\text{Im}(\omega)$ est minimale. Elle vaut, ici, $R_e = 273,0 \Omega$. Solution aqueuse contenant 0,9 % de NPs et 3 mM de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 / \text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$. La température de la cellule est de 35°C . (b) : étalonnage de la cellule de conductivité.

4.3.3.2 Étalonnage de la cellule

Les mesures expérimentales avec le RLC mètre permettent d'obtenir la résistance de l'électrolyte. Cette résistance dépend de la conductivité ionique de toutes les espèces chargées en solution mais également de la géométrie de la cellule. La conductivité de la solution se déduit de cette mesure de résistance selon la formule :

$$\sigma_{\text{solution}} = \frac{l}{R \cdot S} \quad (4.31)$$

avec σ_{solution} la conductivité de la solution, R la résistance de l'électrolyte mesurée, l la distance séparant les deux électrodes et S la surface de chacune des électrodes. On définit

généralement la constante de cellule k :

$$k = \frac{l}{S} \quad (4.32)$$

Notre cellule est composée de deux électrodes de 6 mm de diamètre séparées par une distance de 6 mm et la constante de cellule théorique est donc :

$$k_{\text{théorique}} = 212 \text{ m}^{-1} \quad (4.33)$$

Afin de vérifier la validité de cette constante, la cellule est étalonnée en utilisant deux solutions de calibration de conductivités respectives de 5 mS/cm (*Reagecon CSKC5000*) et 10 mS/cm (*YSI 3163*) à 25 °C. Les résultats expérimentaux, présentés sur la figure 4.11b confirment la valeur de la constante de cellule théorique.

4.3.3.3 Incertitudes

L'incertitude sur les mesures de conductivité provient de deux sources : l'incertitude sur la mesure de la résistance de l'électrolyte et l'incertitude sur la constante de cellule.

Mesure de la résistance de l'électrolyte Le constructeur du RLC mètre stipule que les résultats sont donnés à $\pm 0,05\%$ [9]. L'écart type correspondant s_{RLC} est donc :

$$s_{\text{RLC}} = \frac{0,05}{\sqrt{3}} \cdot R \approx 0,03\% \cdot R \quad (4.34)$$

Constante de cellule L'incertitude sur la constante de cellule peut être estimée à partir de l'écart à la moyenne des cinq mesures d'étalonnage. Cette incertitude comprend l'incertitude sur la géométrie de la cellule mais également sur le contrôle de température, la conductivité de référence des solutions d'étalonnage dépendant fortement de celle-ci.

$$s_k = 1 \text{ m}^{-1} \quad (4.35)$$

Incertitude sur la conductivité L'incertitude d'une mesure expérimentale de conductivité est la composition des deux incertitudes précédentes :

$$s_{\text{conductivité}} = \sqrt{\frac{s_k^2}{R^2} + \sigma_{\text{solution}}^2 \cdot \frac{s_R^2}{R^2}} \quad (4.36)$$

$$s_{\text{conductivité}} = \sqrt{\frac{1}{R^2} + (\sigma_{\text{solution}} \cdot 0,0003)^2} \quad (4.37)$$

4.4 Application d'un champ magnétique

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 3, l'application d'un champ magnétique homogène \vec{H} influence le coefficient Seebeck d'une solution contenant des particules colloïdales superparamagnétiques. Afin de mesurer expérimentalement cet effet dans les ferrofluides, deux dispositifs de mesure expérimentaux ont été développés pour appliquer un champ magnétique perpendiculaire (section 4.4.1) ou parallèle au gradient de température (section 4.4.2). Pour ces deux dispositifs, les principes des mesures thermo-électriques, de puissance et de conductivité sont les mêmes que ceux décrits à la section

4.3. Les cages de Faraday sont placées intégralement dans le champ magnétique et sont maintenues à une température constante de 18 °C au moyen d'un flux d'eau froide (thermorégulateur *Lauda*).

Nous nous intéresserons également, pour chacun de ces dispositifs, à l'influence du champ magnétique sur des solutions de référence contenant un couple redox sans particules superparamagnétiques. Cela permettra de nous assurer que le dispositif de mesure d'une part et que la solution de référence d'autre part ne sont pas influencés par l'application d'un champ magnétique dans la gamme [0; 400] kA/m ([0; 5000] G) étudiée. Le système de mesure est constitué de matériaux diamagnétiques ou paramagnétiques, comme le cuivre ou le platine, de faible susceptibilité magnétique et aucun effet n'est, a priori, attendu. S'il est bien connu que le courant délivré en circuit fermé par un couple redox est fortement influencé par la présence d'un champ magnétique important (accroissement de 400 % de la réduction du nitrobenzène pour 7500 kA/m ou 9,4 T[243]), principalement à cause d'effets liés à la force de Lorentz et de magnétoconvection[243, 47, 169, 73, 225], il semble que l'effet de ce dernier sur le potentiel de circuit ouvert soit beaucoup plus limité[171]. Ces deux points seront vérifiés aux sections 4.4.1.4 et 4.4.2.3.

L'équation reliant le champ magnétique \vec{H} (en A/m) et l'induction magnétique \vec{B} (en T ou G) a été présentée dans le chapitre 3 (équation 3.115). Dans le vide ou dans un milieu de magnétisation négligeable, comme l'air, $\vec{M} = \vec{0}$ et \vec{H} et \vec{B} sont égaux à la perméabilité du vide $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ T·m/A près :

$$\vec{B} = \mu_0 \cdot \vec{H} \quad (4.38)$$

Pour plus de lisibilité, la valeur de l'induction magnétique correspondante sera indiquée entre parenthèses pour chaque valeur de champ magnétique donnée.

4.4.1 Champ perpendiculaire au gradient de température

L'application d'un champ perpendiculaire au gradient de température est effectuée en utilisant un électroaimant (*Bouhnik*) alimenté par une alimentation de 10 kW (*Drusch*). Les deux pôles de l'électroaimant ont un diamètre de 10 cm et l'entrefer est de 12 cm. La figure 4.12 présente le dispositif expérimental et les axes des x , y et z . Le point $O = (0, 0, 0)$ correspond au centre de l'aimant où, du fait des symétries, le champ magnétique est selon l'axe des x . La calibration de l'aimant est telle qu'un accroissement du courant d'un ampère accroît l'induction magnétique en son centre de 4 kA/m (50 G). L'incertitude sur la valeur du champ appliqué, originaire principalement du module de commande analogique de l'alimentation, est de 4 kA/m (50 G) correspondant à un écart-type $s_H = 3$ kA/m (38 G). Le champ magnétique maximal applicable est limité par la capacité de refroidissement de l'aimant à 100 A soit 400 kA/m (5000 G ou 0,5 T).

Afin de vérifier l'homogénéité du champ magnétique au niveau de la cellule, c'est à dire sur un cube de $6 \cdot 6 \cdot 6$ mm³ au centre de l'aimant, plusieurs mesures de l'induction magnétique ont été réalisées à l'aide d'un gaussmètre (*Walker MG-3D* ou *Metrolab THM1176*). Le champ magnétique est alors calculé via l'équation 4.38.

4.4.1.1 Étalonnage axial

Une mesure de la composante selon x du champ magnétique, $H_x(x, 0, 0)$, est présentée sur la figure 4.13a. La taille caractéristique de variation de H_x sur l'axe des x est de l'ordre de 1,2 cm. On remarque, en particulier, que pour $x \in [-1, 1]$, la variation est inférieure à 1% et on pourra donc considérer le champ magnétique comme homogène sur la taille de la cellule selon l'axe des x .

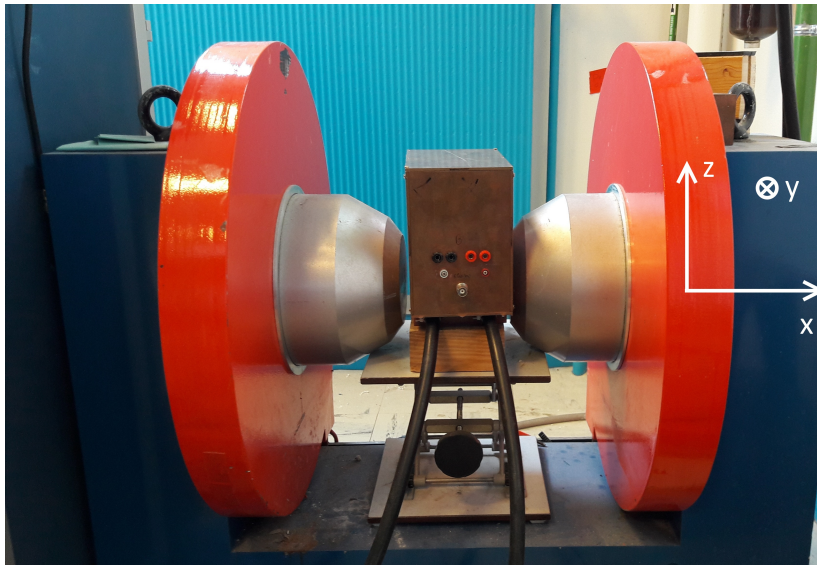


FIGURE 4.12 – Dispositif de mesure avec application d'un champ magnétique perpendiculaire au gradient de température.

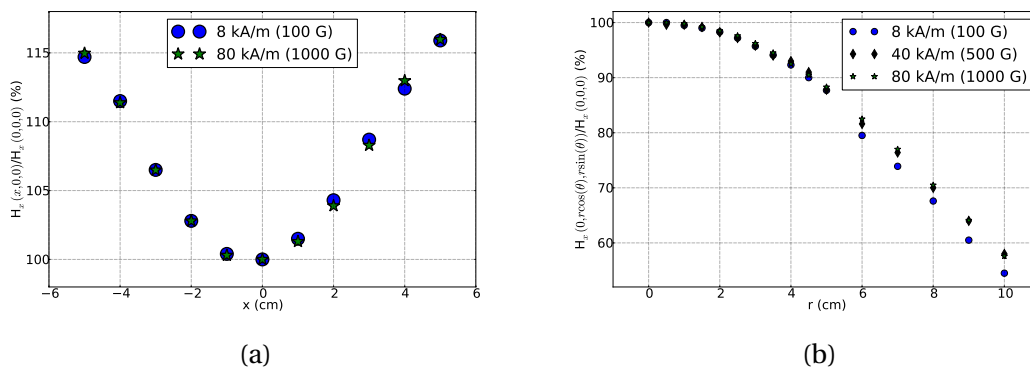


FIGURE 4.13 – (a) : composante axiale du champ magnétique en fonction de x pour deux valeurs de H (B) : 8 kA/m (100 G) et 80 kA/m (1000 G). Le point $x = 0$ correspond au centre de l'aimant. Lorsque $|x|$ augmente, nous nous rapprochons de l'un des deux pôles de l'aimant et H_x augmente. (b) : composante radiale du champ magnétique en fonction de r pour trois valeurs de H (B) : 8 kA/m (100 G), 40 kA/m (500 G) et 80 kA/m (1000 G). Le point $r = 0$ correspond au centre de l'aimant. Lorsque $|r|$ augmente, nous nous éloignons des deux pôles de l'aimant et H_x diminue.

4.4.1.2 Étalonnage radial

L'aimant étant cylindrique, le champ magnétique est symétrique selon toute rotation d'angle θ autour de l'axe des x . La figure 4.13b représente la mesure du champ magnétique $H_x(0, r \cos(\theta), r \sin(\theta))$ dans le plan $x = 0$ selon la distance r au centre de l'aimant. La distance caractéristique de variation de H_x est de 1,5 cm. La variation du champ magnétique est inférieure à 1 % sur un disque de rayon $r = 1,5$ cm autour du centre de l'aimant. On peut donc considérer le champ magnétique comme homogène à l'intérieur de ce disque de diamètre supérieur à la taille de la cellule.

4.4.1.3 Composante du champ selon y et z

La dernière vérification du dispositif expérimental consiste à s'assurer que le champ magnétique imposé est bien perpendiculaire au gradient de température, c'est à dire que la composante du champ magnétique selon l'axe des z est négligeable devant les autres composantes. Pour cela, un champ magnétique de 8 kA/m (100 G) selon la direction x est appliqué et les trois composantes de \vec{H} sont mesurées en fonction de la distance radiale au centre. Les résultats sont présentés sur la figure 4.14. La composante H_z , de l'ordre de 0,16 kA/m (2 G), c'est à dire du même ordre de grandeur que le champ magnétique terrestre de 0,04 kA/m (0,5 G), est effectivement négligeable devant la composante $H_x = 8$ kA/m (100 G). Le champ magnétique appliqué est donc bien perpendiculaire au gradient de température.

La composante selon H_y est, elle, un peu plus importante, environ 0,6 kA/m (8 G). La modification sur la valeur du champ appliqué due à une composante transverse égale à 8 % de la valeur principale vaut :

$$\sqrt{1^2 + 0,08^2} = 1,003 \quad (4.39)$$

L'erreur est donc de 0,3 % soit moins de 1 kA/m pour la gamme de champ étudiée, négligeable devant l'erreur de 3 kA/m de l'aimant.

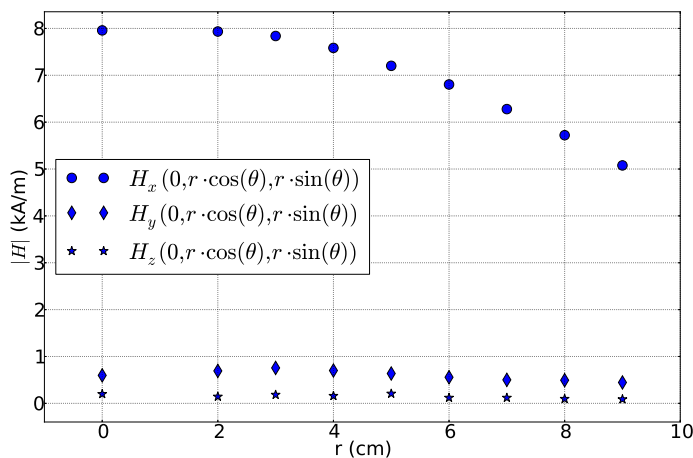


FIGURE 4.14 – Les trois composantes du champ magnétique en fonction de r pour $H_x = 8$ kA/m (100 G). Le point $r = 0$ correspond au centre de l'aimant.

4.4.1.4 Influence du champ magnétique horizontal sur le système de mesure

Afin de vérifier expérimentalement l'absence d'influence du champ magnétique appliqué sur notre dispositif de mesure et le potentiel du couple redox en l'absence de nanoparticules magnétiques, des mesures sous champ et sans champ ont été effectuées pour deux solutions de référence. La première est une solution aqueuse contenant 3 mM du couple redox $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 / \text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ (figure 4.15a), tandis que la seconde est à base de DMSO et contient 3 mM du couple redox ferrocène (Fc) / FcBF_4 ainsi que 30 mM de HClO_4 (figure 4.15b). A l'exception d'un pic transitoire d'environ 1 mV dû aux différents phénomènes d'induction, notamment dans les fils et les sondes de températures, lors de l'application ou de la diminution du champ magnétique, ce dernier n'influence pas significativement, ni la tension mesurée (figure 4.15), ni les coefficients Seebeck (tableau 4.3). Les dispositifs de contrôle de la température et de mesure de la tension seront donc considérés comme non affectés par l'application du champ.

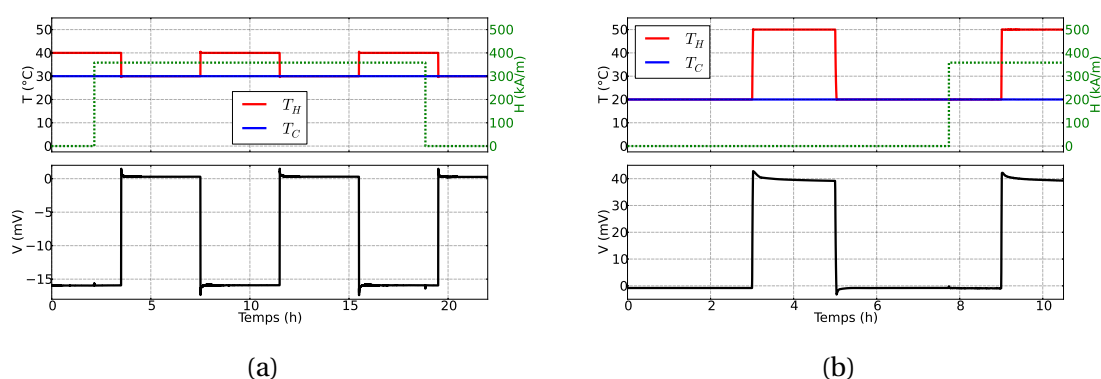


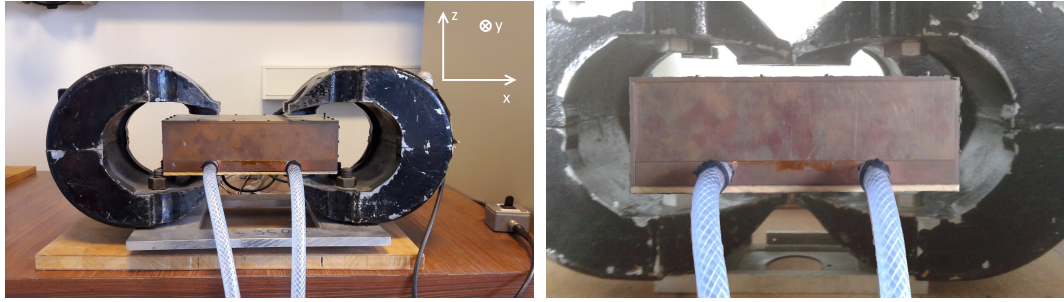
FIGURE 4.15 – Mesure sous champ magnétique perpendiculaire de deux solutions de références sans nanoparticule superparamagnétique. La courbe pointillée verte des graphiques supérieurs correspond au champ magnétique appliqué à la solution. (a) : solution aqueuse de référence contenant 3 mM de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 / \text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. (b) : solution DMSO de référence contenant 3 mM de Fc / FcBF_4 et 30 mM de HClO_4 .

TABEAU 4.3 – Mesures de référence des coefficients Seebeck sous champ magnétique perpendiculaire. Les mesures sont effectuées pour une température moyenne de 35 °C pour les deux solutions. Pour la solution aqueuse, contenant 3 mM du couple redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, la différence de température est de 10 K (voir figure 4.15a). Elle est de 30 K pour la solution à base de DMSO avec 3 mM du couple redox Fc / Fc^+ (4.15b).

	Solvant	H (kA/m) - B (G)	Se_{ini} (mV/K)	Se_{st} (mV/K)
Champ perpendiculaire	H_2O	0	$1,74 \pm 0,01$	$1,62 \pm 0,01$
		358 - 4500	$1,75 \pm 0,01$	$1,62 \pm 0,01$
	DMSO	0	$-1,43 \pm 0,02$	$-1,33 \pm 0,01$
		358 - 4500	$-1,44 \pm 0,02$	$-1,33 \pm 0,01$

4.4.2 Champ parallèle au gradient de température

Afin de conserver un gradient de température toujours vertical, l'électroaimant présenté dans la section précédente ne peut pas être utilisé pour des mesures sous champ magnétique parallèle au gradient. Pour réaliser ces mesures, deux aimants permanents AlNiCo, présentés sur la figure 4.16, ont été utilisés.



(a) Aimant permanent de 43 kA/m (540 G) (b) Aimant permanent de 106 kA/m (1330 G)

FIGURE 4.16 – Aimants permanents pour mesures sous champ magnétique vertical

4.4.2.1 Aimant de 43 kA/m

Le premier aimant est construit de telle sorte que le champ magnétique homogène vertical dans l'entrefer soit de 43 kA/m (540 G). A l'instar des mesures effectuées sur l'électroaimant de la section précédente, l'homogénéité et la verticalité du champ ont été vérifiées expérimentalement. Comme présenté sur la figure 4.17a, le champ magnétique vertical est homogène sur un volume d'environ $2 \cdot 2 \cdot 2 \text{ cm}^3$ autour du centre de l'aimant, très grand devant le volume de notre cellule de mesure. De plus, comme attendu du fait des symétries, la composante selon x du champ magnétique est négligeable (de l'ordre du kA/m - 10 G) à l'intérieur de ce volume. La composante selon y n'a pas pu être mesurée expérimentalement à cause de la géométrie de l'aimant mais elle est supposée également négligeable au centre pour les mêmes raisons.

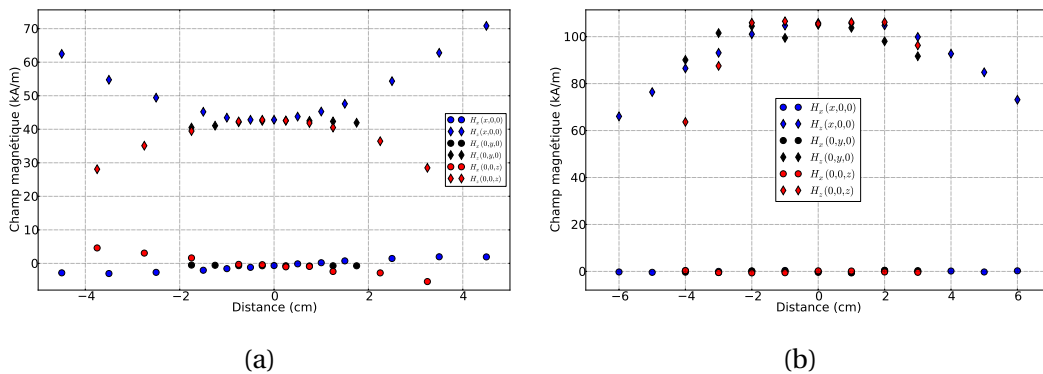


FIGURE 4.17 – Composantes H_x et H_z pour les deux aimants verticaux en fonction de x (courbes bleues), y (courbes noires) et z (courbes rouges). Le point $O = (0,0,0)$ correspond au centre de l'aimant. (a) : aimant de de 540 G (43 kA/m). (b) : aimant de 1330 G (106 kA/m).

4.4.2.2 Aimant de 106 kA/m

Le second aimant permanent est similaire à celui de 43 kA/m (540 G) mais ses deux moitiés ont été rapprochées de telle sorte que le champ vertical dans son entrefer soit de 106 kA/m (1330 G). Son étalonnage est présenté sur la figure 4.17b. On retrouve que le champ magnétique est constant et vertical dans un cube de $2 \cdot 2 \cdot 2 \text{ cm}^3$ autour du centre de l'aimant.

4.4.2.3 Influence du champ magnétique vertical sur le système de mesure

L'influence des champs verticaux de 43 ou 106 kA/m sur le dispositif de mesure a été contrôlée à l'aide d'une solution aqueuse de référence contenant 3 mM de $K_3Fe(CN)_6 / K_4Fe(CN)_6$ (figure 4.18). De nouveau, la tension mesurée et les coefficients Seebeck en découlant sont identiques, aux barres d'erreur près, en présence et en absence du champ (tableau 4.4). Nous considérons donc notre dispositif d'application d'un champ magnétique vertical, parallèle au gradient de température, comme n'influençant pas le système de mesure.

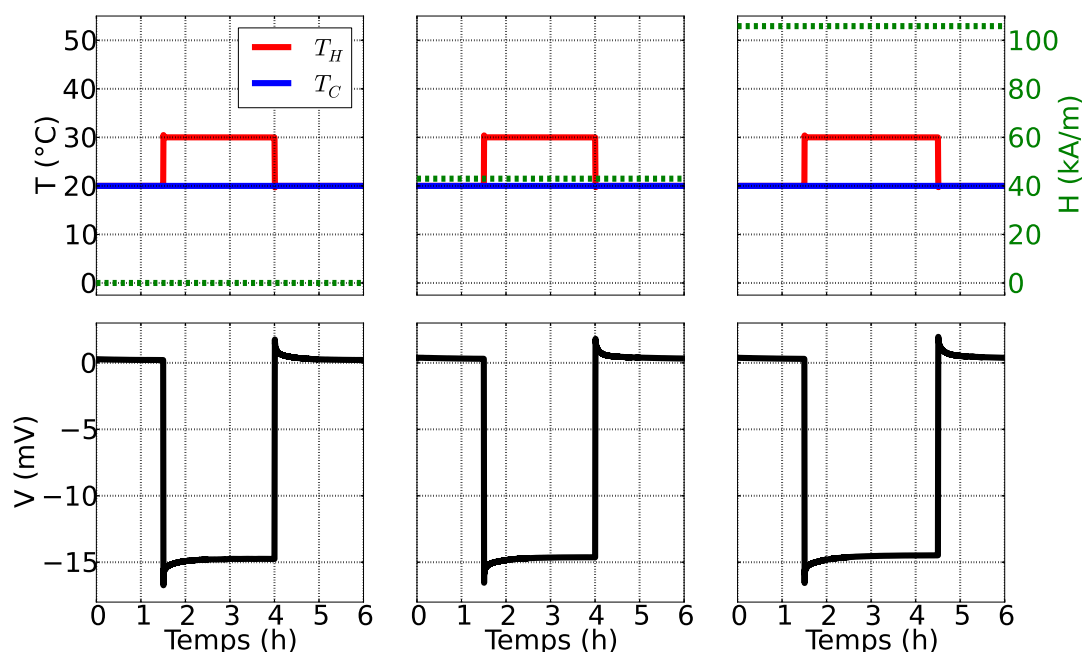


FIGURE 4.18 – Mesure du coefficient Seebeck avec et sans champ magnétique parallèle pour une solution aqueuse de référence contenant 3 mM de $K_3Fe(CN)_6 / K_4Fe(CN)_6$. Champ appliqué sur les graphiques : 0 kA/m à gauche, 43 kA/m au centre et 106 kA/m à droite.

TABLEAU 4.4 – Mesures de référence des coefficients Seebeck sous champ magnétique parallèle. Mesures effectuées pour une température moyenne de 25 °C et une différence de température de 10 K. La solution aqueuse contient 3 mM du couple redox $Fe(CN)_6^{3-} / Fe(CN)_6^{4-}$.

	Solvant	H (kA/m) - B (G)	Se_{ini} (mV/K)	Se_{st} (mV/K)
Champ parallèle	H ₂ O	0	$1,67 \pm 0,01$	$1,49 \pm 0,01$
		43 - 540	$1,67 \pm 0,01$	$1,49 \pm 0,01$
		106 - 1330	$1,67 \pm 0,01$	$1,48 \pm 0,01$

4.4.3 Résumé

Les dispositifs expérimentaux de mesure que nous venons de présenter permettent d'appliquer un champ magnétique perpendiculaire (jusqu'à 400 kA/m ou 0,5 T) ou parallèle (jusqu'à 106 kA/m ou 0,13 T) au gradient de température. Ces champs magnétiques sont bien homogènes sur le volume occupé par la cellule et nous avons vérifié que les

dispositifs de mesure de la tension et de contrôle de la température ne sont pas influencés par le champ magnétique appliqué. Les éventuels effets mesurés dans les ferrofluides seront donc bien créés par la présence des nanoparticules magnétiques.

Chapitre 5

Liquides ioniques en l'absence de particules colloïdales

Sommaire

5.1 Introduction	99
5.2 Nitrate d'éthylammonium	99
5.2.1 Synthèse et caractérisation	100
5.2.1.1 Synthèse	100
5.2.1.2 Caractérisation électrochimique	100
Électrode de référence Ag/AgNO ₃ saturée	100
Fenêtre électrochimique	102
Caractérisation du couple redox	102
5.2.2 Coefficient Seebeck	103
5.2.3 Puissance	104
5.2.3.1 Configuration chaud sur froid	105
5.2.3.2 Configuration froid sur chaud : convection naturelle	105
Nombre de Nusselt	107
Facteur de mérite	107
5.2.3.3 Résumé	107
5.3 EMIMTFSI : complexation compétitive de l'euporium	108
5.3.1 Couple redox	108
5.3.1.1 Configuration électronique de l'euporium	108
5.3.1.2 Coordination	109
5.3.1.3 Synthèse	110
Synthèse des cations euporium sans bromure	110
Synthèse des cations euporium avec bromures	110
5.3.2 Influence de l'humidité en l'absence de bromure	111
5.3.2.1 Coefficient Seebeck	111
5.3.2.2 Voltampérométrie cyclique	112
Solution anhydre	113
Solution humide	113
5.3.2.3 Puissance	115
Configuration chaud sur froid	115
Configuration froid sur chaud : convection naturelle	116
5.3.3 Présence d'ions bromures	118

5.3.3.1	Coefficient Seebeck	118
	Nature de l'électrode	118
	Effet de la température	119
5.3.3.2	Spectroscopie	120
	Complexe bromé	120
	Influence de la température	121
5.3.3.3	Voltampérométrie cyclique	123
5.3.3.4	Puissance	123
	Configuration chaud sur froid	124
	Configuration froid sur chaud	124
5.3.4	Résumé	126

5.1 Introduction

Ce chapitre présente les résultats expérimentaux obtenus pour des solutions à base de LI contenant un couple redox mais sans nanoparticule magnétique. Deux types de LIs ont été étudiés : le NEA avec le couple redox iode/iodure (section 5.2) en collaboration avec Véronique Peyre du PHENIX, et l'EMIMTFSI avec des couples redox à base d'euporium (section 5.3) en collaboration avec Veronika Zinovyeva de l'IPN. Ces derniers systèmes présentent notamment les plus forts coefficients thermoélectriques, $\sim 5,5$ mV/K en valeur absolue, publiés à ce jour à notre connaissance pour des cellules thermogalvaniques, que ce soit pour des solutions aqueuses ou à base de liquides ioniques.

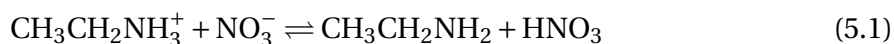
5.2 Nitrate d'éthylammonium

Le nitrate d'éthylammonium, connu depuis 1914[307], est le premier liquide ionique à température ambiante découvert. Il a été retenu pour cette étude car, à l'heure actuelle, c'est un des rares liquides ioniques pouvant stabiliser une solution colloïdale de nanoparticules magnétiques (ferrofluide)[199, 114]. L'objectif ultime de cette étude est donc de combiner les propriétés thermoélectriques remarquables des liquides ioniques (présentées dans ce chapitre) et des ferrofluides (discutées au chapitre 6). Le NEA est constitué des ions NO_3^- (nitrate) et $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NH}_3^+$ (éthylammonium). Ses propriétés sont synthétisées dans le tableau 5.1. La conductivité électrique du NEA est 400 000 fois plus importante que celle de l'eau pure avec une conductivité thermique deux fois plus faible. De plus, sa température de fusion est de 12 °C et sa température d'ébullition de 240 °C, sa pression de vapeur saturante est faible (5,3 Pa à 25 °C) et le NEA est relativement peu toxique, ce qui en fait un solvant prometteur pour la récupération d'énergie dans cette gamme de température. Laux et co-auteurs ont démontré récemment que l'utilisation du couple redox I_2/I^- dans ce LI présentait les meilleurs résultats, tant du point de vue du coefficient Seebeck que de la puissance, dans le cadre d'une comparaison avec 15 autres liquides ioniques[173]. Ce couple redox a donc été également retenu pour les mesures présentées ici.

TABLEAU 5.1 – Caractéristiques physiques du NEA à 25 et 40 °C et 1 bar. M est la masse molaire, ρ la masse volumique[324], c la capacité thermique[12], κ la conductivité thermique, σ la conductivité électrique[313, 227], η la viscosité dynamique[33, 324] et β le coefficient de dilatation thermique[324].

	M (g/mol)	ρ (kg/m ³)	c (Jg ⁻¹ K ⁻¹)	κ (Wm ⁻¹ K ⁻¹)	σ (S/m)	η (Pa·s)	β
25 °C	108,1	$1,21 \cdot 10^3$	1,92	0,26	2,8	$3,5 \cdot 10^{-2}$	$7,6 \cdot 10^{-4}$
40 °C		$1,20 \cdot 10^3$	/	/	3,5	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$7,2 \cdot 10^{-4}$

Le NEA, à l'instar de l'eau, est un solvant protique, c'est à dire qu'il possède un proton labile qui peut s'échanger entre les deux membres du liquide ionique selon la réaction d'autoprotolyse suivante :



La constante d'autoprotolyse K_s associée à cette réaction est telle que $\text{p}K_s = -\log(K_s) = 10 \pm 0,2$ à 25 °C[158]. Il est donc possible de définir un pH dans le NEA par la relation $\text{pH} = -\log(\text{HNO}_3)$. Celui-ci s'étend entre 0 et 10, le pH neutre étant 5, et la mesure de différentes

constantes d'acidité dans l'eau et le NEA a montré la relation empirique suivante[159, 115] :

$$\text{pH}_{\text{NEA}} \approx \text{pH}_{\text{eau}} + 1 \quad (5.2)$$

5.2.1 Synthèse et caractérisation

5.2.1.1 Synthèse

Le NEA a été synthétisé avec Veronique Peyre au laboratoire PHENIX selon la méthode décrite par Evans et co-auteurs[86, 200]. La synthèse consiste à faire réagir de façon équimolaire de l'éthylamine en solution aqueuse (*Acros*, 70 %) avec une solution d'acide nitrique (*VWR*, 68 %). Cette réaction étant fortement exothermique, l'acide nitrique est ajouté goutte à goutte à la solution d'éthylamine dans une cellule de réaction réfrigérée par un flux de liquide réfrigérant (50 % eau/ 50 % éthylène glycol) à -10 °C. La température de la réaction est suivie en temps réel et le flux d'acide nitrique est ajusté de façon à garder la température de la solution sous les 2 °C.

On obtient ainsi un mélange NEA/eau dont le pH est mesuré. Si le pH est trop faible, c'est à dire que la solution contient un excès d'acide nitrique, de l'éthylamine est ajoutée jusqu'à présenter un pH basique. L'éthylamine en excès, très volatile, est ensuite retirée par l'utilisation d'un évaporateur rotatif. Enfin, afin d'obtenir le liquide ionique le plus sec possible, l'eau est retirée par lyophilisation. Cette étape consiste à geler la solution dans l'azote liquide puis à faire sublimer l'eau contenue dans cette dernière sous vide ($P \approx 10^{-6}$ bar). La teneur en eau de la solution de NEA ainsi synthétisée est alors mesurée par titrage coulométrique selon la méthode de Karl-Fisher (*Metrohm* KF684), soit 0,94 %m. Le NEA est alors stocké dans une boîte à gants sous atmosphère d'azote.

5.2.1.2 Caractérisation électrochimique

Afin de mesurer les propriétés électrochimiques du NEA, plusieurs voltampérogrammes cycliques (VC) ont été effectués à l'aide d'un montage à trois électrodes et d'un potentiostat (*Princeton Applied Research*, VersaSTAT 4) équipé d'une interface bas courant (VersaSTAT LC). L'électrode de référence retenue est une électrode Ag/AgNO₃ saturée, l'électrode de travail est une électrode de platine commerciale de diamètre 3 mm (*BioLogic*) et la contre électrode consiste en un fil de platine (figure 5.1a). Afin d'éliminer l'oxygène dissout dans la solution, un flux d'argon bulle dans la cellule lors des mesures.

Électrode de référence Ag/AgNO₃ saturée L'électrode de référence Ag/AgNO₃ saturée à été étudiée lors des travaux pionniers de Benhlima et co-auteurs[33] sur l'étude électrochimique du NEA. Ces travaux ont montré que le potentiel de cette électrode $E_{\text{Ag}/\text{AgNO}_3}$ vaut :

$$E_{\text{Ag}/\text{AgNO}_3} = E_{\text{ECS}_{\text{aq}}} + 0,480 \pm 0,005 \text{ V} \quad (5.3)$$

avec $E_{\text{ECS}_{\text{aq}}}$ le potentiel de l'électrode au calomel saturée aqueuse (ECS_{aq}). Afin de vérifier la validité de notre électrode de référence, le couple redox Fc / Fc⁺ a été retenu. Ce couple est couramment utilisé pour son caractère réversible dans un grand nombre de solvants et ses caractéristiques sont bien connues dans le NEA. Sa demi-équation s'écrit :



La figure 5.1c présente les voltampérogrammes mesurés pour ce couple redox avec notre dispositif à 25 °C. Les potentiels des pics anodiques et cathodiques sont respectivement

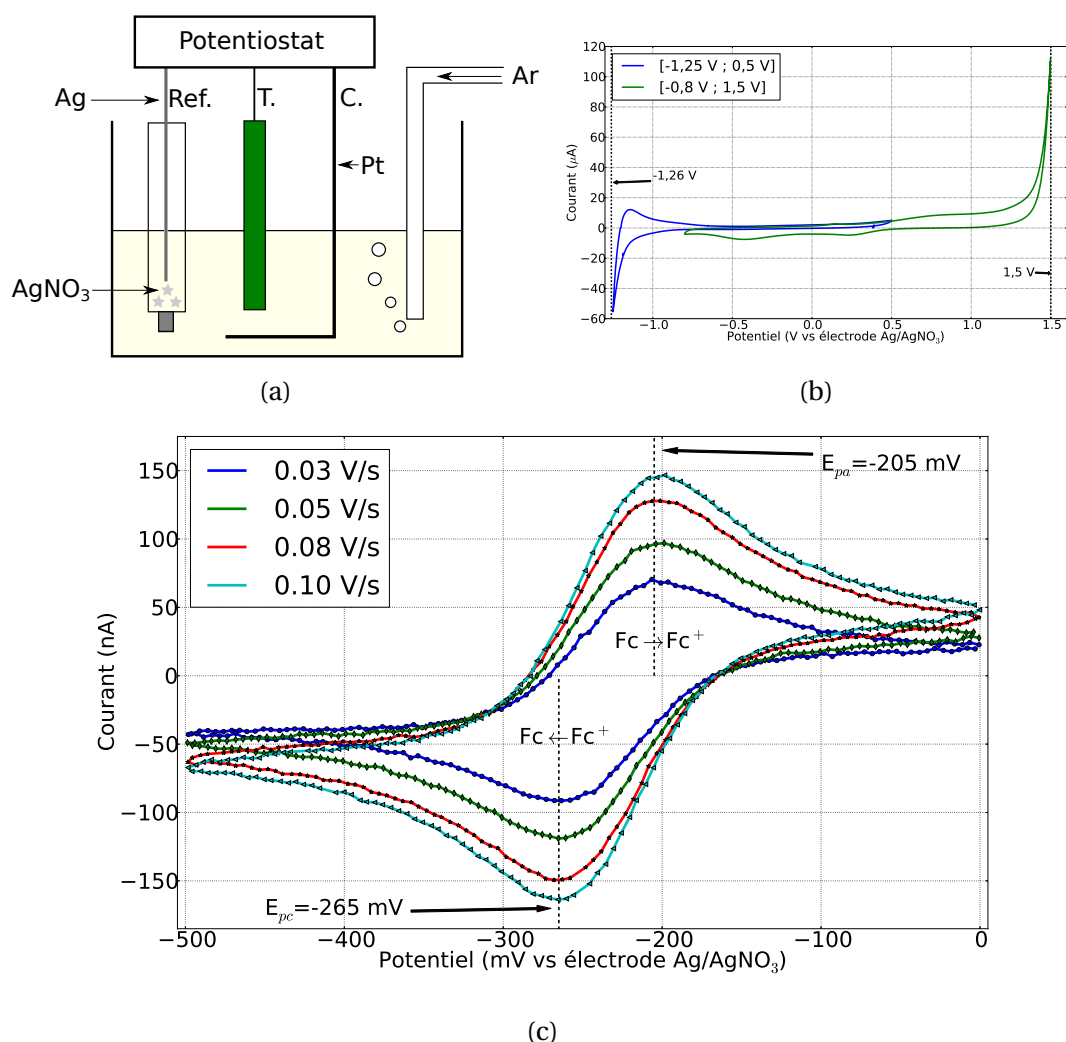


FIGURE 5.1 – (a) : dispositif de mesure des voltampérogrammes cycliques. Ref., T. et C. sont respectivement les électrodes de référence, de travail et la contre électrode. (b) : voltampérogrammes cycliques d'une solution de NEA contenant 10 mM de citrate de sodium sur la gamme [-1,25 V ; 1,5 V] mettant en évidence les murs anodique et cathodique du solvant. La vitesse de balayage est de 100 mV/s. (c) : voltampérogrammes cycliques d'une solution de NEA contenant 5 mM du couple redox Fc/Fc⁺. Les vitesses de balayage vont de 30 mV/s à 100 mV/s. E_{pa} et E_{pc} correspondent aux potentiels des pics anodiques et cathodiques. Le couple redox a été introduit dans la solution sous la forme Fc (Aldrich, 98 % pur) et FcBF₄ (Aldrich, technical grade).

de -205 et -265 ± 5 mV pour toute la gamme de vitesses de balayage. L'absence de dépendance du potentiel des pics avec la vitesse de balayage confirme bien le caractère réversible de la réaction. Cette réversibilité est également vérifiée par la différence de potentiel entre les deux pics de ≈ 60 mV, très proche de la valeur théorique de $2,3 \frac{k_B \cdot T}{n e^- \cdot e} \approx 59$ mV pour une réaction réversible échangeant un électron à 25 °C[27]. Le potentiel de la réaction est donc :

$$E_{Fc/Fc^+} = -235 \pm 7 \text{ mV vs } E_{Ag/AgNO_3} \quad (5.5)$$

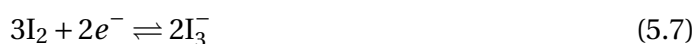
En utilisant 5.3, le potentiel du couple Fc/Fc⁺ vaut 245 ± 7 mV par rapport à l'ECS_{aq}. Cette valeur est très proche de la valeur de 265 mV mesurée par Benhlime et co-auteurs[33], ce qui confirme la validité de notre électrode de référence et de notre dispositif expérimental.

Fenêtre électrochimique Le domaine de stabilité électrochimique du NEA est présenté sur la figure 5.1b. Le mur correspondant à la réduction du solvant est déterminé à -1,26 V vs E_{Ag/AgNO₃} (-0,78 V vs ECS_{aq}). Il s'agit de la réaction de réduction du proton labile en dihydrogène : H⁺ → 0,5H₂. Le mur d'oxydation du solvant correspond quant à lui à un potentiel de 1,5 V vs E_{Ag/AgNO₃} (1,98 V vs ECS_{aq}). La ou les réactions correspondantes ne sont pas totalement connues mais il s'agit vraisemblablement d'une réaction d'oxydation de l'éthylamine[33]. Les valeurs que nous avons mesurées sont sensiblement les mêmes que celles de Benhlime et coauteurs[33] qui obtiennent -0,72 et 1,94 V vs ECS_{aq} pour le NEA pur sur électrode de platine. La fenêtre électrochimique de ce liquide ionique est donc de 2,3 V, 70 % plus large que celle de l'eau.

Caractérisation du couple redox L'objectif final de cette étude est d'étudier une cellule thermogalvanique contenant un ferrofluide à base de NEA. Malheureusement, le couple redox Fc/Fc⁺ entraîne la floculation des nanoparticules étudiées et ne peut donc être utilisé. Le couple redox retenu, stable en présence de ferrofluide, est donc le couple iode/iodure (I₂/I⁻), introduit dans la solution sous la forme de diiode (*Sigma-Aldrich*, 99,8% pur) et de iodure de sodium (*Alfa-Aesar*, 99,99% pur). La demi-équation électrochimique de ce couple s'écrit :



Cette réaction consiste fondamentalement en deux étapes, tout d'abord la réduction de l'iode en ion triiodure I₃⁻ puis la réduction de ce dernier en ion iodure. Les deux demi-équations correspondantes s'écrivent :



Les voltampérogrammes cycliques de ce couple sont présentés sur la figure 5.2. Les deux réactions successives y sont nettement visibles. Le potentiel des pics d'oxydation de la première réaction (équation 5.7) ne dépend pas de la vitesse de balayage et la différence entre le potentiel du pic anodique et celui du pic cathodique ΔE_p est d'environ 65 mV, proche de la valeur théorique. Ces deux observations démontrent la réversibilité de cette réaction. ΔE_p ≈ 85 mV pour la seconde réaction (équation 5.8) et un décalage des pics est observé avec la vitesse de balayage; cette réaction est donc irréversible. Ces observations qualitatives et quantitatives (voir tableau 5.2) confirment les données de la littérature[33, 323]. On notera cependant une différence importante entre le résultat trouvé par Zarrougui et co-auteurs pour le potentiel du couple triiodure/iodure et celui des autres références et de ce travail. Les différences entre les différents résultats peuvent trouver leur

origine dans le pH du NEA ou dans sa concentration en eau qui ne sont pas forcément précisés.

TABLEAU 5.2 – Potentiels des couples iode/triiodure et triiodure/iodure dans le NEA.

	Ce travail	Bard[26]	Benhlime[33]	Zarrougui[323]
I_2/I_3^- (mV vs ECS _{aq})	463	515	540	407
I_3^-/I^- (mV vs ECS _{aq})	263	245	~ 250	43

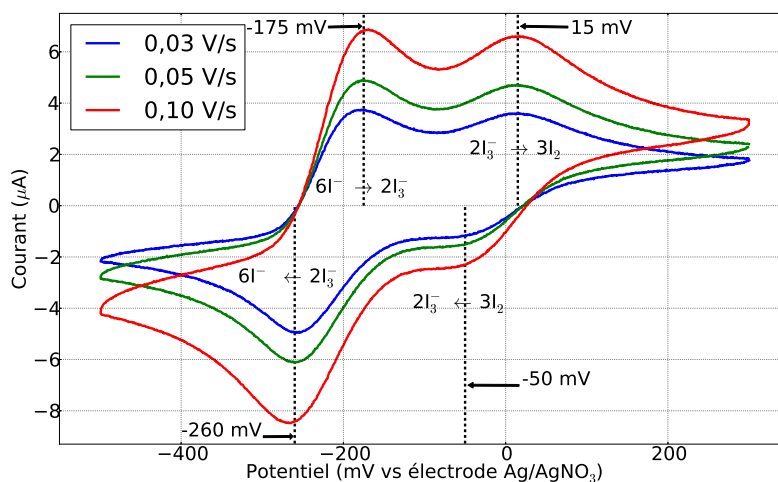


FIGURE 5.2 – Voltampérogrammes cycliques à trois vitesses de balayage, 30 mV/s, 50 mV/s et 100 mV/s pour une solution de NEA contenant 5 mM de I_2/NaI à la température de 23 °C. Les valeurs des potentiels des pics d'oxydation et de réduction sont indiquées ainsi que les réactions ayant lieu.

5.2.2 Coefficient Seebeck

Le coefficient Seebeck d'une solution de NEA contenant 133 mM du couple redox I_2/I^- a donc été mesuré selon la méthode expérimentale présentée au chapitre 4 en utilisant des électrodes identiques en platine polycristallin. Les résultats sont très reproductibles sur plus de deux semaines (figure 5.3a) et le temps caractéristique pour atteindre l'état d'équilibre est $\tau \approx 4$ h. Le coefficient Seebeck mesuré est négatif, c'est à dire qu'une différence de température positive génère une tension de même signe, en accord avec les résultats du groupe de Keppner[285, 160, 286, 173]. Le coefficient Seebeck stationnaire déterminé est de $-620 \pm 5 \mu V/K$ à 25 °C (figure 5.3b), en bon accord avec les valeurs de Laux et co-auteurs[173] : $-629 \mu V/K$ pour une solution de NEA avec 200 mM de I_2/LiI .

Les coefficients Seebeck initial et stationnaire suivent une évolution similaire en fonction de la température de pente $\approx 1 \mu V/K^2$; leur valeur absolue diminue donc lentement avec la température moyenne de la cellule sur la gamme [25 °C; 55 °C]. La différence $\Delta Se = Se^{ini} - Se^{st}$ est constante sur cette gamme et vaut :

$$\Delta Se = -50 \pm 10 \mu V/K \quad (5.9)$$

Cette différence est liée à deux phénomènes, d'une part, le système de contrôle de température et le temps d'établissement du gradient au sein de la cellule, de l'ordre de quelques

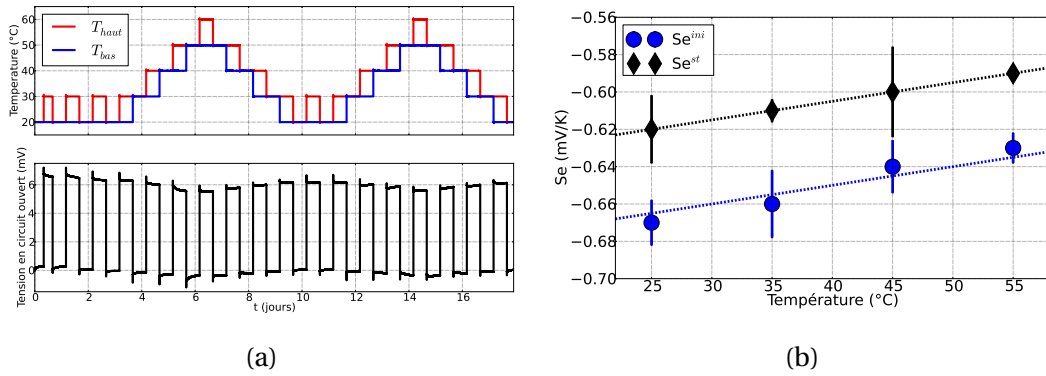


FIGURE 5.3 – (a) : mesures expérimentales de la tension entre l'électrode du haut et l'électrode du bas en fonction de la température de chacune des électrodes pour une solution de NEA contenant 133 mM de I_2/NaI . (b) : coefficients Seebeck initial et stationnaire en fonction de la température moyenne de la cellule. Les droites pointillées sont des guides pour les yeux et les barres d'erreur correspondent à deux fois l'écart à la moyenne (intervalle de confiance de 95 %).

minutes et, d'autre part, la thermodiffusion des ions au sein de la solution et l'apparition du champ électrique interne. La première composante est de l'ordre de $30 \mu V/K$ pour un dépassement de température de $0,5 \text{ }^\circ C$ et est généralement négligée pour des ΔSe plus importants. La composante de ΔSe créée par la thermodiffusion est donnée par l'équation 3.199 et dépend des grandeurs physiques des ions et des espèces du couple redox en solution, notamment leur entropie de transfert d'Eastman. Malheureusement, aucune donnée n'est disponible pour les entropies de transfert d'Eastman du diiode et des ions iode, éthylammonium et nitrate dans le NEA et il n'est donc pas possible de séparer les différentes contributions actuellement. On notera cependant que ces entropies ne dépendent pas significativement de la température sur la gamme étudiée, ΔSe étant constant aux barres d'erreur près.

Enfin, il est possible d'estimer l'entropie de réaction du couple redox grâce aux mesures de Se^{st} . On sait, en effet, qu'à l'équilibre de Soret, le coefficient Seebeck est donné par l'équation 3.198. En négligeant la contribution de la différence des entropies de transfert d'Eastman des espèces du couple redox, ces dernières étant généralement du même ordre de grandeur, l'entropie de la réaction du couple redox I_2/I^- dans le NEA est alors :

$$\Delta s_{rc} = -Se^{Eq} \cdot e \approx 0,6 \text{ meV/K} = 58 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)} \quad (5.10)$$

Cette valeur correspond à l'ordre de grandeur habituel des entropies de réaction des couples redox dans les solvants aqueux et non-aqueux[141].

5.2.3 Puissance

La puissance électrique de la cellule a été mesurée pour une même température moyenne $T_{moy} = 40 \text{ }^\circ C$ et une même différence de température $\Delta T = 40 \text{ K}$ dans deux configurations : électrode chaude au dessus de l'électrode froide (chaud sur froid) et l'électrode froide au dessus de l'électrode chaude (froid sur chaud). Dans la configuration chaud sur froid, le solvant est immobile dans le référentiel de la cellule et le transport de charge entre les deux électrodes se fait par diffusion et migration du couple redox. Dans la configuration froid sur chaud, la convection naturelle accroît le transport de matière ainsi que le flux de chaleur au sein de la cellule. La résistance ohmique de la cellule est supposée indépendante de la configuration et égale à la résistance ohmique du liquide ionique pur.

En effet, la concentration d'ions dans la solution pure est de 22,7 M et l'ajout de 0,133 M de NaI est alors négligeable vis-à-vis de la conductivité électrique. Cette résistance est exprimée par l'équation 2.8 et vaut donc, en considérant la conductivité à la température moyenne de la cellule¹ :

$$R_o \approx 60 \Omega \quad (5.11)$$

La résistance de transfert de charges, de l'ordre de quelques fractions d'ohm, est donc négligeable pour les deux configurations.

5.2.3.1 Configuration chaud sur froid

Les courbes J-U et J-P pour cette configuration sont présentées sur la figure 5.4b. La résistance interne totale de la cellule peut être obtenue expérimentalement à partir de la pente de la courbe J-U :

$$R_i = -\frac{1}{S} \frac{dU}{dJ} = 9800 \pm 100 \Omega \quad (5.12)$$

et la valeur de la résistance de transport de matière est donc :

$$R_{tm} = R_i - R_o = 9740 \pm 100 \Omega \quad (5.13)$$

La résistance interne de la cellule est donc bien dominée par la résistance de transport de matière, qui est à l'origine de la limite du courant extractible. Sachant que le coefficient de diffusion des ions I^- dans le NEA est de $2,8 \pm 0,1 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ à 25 °C[323], le temps caractéristique de diffusion des ions dans la cellule, en supposant l'ion iodure comme l'espèce limitante, est :

$$\tau = \frac{l^2}{\pi^2 \cdot D} = 9 \text{ h} \quad (5.14)$$

avec $l = 6 \text{ mm}$ la distance entre les deux électrodes. Ce temps est mesuré expérimentalement par la régression linéaire d'une fonction exponentielle sur la courbe de tension lorsque la cellule cesse de débiter sur une résistance (figure 5.4a). On trouve $\tau \approx 8,9 \text{ h}$, confirmant que le transport s'effectue majoritairement par diffusion et que le gradient de concentration s'étend de l'une à l'autre des électrodes.

Il nous est désormais possible de calculer le facteur de mérite expérimental ZT de notre cellule sachant que $Nu = 1$ du fait de l'absence de convection.

$$ZT_{exp} = \frac{S e^2 \cdot l \cdot T_{moy}}{R_i \cdot S \cdot \kappa} = 1 \cdot 10^{-5} \quad (5.15)$$

5.2.3.2 Configuration froid sur chaud : convection naturelle

Dans cette configuration, la convection naturelle dans la cellule accroît considérablement le transport de matière de l'une à l'autre des électrodes sans pour autant modifier le coefficient Seebeck qui est ici presque exclusivement d'origine thermogalvanique. La résistance interne de la cellule est (figure 5.4c) :

$$R_i = 594 \pm 4 \Omega \quad (5.16)$$

et, en supposant que la convection n'influe pas sur la résistance ohmique, la résistance de transport de matière est désormais :

$$R_{tm} = 534 \pm 4 \Omega \quad (5.17)$$

1. La conductivité électrique du NEA à 40 °C vaut 3,513 S/m[227].

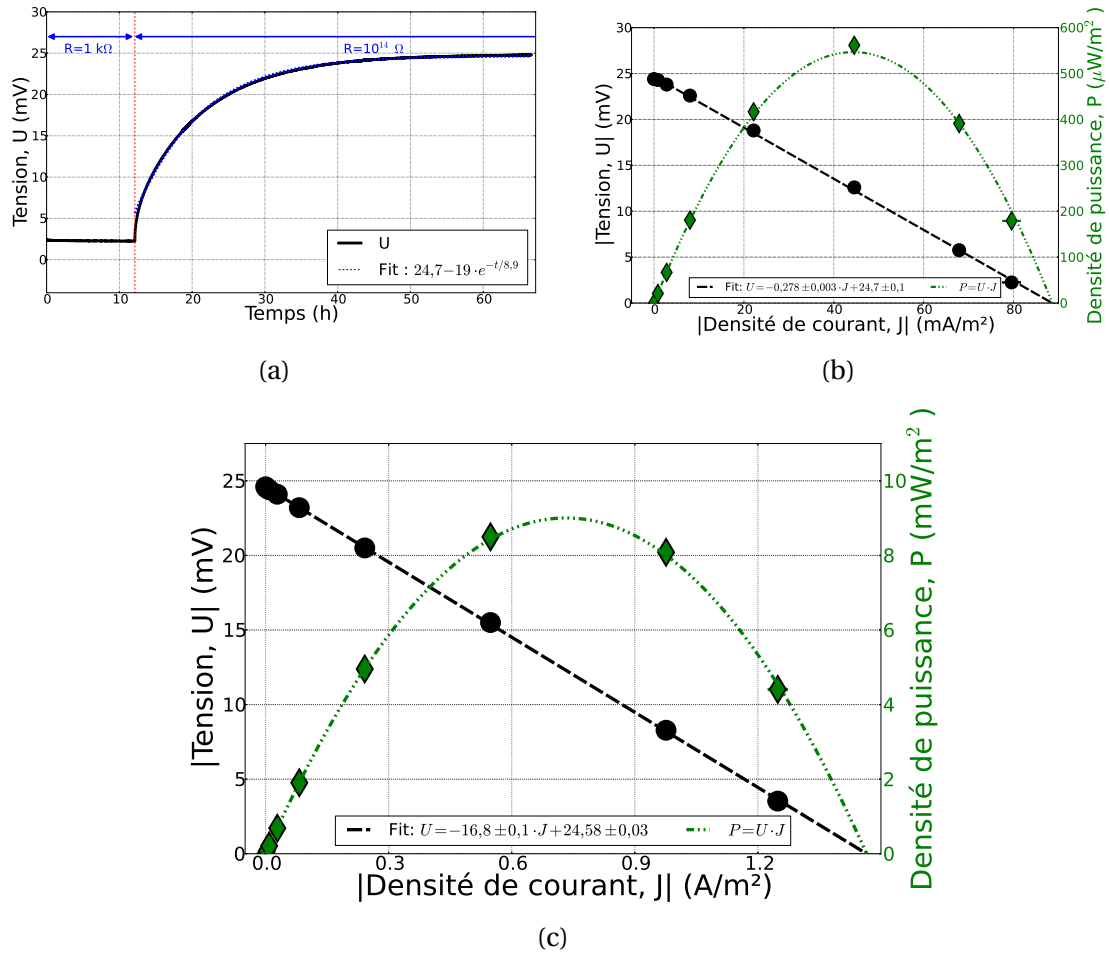


FIGURE 5.4 – (a) : tension mesurée en fonction du temps avec $T_{haut} = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ et $T_{bas} = 20 \text{ }^\circ\text{C}$. Pour $t < 12$ h, la cellule débite du courant sur une résistance de $1 \text{ k}\Omega$. A $t = 12$ h, la cellule est placée en circuit ouvert. (b) et (c) : courbes densité de courant-potential et densité de courant-densité de puissance pour la solution de NEA + 133 mM de I_2/NaI . La température moyenne est de $40 \text{ }^\circ\text{C}$ et $\Delta T = 40 \text{ K}$. Les barres d'erreur correspondent à deux fois l'écart à la moyenne (intervalle de confiance de 95 %). (b) : configuration chaud sur froid. (c) : configuration froid sur chaud.

La convection générée dans la cellule permet donc de réduire la résistance de transport de matière d'un facteur 20, augmentant d'autant le courant. La résistance ohmique contribue alors pour environ 10 % de la résistance totale de la solution.

Nombre de Nusselt Afin de calculer le facteur de mérite de la cellule dans cette configuration, il nous faut exprimer son nombre de Nusselt. Il convient tout d'abord de déterminer si la convection de type Rayleigh–Bénard qui a lieu dans la cellule est en régime laminaire ou turbulent. Le nombre de Rayleigh vaut (*c.f.* tableau 5.1) :

$$Ra = \frac{g \cdot \beta \cdot \rho^2 \cdot c}{\eta \cdot \kappa} \cdot \Delta T \cdot l^3 = 28 \cdot 10^3 \quad (5.18)$$

Ce nombre est supérieur au nombre critique de 1708 confirmant la présence de convection naturelle dans notre cellule. Il est de plus inférieur à 10^5 et nous sommes donc en présence d'un écoulement laminaire[149]. Pour un tel écoulement, le nombre de Nusselt peut être estimé par[135] :

$$Nu = 1 + 1,44 \left[1 - \frac{1708}{Ra} \right] + \left[\left(\frac{Ra}{5830} \right)^{1/3} - 1 \right] + 2 \cdot \left[\frac{Ra^{1/3}}{140} \right]^{1 - \log(Ra^{1/3}/140)} \quad (5.19)$$

On obtient alors :

$$Nu \approx 3 \quad (5.20)$$

Facteur de mérite La configuration froid sur chaud permet d'accroître le rendement de la cellule. En effet, le flux de chaleur augmente d'un facteur 3 quand la puissance électrique récupérée croît d'un facteur 20. On retrouve qualitativement les résultats obtenus pour des cellules aqueuses par Ikeshoji[146] et Gunawan[120]. Le facteur de mérite est alors :

$$ZT_{exp} = 5,3 \cdot 10^{-5} \quad (5.21)$$

5.2.3.3 Résumé

Les mesures expérimentales de puissance présentées dans le NEA avec le couple I_2/I^- à 133 mM confirment que la résistance limitante est bien la résistance de transport de matière. Celle-ci peut être diminuée fortement en passant de la configuration « chaud sur froid » à la configuration « froid sur chaud ». La diminution de résistance étant plus importante que l'accroissement du flux de chaleur dû à la convection, cette dernière configuration permet également d'accroître le facteur de mérite et donc le rendement de la cellule (voir tableau 5.3). Ces derniers sont encore faibles comparés à l'état de l'art des cellules thermogalvaniques ou des matériaux thermoélectriques solides, cependant il s'agit d'une cellule non optimisée, avec une différence de température et une concentration en couple redox assez faible. Le montage expérimental utilisé a cependant été validé, à la fois en l'absence et en la présence de convection naturelle.

TABLEAU 5.3 – Résistances, nombre de Nusselt, facteur de mérite, rendement et puissance dans le NEA selon la configuration. η_r est le rendement relatif au rendement de Carnot.

	R_i (Ω)	R_{tm} (Ω)	R_o (Ω)	Nu	ZT_{exp}	η_r (%)	P_{max} (mW/m ²)
Chaud sur froid	9800	9720	80	1	$1 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	0,55
Froid sur chaud	594	514	80	3	$5,3 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	8,9

5.3 EMIMTFSI : complexation compétitive de l'euporium

La seconde étude sur une cellule thermogalvanique à base de liquide ionique a été réalisée dans le cadre d'une collaboration avec V. Zinovyeva de l'IPN et utilise le solvant EMIMTFSI. L'EMIMTFSI est constitué du cation 1-éthyl-3-méthylimidazolium (EMIM) et de l'anion bis-(trifluoromethanesulfonyl)imide (TFSI) (figure 5.5). Il possède une large fenêtre électrochimique : 5,4 V[30] et ses températures de fusion et de décomposition sont de -16 °C et de 455 °C. De plus, comme la plupart des liquides ioniques, il est très faiblement volatil; ainsi, sa pression de vapeur saturante est de 6 mPa à 170 °C[322]. Ce LI est donc particulièrement prometteur pour les applications énergétiques dans cette gamme de température.

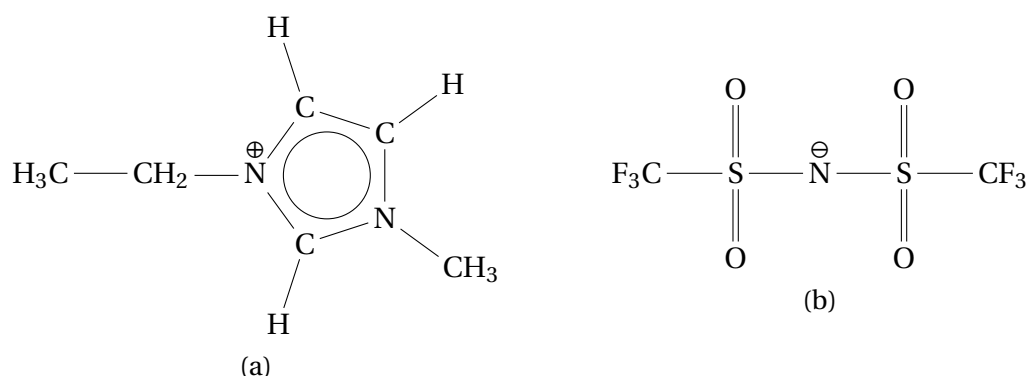


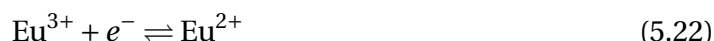
FIGURE 5.5 – (a) : 1-éthyl-3-méthylimidazolium et (b) : bis(trifluoromethanesulfonyl)imide

TABLEAU 5.4 – Caractéristiques physiques de l'EMIMTFSI à 25 et 40 °C et 1 bar. M est la masse molaire, ρ la masse volumique[100], c la capacité thermique[232], κ la conductivité thermique[104, 101], σ la conductivité électrique[250, 25], η la viscosité dynamique[100, 19] et β le coefficient de dilatation thermique[249].

	M (g/mol)	ρ (kg/m ³)	c (Jg ⁻¹ K ⁻¹)	κ (Wm ⁻¹ K ⁻¹)	σ (S/m)	η (Pa·s)	β
25 °C	391.31	1,54 · 10 ³	1,29	0,12	0,95	3,3 · 10 ⁻²	6,6 · 10 ⁻⁴
40 °C		1,50 · 10 ³	1,31	0,12	1,33	2,0 · 10 ⁻²	6,7 · 10 ⁻⁴

5.3.1 Couple redox

Le couple redox retenu dans ce liquide ionique est le couple $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$. Sa demi-équation est :



Ce couple a été choisi suite aux travaux de Jagadeeswara Rao et co-auteurs[153] qui ont montré récemment que ce couple redox est quasi-réversible dans un liquide ionique à base de TFSI et que le potentiel standard de celui-ci varie fortement avec la température, de l'ordre de 5 à 10 mV/K. Si cet effet est inexpliqué dans l'article, il présente un fort intérêt évident pour des applications thermoélectriques.

5.3.1.1 Configuration électronique de l'euporium

L'euporium est une terre rare de la famille des lanthanides, c'est à dire qu'il possède une sous-couche électronique 4f partiellement remplie. Sa structure électronique dans

son état fondamental est déterminée en considérant le nombre quantique principal n et le nombre quantique angulaire l des orbitales électroniques. Elle s'écrit, en classant les sous-couches par ordre croissant d'énergie :

$$\underbrace{1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^7 5d^0}_{[\text{Xe}]} \quad (5.23)$$

A l'instar des autres lanthanides, l'euprium est particulièrement stable sous le nombre d'oxydation (III), Eu^{3+} , pour lequel sa configuration électronique est $[\text{Xe}]4f^6$ [138]. Il présente cependant la particularité, commune uniquement avec l'ytterbium, d'être stable sous la forme d'oxydation (II), l'ion divalent Eu^{2+} . Cette étonnante stabilité s'explique par la présence, pour cet ion, de 7 électrons dans la sous-couche 4f qui est alors semi-remplie [102]. Il est ainsi possible d'obtenir en solution les deux ions composant le couple redox : Eu^{3+} et Eu^{2+} . Il convient cependant de noter que le cation divalent s'oxyde très rapidement en cation trivalent en présence d'oxygène. La préparation des solutions et les mesures électrochimiques ont ainsi été réalisées dans une boîte à gants (*Jacomex*) à atmosphère d'argon. Pour les mesures de coefficient Seebeck et de puissance, la cellule a été remplie et hermétiquement fermée dans une boîte à gants à atmosphère d'azote (*MBRAUN*, concentrations en eau et en dioxygène inférieures à 0,5 ppm) et les mesures sont réalisées à l'air libre dans les dispositifs présentés au chapitre 4. Ainsi préparées, les solutions sont stables pendant environ une semaine.

5.3.1.2 Coordination

L'euprium, sous forme cationique, peut former des complexes en présence de ligands L selon la réaction :



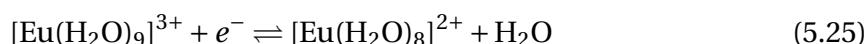
avec $n \in \{2;3\}$ et $y \geq 0$. Ces cations peuvent complexer avec de nombreux ligands dans l'EMIMTFSI : l'anion TFSI⁻, présent en grande quantité, mais également des molécules d'eau ou des ions halogénures (comme Cl⁻, Br⁻ ou I⁻). Il a été récemment démontré par Zhou et co-auteurs [331] que la complexation d'une espèce d'un couple redox peut considérablement modifier le coefficient Seebeck de la solution. Cette complexation peut, en effet, influencer tous les termes de l'équation 3.185 :

- L'entropie de réaction standard du couple redox peut varier, notamment si une seule des espèces est complexée.
- La différence de complexation entre les deux espèces du couple redox peut modifier les activités de chacune des espèces à l'une ou l'autre des électrodes. Cet effet est exploité dans l'article de Zhou et co-auteurs pour doubler le coefficient Seebeck d'une solution aqueuse de iodure/triiodure en présence de α -cyclodextrine (α -CD). L'équilibre de complexation entre α -CD et l'ion triiodure dépend fortement de la température : il est déplacé vers l'encapsulation de I₃⁻ à basse température et dans le sens inverse à haute température. L'activité de l'ion triiodure est donc fortement modifiée entre les deux électrodes ce qui accroît le terme nernstien du coefficient Seebeck.
- Les entropies de transfert d'Eastman et charges électriques du couple redox peuvent être modifiées.

Dans le cadre de cette recherche, nous nous sommes intéressés aux effets de la complexation différentielle des cations euprium par les ligands TFSI⁻, H₂O et Br⁻ dans l'EMIM-TFSI. Pour les ligands anioniques et en particulier les halogénures, les lanthanides ont ten-

dance à former des complexes à six ligands, tandis que les complexes aqueux ont généralement un nombre de coordination de huit ou neuf. Il est bien connu que les ligands à base d'azote sont des ligands faibles pour les lanthanides alors que l'eau et les ions halogénures sont des ligands forts[66]. Ainsi, il a été démontré expérimentalement dans un LI proche de l'EMIMTFSI, le 1-butyl-3-méthylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (BMIMTFSI), que l'ajout de 6 équivalents d'ions Cl^- pour un équivalent d'euporium dans la solution permet la complexation de l'euporium (III) sous la forme $[\text{Eu}(\text{Cl})_6]^{3-}$, malgré le fort excès d'ions TFSI^- , présents en quantités 100 fois plus importantes[35]. De même, des simulations numériques de dynamique moléculaire ont démontré que, dans le BMIMTFSI, le complexe $[\text{Eu}(\text{Br})_6]^{3-}$ est favorisé, même si les complexes $[\text{EuBr}_x\text{TFSI}_y]^{3-x-y}$ peuvent coexister[62].

Il a été montré également que l'ajout de très faibles quantités d'eau entraîne la décroissance rapide de la luminescence de cations lanthanides dans des liquides ioniques similaires à l'EMIMTFSI, suggérant la formation d'un complexe très fort entre le cation métallique et les molécules d'eau[221, 18]. Les travaux de dynamique moléculaire de Chaumont et Wipff[61, 60, 62] ont ainsi montré que le complexe $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ se formait quasi exclusivement dans des liquides ioniques purs et humides à base de cations imidazolium. Concernant l'euporium (II), des simulations de dynamique moléculaire *ab-initio* ont récemment indiqué que sa forme la plus stable en présence d'eau est $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$ [53]. L'oxydation de l'euporium (II) en (III) s'accompagne donc, en conditions humides, d'un échange d'une molécule d'eau :



En présence d'ions halogénures, de nombreux complexes de la forme $[\text{EuX}_x(\text{H}_2\text{O})_y]^{3-x}$ et $[\text{EuX}_x(\text{H}_2\text{O})_y]^{2-x}$, avec $\text{X} \in \{\text{Cl}; \text{Br}\}$, sont cependant stables et peuvent coexister.

5.3.1.3 Synthèse

Dans le cadre de la recherche présentée ici, nous nous sommes intéressés aux propriétés thermoélectriques de trois solutions d'EMIMTFSI (*Solvionic*, 99,9 % pur) contenant 15 mM de $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$. La première solution est anhydre (Sol-anhydre) avec une concentration en eau inférieure à 100 ppm (8,4 mM), soit environ quatre atomes d'euporium par molécule d'eau. La seconde solution est hydratée (Sol- H_2O) avec une concentration en eau de 5700 ppm (0,48 M), ce qui correspond à 16 molécules d'eau par atome d'euporium. Enfin, la dernière solution contient à la fois de l'eau et des ions bromures (Sol-Br) de concentrations respectives 0,48 et 1,37 M, soit 16 molécules d'eau et 45 atomes de brome par ion euporium. Les mesures de la concentration en eau sont effectuées par la méthode coulométrique de Karl Fischer. Toutes les solutions ont été synthétisées à l'IPN par Veronika Zinovyeva.

Synthèse des cations euporium sans bromure En l'absence de bromure, le cation Eu^{3+} est introduit en solution sous la forme du sel $\text{Eu}(\text{TFSI})_3$ (*Solvionic*, 99,5 % pur). Une solution mère de 30 mM d'euporium (III) est ainsi obtenue. Le cation Eu^{2+} est ensuite synthétisé par électroréduction complète de Eu^{3+} et cette seconde solution mère contient donc 30 mM d'euporium (II). La solution finale est ensuite synthétisée par mélange de volumes égaux des deux solutions mères.

Synthèse des cations euporium avec bromures En présence de bromures, la solution est préparée par dissolution de sels de bromure d'euporium (II) (*Alfa Aesar*, 99,99 % pur)

et de bromure d'eupremium (III) (*Alfa Aesar*, 99,99 % pur). Afin de favoriser la dissociation du sel, cette dissolution est effectuée en présence d'un excès d'ions bromures (1,29 M) introduits sous la forme d'un sel d'EMIMBr (*Alfa Aesar*, > 98 % pur).

5.3.2 Influence de l'humidité en l'absence de bromure

Pour déterminer l'influence de la présence d'eau sur les propriétés thermoélectriques du couple redox, des mesures de coefficient Seebeck et de voltampérométrie cyclique ont été réalisées pour Sol-anhydre et Sol-H₂O. La concentration en couple redox est identique pour les deux solutions (15 mM) mais la concentration en eau est 57 fois plus importante dans Sol-H₂O.

5.3.2.1 Coefficient Seebeck

Les mesures de coefficient Seebeck ont été effectuées avec des électrodes en carbone vitreux, moins onéreuses que des électrodes de platine et donc plus à même de convenir pour des applications industrielles. La compatibilité des mesures effectuées dans notre système avec les électrodes de carbone ou de platine sera démontrée dans la partie 5.3.3. Les mesures sont très stables et reproductibles pendant plusieurs jours (figure 5.6), après quoi une trop forte quantité de dioxygène pénètre dans la cellule, oxydant Eu²⁺ en Eu³⁺, et la solution doit être changée. Pour une solution donnée et une température fixée, les coefficients Seebeck initiaux et stationnaires sont très proches, différents de moins de 0,5 %. Cette faible différence tend à démontrer que l'entropie de réaction du couple redox est très grande devant les entropies de transfert d'Eastman des ions en solution. Dans cette section, nous abandonnerons donc les exposants ⁱⁿⁱ et st et parlerons uniquement du coefficient Seebeck Se , en accord avec les notations communément admises dans la littérature[80].

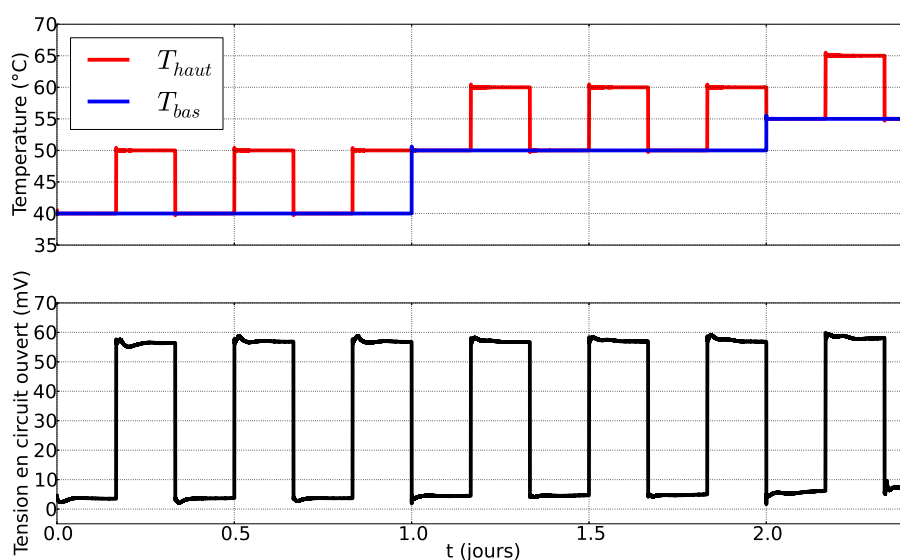


FIGURE 5.6 – Exemple de mesure de coefficient Seebeck pour Sol-H₂O

Les coefficients Seebeck des deux solutions ont été mesurés sur la gamme de température [10 °C ; 60 °C] avec des différences de température de 5 ou 10 K. Ils sont représentés sur les figures 5.7a et 5.7b pour Sol-anhydre et Sol-H₂O, respectivement. Pour les deux solutions, les coefficients Seebeck sont indépendants de la température sur la gamme étu-

diée. Ils valent $-1,53 \pm 0,01$ mV/K en l'absence d'eau et $-5,45 \pm 0,03$ mV/K pour Sol-H₂O. Ce dernier coefficient est, à notre connaissance, plus de deux fois supérieur en valeur absolue aux meilleurs coefficients Seebeck mesurés dans une cellule thermogalvanique : $-2,2$ mV/K pour un couple redox à base de cobalt en milieux liquides ioniques[4, 80].

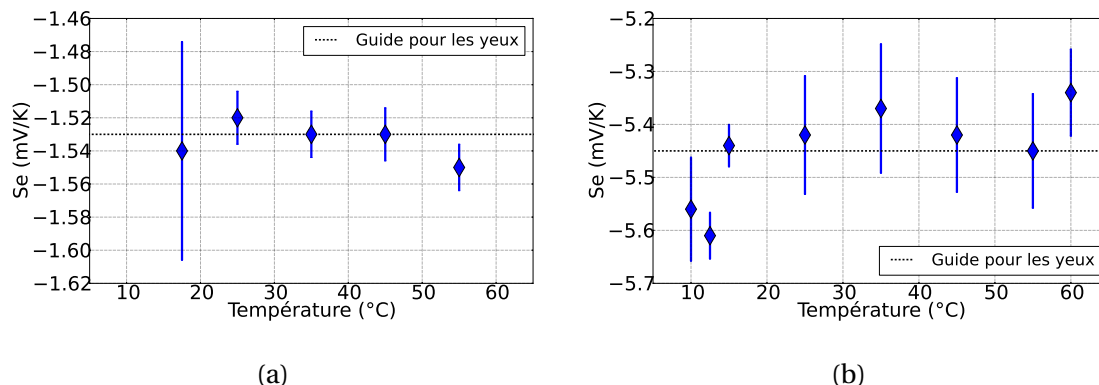


FIGURE 5.7 – Coefficients Seebeck en fonction de la température pour une différence de température de 5 ou 10 K. (a) : Sol-anhydre et (b) : Sol-H₂O. Les barres d'erreur correspondent à deux fois l'écart à la moyenne (intervalle de confiance de 95 %).

L'ajout d'eau permet ainsi d'accroître le coefficient Seebeck et donc l'entropie de la réaction redox de 360 %. Nous supposons que cette différence importante trouve son origine dans les propriétés de complexation de l'euprium. En effet, comme cela a été montré, l'eau est un ligand bien plus fort vis-à-vis des cations euprium que l'anion TFSI⁻. En milieu anhydre, les cations euprium peuvent uniquement complexer avec les anions TFSI⁻ présents en large excès dans le milieu. Les deux cations euprium sont alors sous la forme $[\text{Eu}(\text{TFSI})_x]^{3-x}$ et $[\text{Eu}(\text{TFSI})_x]^{2-x}$. Cependant, lorsque de l'eau est ajoutée en solution, à raison de 16 molécules d'eau par ion euprium, les ligands TFSI⁻ se retrouvent partiellement ou totalement remplacés par les molécules d'eau et la sphère de coordination des cations euprium est fortement modifiée. Les complexes présents en solution sont alors les complexes $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ et $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$, comme cela a été démontré par simulations dans des systèmes proches[61, 60], mais aussi les complexes mixtes $[\text{Eu}(\text{TFSI})_x(\text{H}_2\text{O})_y]^{3-x}$ et $[\text{Eu}(\text{TFSI})_x(\text{H}_2\text{O})_y]^{2-x}$ tels que supposés par Billard et co-auteurs dans un système similaire[35]. On notera qu'il suffit d'ajouter une molécule d'eau pour dix molécules de TFSI en solution pour modifier fortement les composés de coordination de l'euprium.

5.3.2.2 Voltampérométrie cyclique

Afin de comprendre plus en détail la nature des complexes en jeu et l'origine de ce coefficient Seebeck extrêmement élevé, des mesures de voltampérométrie cyclique (VC) ont été réalisées à l'IPN. Ces mesures utilisent un montage à trois électrodes sous atmosphère d'argon. L'électrode de travail est une électrode en carbone vitreux, à l'instar des électrodes utilisées pour les mesures de coefficient Seebeck. L'électrode de référence est une électrode composée d'un fil d'argent plongeant dans une solution d'EMIMTFSI contenant 10 mM des ions Ag⁺ et CF₃SO₃⁻. Enfin, la contre électrode est constituée d'un fil de platine. Pour plus de simplicité, les mesures de voltampérométrie cyclique ont été réalisées sur des solutions ne contenant que le cation Eu³⁺ à une concentration de 15 mM et différentes concentrations en eau : moins de 200 ppm pour la solution anhydre et 5500 ppm pour la solution humide. Le rapport [H₂O]/[Eu] est donc environ deux fois

plus important dans la solution humide que dans Sol-H₂O utilisée pour les mesures de coefficient Seebeck.

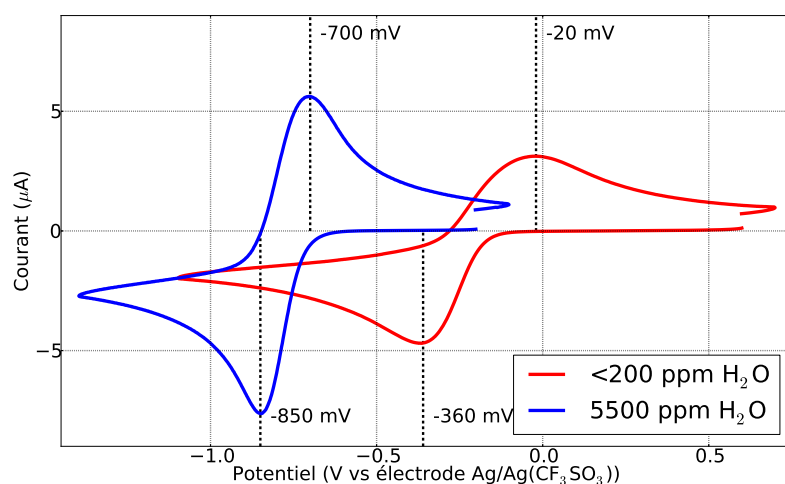
Les mesures de VC à 24,8 °C pour les deux solutions sont représentées sur la figure 5.8a. Le potentiel standard redox apparent² en l'absence d'eau est déterminé comme étant environ -190 mV par rapport à l'électrode de référence utilisée et celui obtenu en présence d'eau est d'environ -775 mV par rapport à la référence. Ces potentiels sont espacés de plus d'un demi-volt, confirmant que les espèces intervenant dans la réaction, en présence ou en l'absence d'eau, sont très différentes. Les composés de coordination avec le ligand TFSI⁻ correspondent donc à un potentiel d'environ -200 mV tandis que les complexes avec le ligand H₂O correspondent à des potentiels beaucoup plus faibles, de l'ordre de -800 mV par rapport à la référence.

Solution anhydre En condition anhydre, le couple redox composé des complexes à base de ligand TFSI n'est pas réversible, comme en témoigne le fort écart entre les pics anodique et cathodique : 340 mV. Cette irréversibilité est également soulignée par un rapport entre les courants des pics anodique et cathodique, $|i_{pa}/i_{pc}|$, nettement inférieur à l'unité. Les mesures de VC en fonction de la température (figure 5.8b) mettent en évidence une réduction de l'écart entre les pics à plus haute température, c'est-à-dire une plus grande réversibilité de la réaction. Le système peut même être considéré comme quasi-réversible à la plus haute température étudiée de 61,5 °C. On notera également un faible déplacement du potentiel de la réaction avec la température, confirmant les valeurs de coefficient Seebeck présentées précédemment à partir de mesures obtenues dans un dispositif fondamentalement différent.

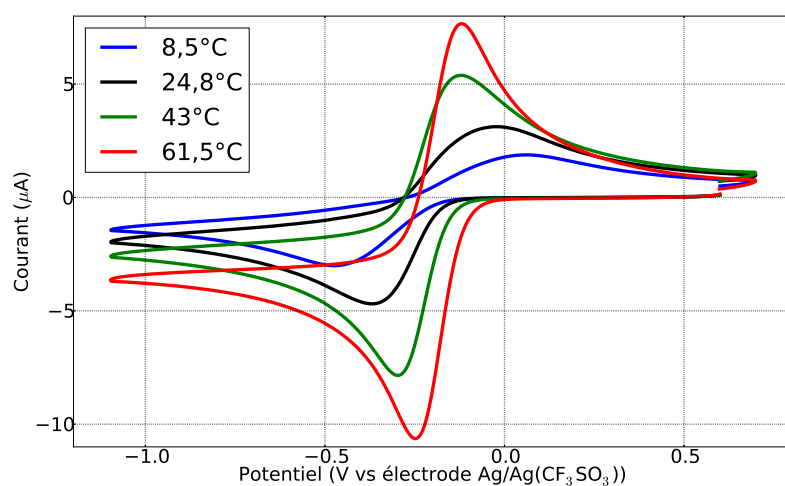
Solution humide En présence d'eau, l'écart entre les pics anodique et cathodique est plus faible, 150 mV, et le rapport $|i_{pa}/i_{pc}|$ est proche de l'unité. La réaction est donc quasi-réversible à toutes les températures étudiées contrairement aux complexes anhydres. Les mesures de VC en fonction de la température (figure 5.8c) mettent en évidence une forte variation du potentiel, en accord avec les mesures de Se. A basse température, le potentiel est décalé vers les potentiels négatifs (environ -0.9 V vs ref à 12 °C) et celui-ci se décale vers les potentiels positifs à haute température (-0,5 V vs ref à 61,5 °C). Cette variation de potentiel est d'environ 7 mV/K, un peu plus importante que celle obtenue par les mesures thermoélectriques. L'origine de cette variation s'explique peut-être par un rapport $[H_2O]/[Eu]$ deux fois plus important pour les mesures de VC que celles de Se.

Afin d'expliquer l'effet Seebeck très important mesuré, notre hypothèse actuelle suppose une variation de l'hydrophilie des complexes d'euporium en fonction de la température. Ainsi les complexes hydratés, de potentiel négatif, sont plus stables à basse température, tandis que les complexes anhydres, de potentiel plus élevé, sont favorisés à haute température. Aux températures intermédiaires, des complexes mixtes sont présents, dont la fraction en eau diminue au fur et à mesure que la température augmente. Cette modification de la complexation pourrait affecter les deux termes du potentiel nernstien décrit par l'équation 3.186. On peut tout d'abord envisager que l'entropie standard du couple redox est fortement modifiée par cette complexation, en particulier si l'un des cations euporium est plus hydrophile que l'autre. De plus, il est tout à fait envisageable que ces phénomènes de coordination fassent varier les activités relatives des espèces du couple redox près de l'électrode froide et de l'électrode chaude. De plus amples études, par exemple par dynamique moléculaire, sont à mener afin de déterminer les complexes

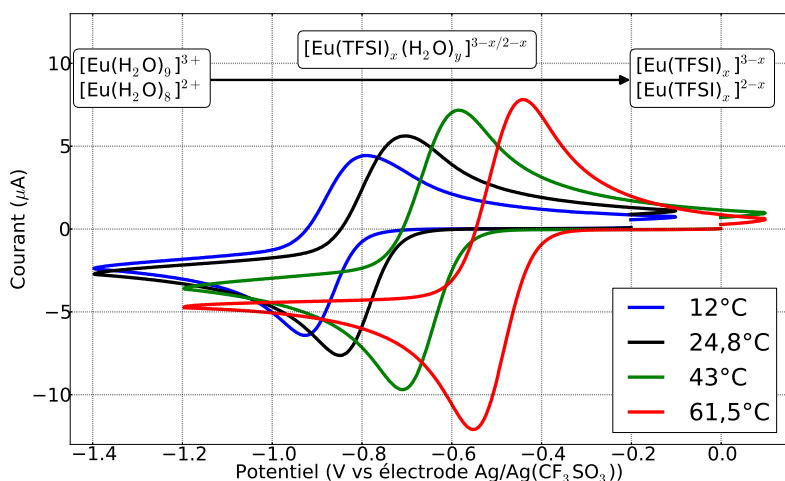
2. Ce potentiel est ici déterminé comme étant la moyenne des potentiels anodique et cathodique.



(a)



(b)



(c)

FIGURE 5.8 – Voltampérométrie cyclique des solutions d'EMIMTFSI contenant 15 mM de Eu^{3+} . La vitesse de balayage est de 10 mV/s. Figures d'après V. Zinovyeva. (a) : solutions anhydre et humide à 24,8 °C. Les valeurs des pics d'oxydation et de réduction sont indiquées pour les deux solutions. (b) : évolution des courbes de VC en fonction de la température pour la solution contenant moins de 200 ppm d'eau. (c) : évolution des courbes de VC en fonction de la température pour la solution contenant 5500 ppm d'eau.

les plus stables dans les conditions étudiées et de déterminer l'origine exacte de cette augmentation considérable du coefficient Seebeck.

5.3.2.3 Puissance

La puissance électrique générée par la cellule a été mesurée pour la solution Sol-H₂O, $T_{moy} = 40\text{ °C}$ et $\Delta T = 40\text{ K}$ dans les deux configurations : chaud sur froid et froid sur chaud. De plus, une mesure additionnelle a été effectuée dans la configuration chaud sur froid pour $T_{moy} = 37,5\text{ °C}$ et $\Delta T = 55\text{ K}$. La résistance ohmique R_o de la cellule est de nouveau supposée indépendante de sa configuration et vaut, en considérant la conductivité électrique de la cellule comme étant celle de sa température moyenne :

$$R_o \approx 160\ \Omega \quad (5.26)$$

On négligera à nouveau la conductivité de l'euprium devant celle du liquide ionique, ainsi que la résistance de transfert de charge devant les résistances ohmiques et de transport de matière.

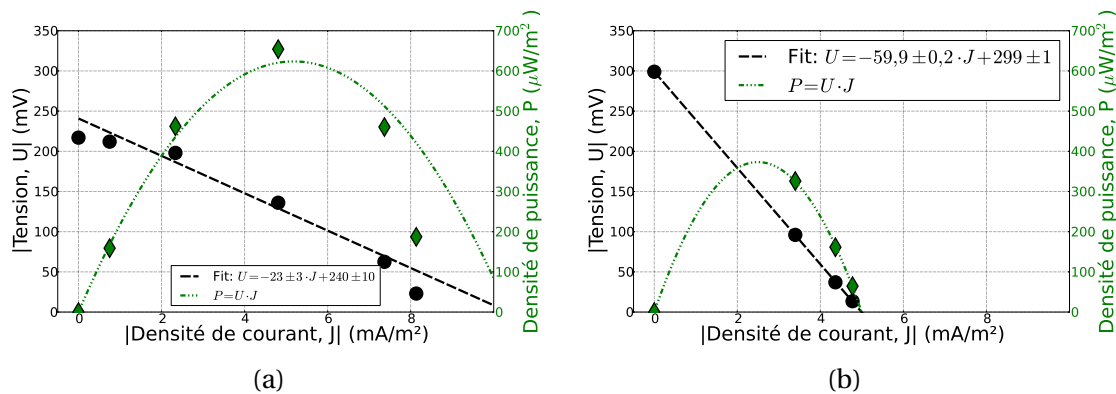


FIGURE 5.9 – Courbes densité de courant-potentiel et densité de courant-densité de puissance pour la solution d'EMIMTFSI + 15 mM de $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ + 5700 ppm H₂O. Les barres d'erreur, trop petites pour être visibles ici, correspondent à deux fois l'écart à la moyenne (intervalle de confiance de 95 %). (a) : $T_{moy} = 40\text{ °C}$ et $\Delta T = 40\text{ K}$ et (b) : $T_{moy} = 37,5\text{ °C}$ et $\Delta T = 55\text{ K}$.

Configuration chaud sur froid Les courbes J-U et J-P pour la configuration chaud sur froid sont représentées sur la figure 5.9a pour la température moyenne de 40 °C et sur la figure 5.9b pour la température moyenne de 37,5 °C. Du fait du Se élevé, les tensions en circuit ouvert sont importantes, environ 210 et 300 mV respectivement pour $\Delta T = 40\text{ K}$ et $\Delta T = 55\text{ K}$. Ce coefficient Seebeck important permet donc d'obtenir des tensions de l'ordre de plusieurs volts en plaçant seulement quelques cellules thermoélectriques en série contre plusieurs centaines voire milliers pour les dispositifs thermoélectriques actuellement utilisés. Ainsi, une tension de 5 V ne nécessite que 10 cellules en série avec une différence de température de 90 K.

Les résistances internes peuvent être déduites des pentes des courbes J-U :

$$R_i^{40} = 0,8 \pm 0,1\text{ M}\Omega \quad (5.27)$$

$$R_i^{37,5} = 2,12 \pm 0,01\text{ M}\Omega \quad (5.28)$$

La résistance ohmique calculée à l'équation 5.26 est donc bien négligeable devant ces résistances internes qui sont, en conséquence, dominées par les résistances de transport de matière et on pourra écrire $R_i \approx R_{tm}$. Ces résistances sont très importantes et limitent la puissance maximale récupérable à quelques centaines de $\mu\text{W}/\text{m}^2$ malgré des tensions de circuit ouvert très importantes. Ainsi la puissance maximale récupérable pour cette solution avec une différence de température de 40 K est du même ordre de grandeur que celle obtenue dans les mêmes conditions dans le NEA avec le couple iode/iodure. L'origine de ces résistances de transport de matière très élevées provient de deux phénomènes : la concentration en couple redox et le coefficient de diffusion des espèces de celui-ci. En effet, la concentration en couple redox est assez faible, 15 mM seulement ici, alors qu'elle était de 133 mM dans la solution à base de NEA. De plus, seulement un électron est échangé par réaction électrochimique pour le couple à base d'euporium quand deux électrons sont échangés pour le couple à base d'iode. Nous prévoyons, dans un futur proche, de procéder à des mesures de puissance sur cette solution avec une concentration en couple redox beaucoup plus élevée, de l'ordre de 100 mM afin de maximiser la puissance récupérable.

Le second facteur à l'origine de cette grande résistance est la grande viscosité de l'EMIM-TFSI, en particulier à basse température. En effet, on peut en première approximation, d'après la loi de Stokes-Einstein, considérer que le coefficient de diffusion du couple redox est inversement proportionnel à la viscosité du liquide ionique. Celle-ci varie fortement en fonction de la température sur la gamme $[-16^\circ\text{C}; 40^\circ\text{C}]$ (figure 5.10) et est particulièrement importante. Ainsi, si à 25°C l'EMIMTFSI est 33 fois plus visqueux que l'eau, à -10°C sa viscosité est 175 fois plus importante que celle de l'eau à 25°C . La diffusion des cations euporium est donc fortement limitée à basse température ce qui se traduit par des résistances de transport de matière très importantes. Cet effet de viscosité démontre en particulier de façon contre-intuitive qu'il n'est pas forcément intéressant d'accroître ΔT entre les deux électrodes en l'absence de convection. En effet, le gain obtenu sur la tension de circuit ouvert est annulé par une augmentation plus importante de la résistance interne de la cellule. La résistance de transport de matière est ainsi multipliée par 2,7 lorsque le côté froid de la cellule passe de 20°C à 10°C du fait de l'accroissement de viscosité alors que le gain de tension n'est que de 25 %. On retrouve ainsi un résultat mis en évidence par Laux et co-auteurs dans le NEA[173] : *une plus grande différence de température n'implique pas forcément une puissance plus élevée pour les cellules thermogalvaniques*. Une solution pour s'affranchir de ce problème de viscosité a cependant été proposée avec succès récemment : il s'agit d'utiliser un séparateur thermique poreux placé proche de l'électrode froide afin de maximiser la proportion de la cellule à température élevée et d'accroître ainsi le coefficient de diffusion moyen du couple redox[326].

Nous pouvons alors calculer le facteur de mérite expérimental ZT_{exp} pour ces deux différences de température, en utilisant les résistances internes mesurées et les données du tableau 5.4 :

$$ZT_{exp}^{40} = 2,5 \cdot 10^{-5} \quad (5.29)$$

$$ZT_{exp}^{37,5} = 7,7 \cdot 10^{-6} \quad (5.30)$$

Configuration froid sur chaud : convection naturelle Les courbes densité de courant-tension et densité de puissance, obtenues dans la configuration froid sur chaud pour une température moyenne de 40°C et une différence de température de 40 K, sont représentées sur la figure 5.11. Dans cette configuration, la convection naturelle dans la cellule

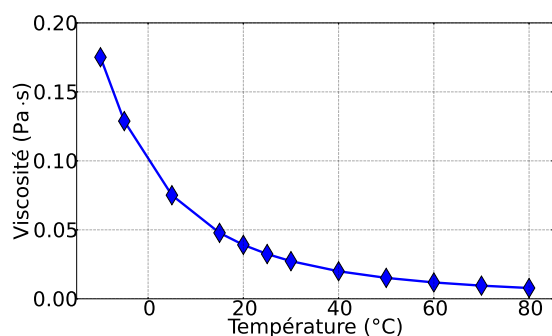


FIGURE 5.10 – Viscosité de l'EMIMTFSI en fonction de la température[257].

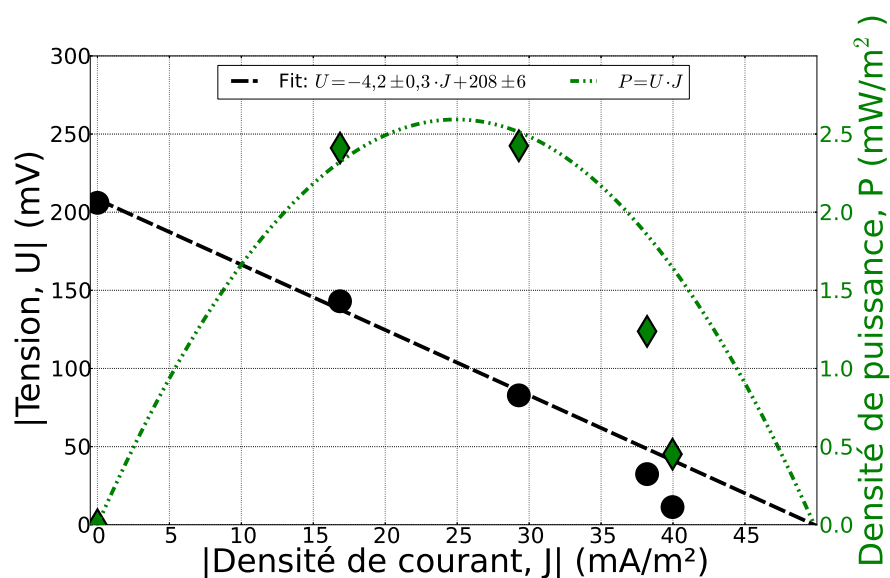


FIGURE 5.11 – Courbes densité de courant-potential et densité de courant-densité de puissance pour la solution d'EMIMTFSI contenant 15 mM de $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ et 5700 ppm d'eau dans la configuration froid sur chaud. La température moyenne est de 40 °C et la différence de température de 40 K.

accroît fortement le transport de matière. La résistance interne de la cellule est alors :

$$R_i = 150 \pm 10 \text{ k}\Omega \approx R_{tm} \quad (5.31)$$

Cette résistance est également très grande devant la résistance ohmique de la cellule et peut donc être assimilée à la résistance de transport de matière. Ce transport de matière est accru d'un facteur environ 5 par rapport à la configuration chaud sur froid du fait de la convection. Le nombre de Rayleigh est (voir équation 5.18) :

$$Ra = 70 \cdot 10^3 \quad (5.32)$$

On peut donc à nouveau considérer la convection au sein de la cellule comme laminaire et estimer le nombre de Nusselt à (voir équation 5.19) :

$$Nu \approx 4 \quad (5.33)$$

Comme dans la solution à base de NEA, l'accroissement du transfert thermique associé à la convection est moins élevé que la diminution de résistance interne. Cela signifie donc que la convection accroît non seulement la puissance maximale récupérable mais également le rendement de la cellule. On peut alors calculer le facteur de mérite expérimental (voir équation 2.11) :

$$ZT_{exp} = 3,3 \cdot 10^{-5} \quad (5.34)$$

Ce facteur de mérite est inférieur à celui obtenu dans les mêmes conditions pour la solution à base d'iode dans le NEA malgré un coefficient Seebeck environ neuf fois plus important. Cette différence s'explique principalement par une concentration en couple redox neuf fois plus faible dans l'EMIMTFSI.

5.3.3 Présence d'ions bromures

Nous avons montré que la complexation compétitive du couple redox $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ vis-à-vis des ligands H_2O et TFSI^- influençait fortement les propriétés thermoélectriques de la solution d'EMIMTFSI. Notre seconde étude dans ce liquide ionique s'intéresse à l'effet de l'ajout d'un troisième ligand en solution : les ions bromures Br^- . La solution étudiée, notée par la suite Sol-Br, est une solution d'EMIMTFSI contenant 15 mM d' $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$, 5700 ppm d'eau et 1,37 M d'ions Br^- .

5.3.3.1 Coefficient Seebeck

Nature de l'électrode Si le platine est un excellent matériau pour la fabrication d'électrodes, du fait de sa très grande noblesse, il n'est pas envisageable de l'utiliser pour des applications à grande échelle à cause de son prix très élevé. Une alternative envisagée consiste à utiliser du carbone vitreux qui présente également une très grande stabilité électrochimique, une bonne conductivité thermique et une grande stabilité en température. Afin de vérifier la possibilité de substituer des électrodes en carbone vitreux à celles en platine, nous avons procédé à l'étalonnage de ces électrodes en mesurant le coefficient Seebeck de Sol-Br à plusieurs températures. Ces résultats sont présentés dans le tableau 5.5.

Les résultats présentés mettent en évidence que le coefficient Seebeck n'est pas affecté, aux incertitudes de mesures près et sur la gamme de température considérée, par la nature de l'électrode utilisée. Les électrodes en carbone vitreux peuvent donc se substituer à celles de platine pour les mesures thermoélectriques dans ce système. Par la suite, nous utiliserons donc, comme dans la section 5.3.2, les électrodes en carbone vitreux pour les mesures de Se et de puissance.

TABLEAU 5.5 – Coefficients Seebeck mesurés avec des électrodes en platine polycristallin et en carbone vitreux pour une solution d'EMIMTFSI avec 15 mM d'Eu²⁺/Eu³⁺, 5700 ppm d'eau et 1,37 M d'ions Br⁻. Les erreurs correspondent à un écart à la moyenne.

Température (°C)	Se (mV/K)	
	Platine	Carbone vitreux
12,5	-2,74 ± 0,16	-3,07 ± 0,09
17,5	-2,77 ± 0,03	-2,78 ± 0,08
25	-2,59 ± 0,06	-2,57 ± 0,02
35	-1,81 ± 0,03	-1,99 ± 0,12
45	-1,26 ± 0,02	-1,33 ± 0,02

Effet de la température L'effet de la température sur le coefficient Seebeck de la solution Sol-Br a été mesuré sur une large gamme de température : de -12,5 à 60 °C. Les mesures ont été réalisées avec des différences de température de 5 et 10 K. Afin d'atteindre les températures les plus faibles, le dispositif de mesure a été placé dans une boîte à atmosphère contrôlée (*Jacomex*) de température égale à 1 °C et d'humidité négligeable. Les résultats sont présentés sur la figure 5.12.

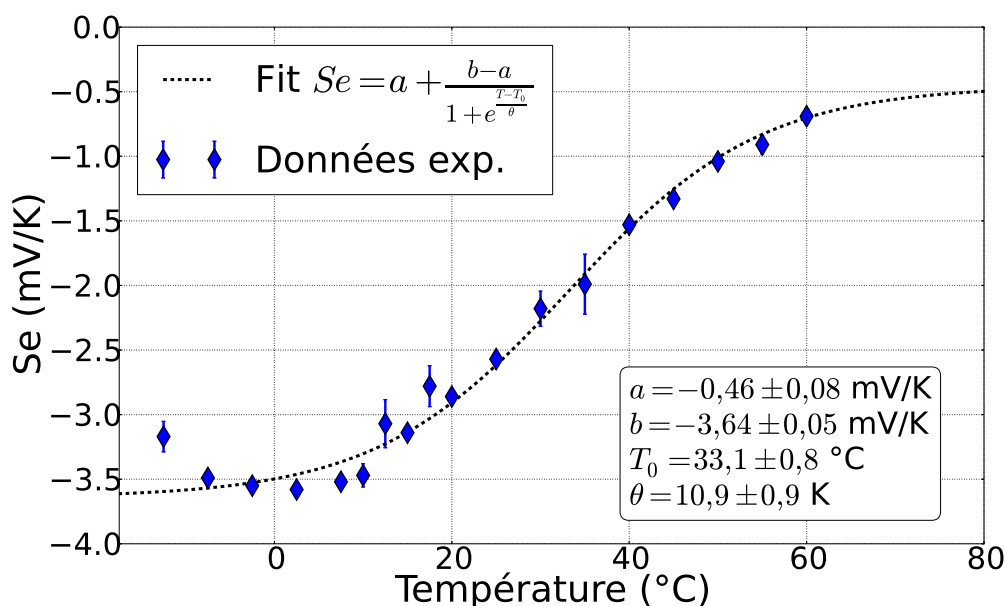


FIGURE 5.12 – Coefficient Seebeck en fonction de la température de la cellule pour Sol-Br. Encart : coefficients de la régression linéaire obtenus par une méthode des moindres carrés. Les barres d'erreur correspondent à deux fois l'écart à la moyenne (intervalle de confiance de 95 %).

L'aspect des mesures de Se est particulièrement étonnant. En effet, contrairement aux mesures des solutions Sol-anhydre et Sol-H₂O, le coefficient Seebeck n'est pas constant et varie d'un facteur 5 entre 0 °C (-3,58 mV/K) et 60 °C (-0,69 mV/K). Dans le cadre des réflexions présentées précédemment, cette variation importante en présence de brome peut être liée à des phénomènes de complexation compétitifs de l'euporium avec les ligands H₂O, Br⁻ et TFSI⁻. Les concentrations respectives des trois ligands sont : 0,48 M, 1,37 M et 3,88 M. Ils sont donc tous en large excès par rapport aux ions euporium dont la concentration est de 30 mM. Afin d'analyser plus en détail ces phénomènes de complexation, la concentration relative en complexes bromés a été mesurée par spectroscopie.

5.3.3.2 Spectroscopie

Les mesures de spectroscopie ont été effectuées à l'IPN par Veronika Zinovyeva. Les cuves ont été remplies dans une boîte à gants à atmosphère d'argon et hermétiquement scellées avant les mesures réalisées à l'aide d'un spectromètre (*Shimadzu*, UV-2501PC) équipé d'un contrôleur de température (*Shimadzu*, TCC-260CE).

Complexe bromé Afin de déterminer une valeur d'absorbance caractéristique du complexe bromé, deux solutions de concentrations en ions bromures proches mais de concentrations en eau différentes sont préparées. La première solution (Sol-1) contient 1,29 M de Br^- pour seulement 90 mM d'eau soit un rapport $[\text{Br}^-]/[\text{H}_2\text{O}]$ de 14. La seconde solution (Sol-2) contient 1,34 M de Br^- et 450 mM d'eau soit un rapport $[\text{Br}^-]/[\text{H}_2\text{O}]$ de 3. On a introduit 15 mM d' Eu^{3+} dans les deux solutions. Pour limiter le nombre de complexes en jeu et faciliter les interprétations, ces solutions ne contiennent pas d'euprotium de nombre d'oxydation (II).

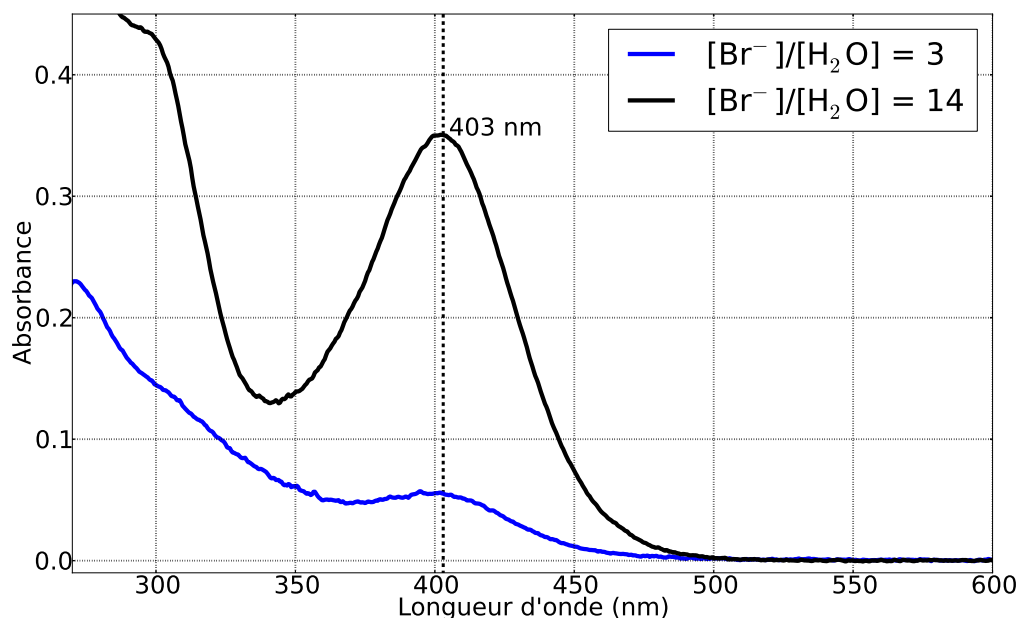


FIGURE 5.13 – Absorbance en fonction de la longueur d'onde pour Sol-1 et Sol-2 à la température de 25,3 °C. Un pic marqué à 403 nm apparaît lorsque la concentration relative en ions bromure augmente. Figure d'après V. Zinovyeva.

Les travaux de Chaumont et Wipff[62] ont démontré que, dans le BMIMTFSI, les complexes d'euprotium (III) bromés étaient partiellement remplacés par des complexes hydratés en présence d'eau. Du fait de cette compétition entre ligands Br^- et H_2O , Sol-1 contient une fraction plus importante de complexes bromés que Sol-2. Les mesures de spectroscopie de ces deux solutions mettent en évidence l'apparition d'un pic d'absorbance très marqué pour une longueur d'onde de 403 nm (figure 5.13). Toutes choses étant égales par ailleurs, ce pic est donc caractéristique du complexe d'euprotium (III) avec les ions bromures. Ce résultat est confirmé par la littérature. Ainsi, Binnemans[36] décrit les trois pics caractéristiques du complexe $[\text{Eu}(\text{Br})_6]^{3-}$ comme étant à 408, 309 et 270 nm dans l'acétonitrile. Le pic observé à 403 nm dans l'EMIMTFSI correspond donc au premier pic décrit dans la littérature avec un léger décalage de fréquence dû au changement de solvant. On notera également que ce pic est présent pour la solution Sol-2, mais beau-

coup moins marqué. En effet, pour cette solution du fait des équilibres de complexation entre ligands, la fraction du composé de coordination $[\text{Eu}(\text{Br})_6]^{3-}$ est plus faible que pour Sol-1 mais reste non nulle.

Influence de la température Il nous est désormais possible de suivre la concentration relative en complexes bromés en fonction de la température pour la solution la plus hydratée : Sol-2. Cette solution est très proche de Sol-Br utilisée pour les mesures de coefficient Seebeck mais en diffère sur deux points. Tout d'abord, elle ne contient pas d'euro-pium (II). De plus, en conséquence, les ratios $[\text{Br}^-]/[\text{Eu}]$ et $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Eu}]$ sont deux fois plus élevés dans Sol-2 que dans Sol-Br, même si le ratio $[\text{Br}^-]/[\text{H}_2\text{O}]$ est quasiment identique pour les deux solutions. L'analyse des courbes de spectroscopie en fonction de la température, présentée sur la figure 5.14, met en évidence l'augmentation de la proportion de complexes bromés et donc la diminution de complexes hydratés au fur et à mesure que la température augmente.

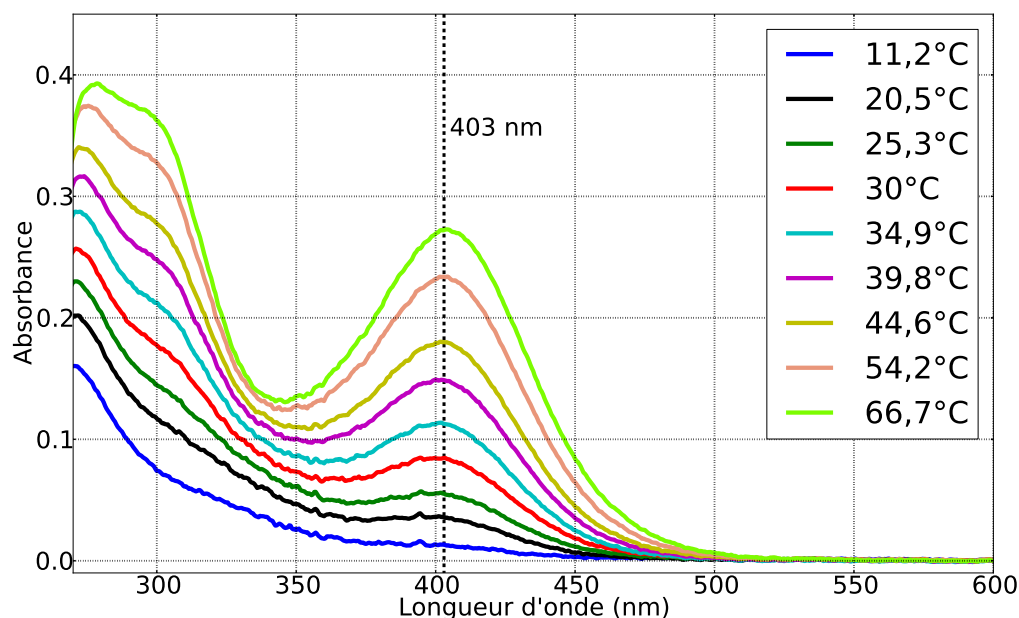


FIGURE 5.14 – Absorbance en fonction de la longueur d'onde à plusieurs températures pour Sol-2. Le pic à 403 nm caractéristique des complexes bromés est de plus en plus marqué lorsque la température augmente. Figure d'après V. Zinovyeva.

Afin d'analyser plus précisément ce changement de coordination, l'absorbance à 403 nm en fonction de la température est tracée sur la figure 5.15. A basse température, l'absorbance tend vers 0 et les complexes bromés sont alors négligeables. A haute température, l'absorbance tend vers une valeur de saturation de 0,29 et les complexes bromés sont alors majoritaires. Il est possible d'estimer la part de complexes bromés à saturation en considérant la courbe d'absorbance de Sol-1 (figure 5.13) et en faisant l'hypothèse que, pour cette solution, l'intégralité des complexes d'euro-pium sont bromés. Sous cette hypothèse, d'après la loi de Beer-Lambert, la proportion de complexe bromé est égale au rapport de l'absorbance à saturation sur l'absorbance de Sol-1 et on trouve :

$$\% \text{Complexes bromés} \approx \frac{0,29}{0,35} = 83\% \quad (5.35)$$

Même à saturation, il resterait donc environ 20 % de complexes non ou partiellement bromés. A l'inverse à basse température, par exemple 11,3 °C, la proportion d' $[\text{Eu}(\text{Br})_6]^{3-}$

n'est que de 4 % et la très large majorité de l'euporium est sous forme hydratée. Cette diminution de la proportion de ligands hydratés au profit de ligands halogénures a été observée expérimentalement par fluorescence en solution aqueuse dans des conditions extrêmes. Liu et co-auteurs[184] ont ainsi montré que pour une solution aqueuse acide (1 % HNO₃) de 60 mM de EuCl₃ à 400 bars le nombre moyen de ligands H₂O autour des ions euporium diminuait de 9 à 35 °C à environ 5 à 400 °C, alors que le nombre moyen de ligands Cl⁻ augmentait sur la même plage de température. Bien que dans des conditions de pression et de solvant très différentes, nos observations en milieu liquide ionique montrent le même type de comportement en fonction de la température.

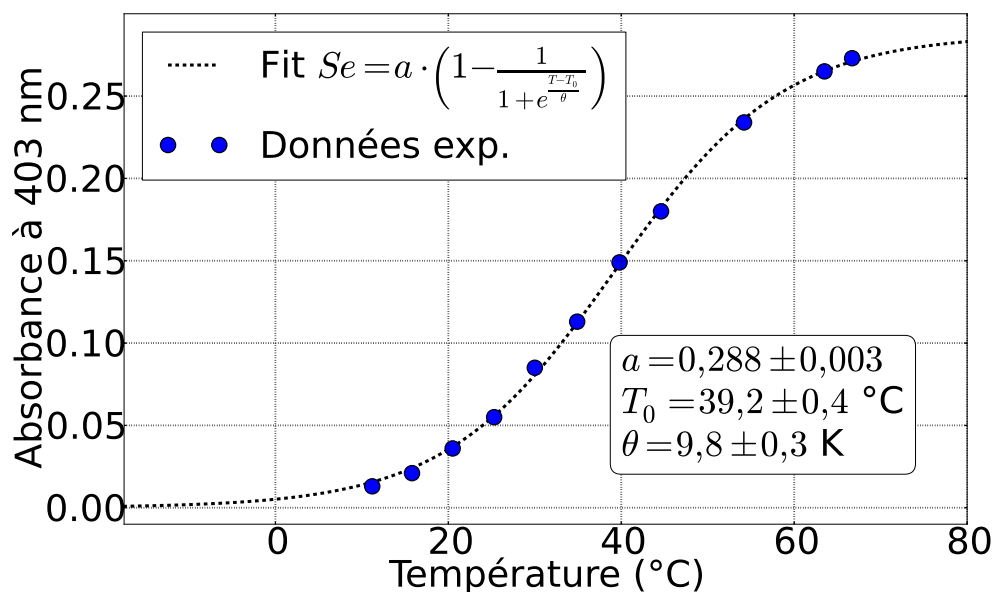


FIGURE 5.15 – Absorbance à 403 nm en fonction de la température pour Sol-2. Encart : coefficients de la régression linéaire obtenus à partir d'une méthode des moindres carrés. Figure d'après V. Zinovyeva.

Cette figure met en évidence une variation très semblable à celle du coefficient Seebeck présentée à la figure 5.12. En effet, les deux courbes « en s » semblent découler du même phénomène de transition contrôlé par la température. La température critique et la plage de température sur laquelle a lieu cette transition peuvent être déterminées à partir de la régression linéaire d'une sigmoïde et les résultats obtenus sont synthétisés dans le tableau 5.6. Les paramètres des deux sigmoïdes sont très proches : température d'inflexion d'environ 35 °C et paramètre θ égal à environ 10 K. Cette observation confirme deux choses. Tout d'abord le phénomène de complexation compétitive de l'euporium, avec l'eau à basse température et avec le brome à haute température, mis en évidence par les mesures spectroscopiques est bien à l'origine de la variation importante d'effet Seebeck. On retrouve que le complexe hydraté est plus stable à basse température ce qui soutient les hypothèses avancées dans la section 5.3.2 à partir des mesures électrochimiques. Deuxièmement, une variation de complexation peut effectivement faire varier considérablement (facteur 5 ici) le coefficient Seebeck d'un couple redox donné. De plus amples mesures sont nécessaires pour déterminer l'origine exacte de cette variation : entropie standard de réaction, variation des activités ou combinaison de ces deux effets. Cela confirme cependant les mesures obtenues pour les solutions Sol-anhydre et Sol-H₂O et ouvre une nouvelle piste pour accroître considérablement le coefficient Seebeck des

cellules thermogalvaniques en jouant sur la complexation.

TABLEAU 5.6 – Comparaison des paramètres de la régression linéaire d'une sigmoïde pour les mesures de coefficient Seebeck et de spectroscopie à 403 nm en fonction de la température.

Données	T ₀ (°C)	θ (K)
Seebeck	33,1 ± 0,8	10,9 ± 0,9
Spectroscopie	39,2 ± 0,4	9,8 ± 0,3

5.3.3.3 Voltampérométrie cyclique

Les mesures de voltampérométrie cyclique à différentes températures pour Sol-1 et Sol-2 sont présentées respectivement sur les figures 5.16a et 5.16b. En présence de brome, les réactions sont quasi-réversibles à basses températures et sont même réversibles à hautes températures pour Sol-2. En particulier, à hautes températures, les écarts entre les pics anodiques et cathodiques très proches de la valeur théorique de 59 mV : 68 mV pour Sol-1 et 64 mV pour Sol-2 à 60 °C. De plus, les rapports $|i_{pa}/i_{pc}|$ sont également très proches de l'unité et il est ainsi possible de déterminer le coefficient de diffusion du complexe d'euporium (III) à 61,5 °C : $1,25 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ ³. Les potentiels de ces deux solutions sont proches ($\approx -1.15 \text{ V}$ par rapport à la référence) à toutes les températures, contrairement à ce qui avait été observé en l'absence de brome pour les solutions anhydre et humide. On remarquera en particulier que ces potentiels sont plus négatifs que ceux observés pour les solutions anhydre ($\approx -0,19 \text{ V}$ par rapport à la référence) et humide ($\approx -0,78 \text{ V}$ par rapport à la référence) en l'absence de bromures.

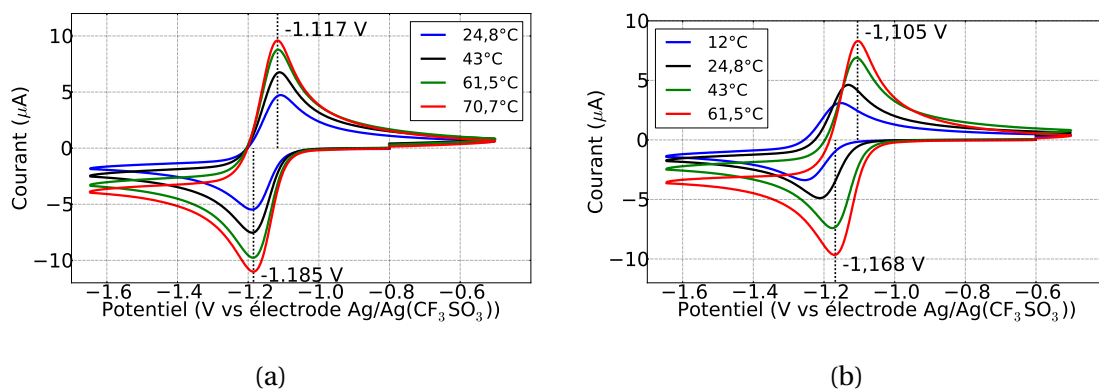


FIGURE 5.16 – Voltampérométrie cyclique avec vitesse de balayage de 10 mV/s à différentes températures. Figures d'après V. Zinovyeva. (a) : Sol-1 et (b) : Sol-2.

En accord avec les mesures de coefficient Seebeck, lorsque le complexe bromé prédomine, c'est-à-dire pour Sol-1, la variation du potentiel avec la température est très faible. A l'inverse, lorsque la concentration en eau est plus importante, un décalage du potentiel est très clairement observé avec la température (voir figure 5.16b).

5.3.3.4 Puissance

La puissance de la cellule contenant Sol-Br a été mesurée pour les deux configurations déjà introduites précédemment : chaud sur froid et froid sur chaud.

3. Ce coefficient de diffusion relativement faible correspond à un rayon hydrodynamique, calculé via la loi de Stokes-Einstein, de 1,7 nm, soit environ dix fois le rayon atomique de l'euporium.

Configuration chaud sur froid La puissance a été mesurée dans cette configuration pour deux jeux de paramètres (T_{moy} , ΔT) : (40 °C, 40 K) et (35 °C, 60 K). Les résistances internes de ces deux mesures sont obtenues à partir des pentes des courbes (J, U) expérimentales (figure 5.17) :

$$R_i^{40} = 140 \pm 10 \text{ k}\Omega \quad (5.36)$$

$$R_i^{60} = 270 \pm 20 \text{ k}\Omega \quad (5.37)$$

Ces résistances sont à nouveau très grandes devant la résistance ohmique calculée à l'équation 5.26 et le courant est donc ici aussi limité par le transport de matière. A températures égales, la résistance de transport de matière est environ six fois plus faible pour Sol-Br que pour Sol-H₂O (voir tableau 5.8). L'origine de cet accroissement du coefficient de diffusion n'est pas très claire et plusieurs hypothèses peuvent être évoquées. Tout d'abord, à haute température les complexes bromés prédominent et non pas les complexes à base de TFSI⁻. Les ions Br⁻ étant beaucoup plus petits que les ions TFSI⁻, il est envisageable de considérer que leur coefficient de diffusion soit, à viscosité égale, plus élevé. Il est également possible que la diffusion du couple redox dans le volume de la solution soit aidée pour Sol-Br par la présence des ions Br⁻, par exemple par une variation du coefficient Seebeck interne ou par un rayon hydrodynamique plus faible pour les complexes bromés que pour les complexes hydratés ou avec les ions TFSI⁻.

Enfin, contrairement à ce qui avait été observé pour Sol-H₂O, il est plus intéressant, dans ce cas, d'accroître la différence de température entre l'électrode froide et l'électrode chaude, même lorsque la température de l'électrode froide diminue. En effet, le coefficient Seebeck est bien plus important à basse température (figure 5.12) et l'accroissement de la tension en circuit ouvert U_{CO} de 70 % (soit 300 % d'augmentation pour U_{CO}^2) est plus important que l'accroissement de la résistance interne d'environ 100 %. La puissance électrique maximale est ainsi plus importante pour la configuration ($T_{moy} = 35$ °C, $\Delta T = 60$ K) que pour (40 °C, 40 K).

Les facteurs de mérite correspondants sont égaux à (voir équation 2.11) :

$$ZT_{exp}^{40} = 1,5 \cdot 10^{-5} \quad (5.38)$$

$$ZT_{exp}^{60} = 1 \cdot 10^{-5} \quad (5.39)$$

Ainsi, bien que la puissance maximale soit plus importante pour la configuration avec la différence de température de 60 K, le facteur de mérite et donc le rendement de la solution avec $\Delta T = 40$ K est plus élevé. L'accroissement du flux de chaleur lié à une plus grande différence de température est plus important que l'accroissement de puissance électrique.

Configuration froid sur chaud Dans la configuration froid sur chaud, deux jeux de paramètres (T_{moy} , ΔT) ont été étudiés : (40 °C, 40 K) et (15 °C, 40 K). La même différence de température a été appliquée entre l'électrode du bas et l'électrode du haut mais la température moyenne de la cellule est radicalement différente. Les résultats de ces mesures sont présentés sur la figure 5.18. Le coefficient Seebeck de Sol-Br étant plus important à basse température, la tension en circuit ouvert est bien plus importante lorsque la température moyenne est de 15 °C (120 mV) que lorsqu'elle est de 40 °C (70 mV). Cet accroissement de tension est cependant largement compensé par une augmentation de la résistance interne de la cellule déduite de la pente des courbes J-U :

$$R_i^{40} = 64 \pm 1 \text{ k}\Omega \quad (5.40)$$

$$R_i^{15} = 1,04 \pm 0,02 \text{ M}\Omega \quad (5.41)$$

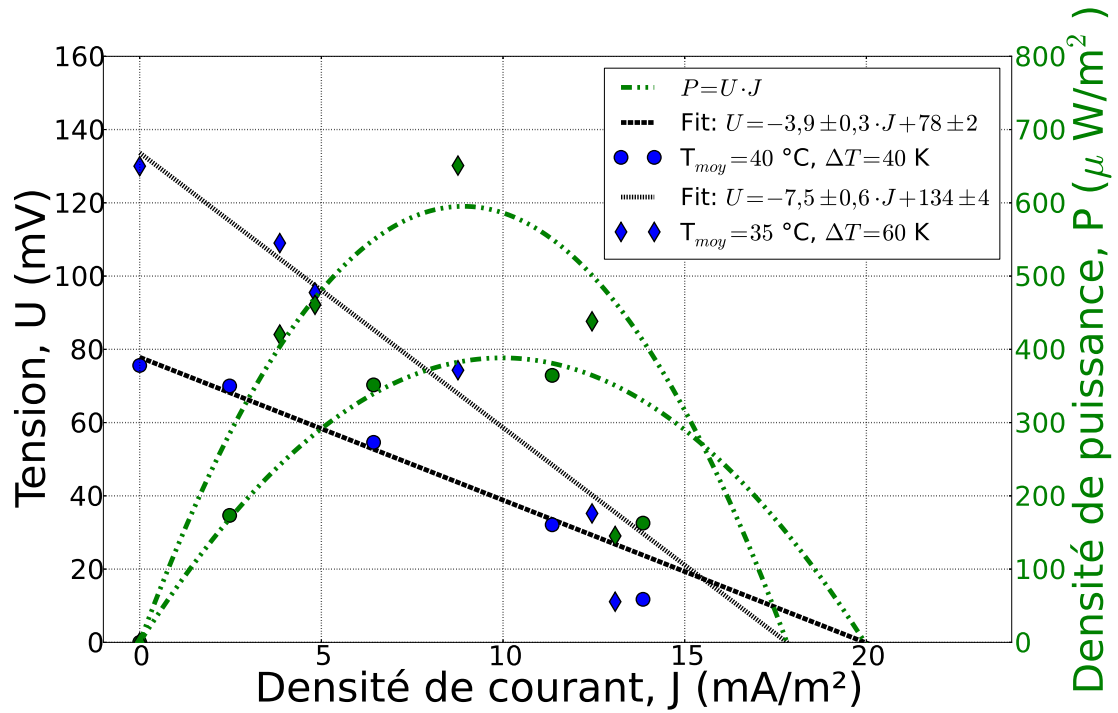


FIGURE 5.17 – Courbes densité de courant-tension et densité de courant-densité de puissance pour la solution d’EMIMTFSI contenant 15 mM d’Eu³⁺/Eu²⁺, 5700 ppm d’eau et 1,37 M d’ions Br⁻ dans la configuration chaud sur froid. Les disques correspondent à la configuration ($T_{moy} = 40\text{ °C}$, $\Delta T = 40\text{ K}$) et les losanges à la configuration (35 °C , 60 K).

La résistance interne de la cellule est ainsi multipliée par 16 entre 40 et 15 °C, probablement à cause de l’augmentation très importante de la viscosité de l’EMIMTFSI aux basses températures (voir figure 5.10) qui réduit fortement la convection et la diffusion. La résistance interne et le coefficient Seebeck diminuant tous deux avec la température, pour une même différence de température il existe une température optimale permettant d’obtenir la puissance maximale $P_{max} = (Se \cdot \Delta T)^2 / (4 \cdot R_i)$ la plus grande.

Nous pouvons à nouveau calculer le nombre de Rayleigh des écoulements convectifs dans les cellules en considérant les propriétés physiques de l’EMIMTFSI à la valeur moyenne de la cellule. On obtient alors, d’après l’équation 5.18, pour la température moyenne de 40 °C :

$$Ra^{40} = 70 \cdot 10^3 \quad (5.42)$$

et pour une température moyenne de 15 °C :

$$Ra^{15} = 30 \cdot 10^3 \quad (5.43)$$

Les nombres de Nusselt de ces deux configurations sont alors estimés à (d’après l’équation 5.19) :

$$Nu^{40} = 4 \quad (5.44)$$

$$Nu^{15} = 3 \quad (5.45)$$

Pour les mesures avec une température moyenne de 40 °C, contrairement à ce qui avait été observé dans le NEA ou pour Sol-H₂O, la diminution de résistance interne par rapport à la situation chaud sur froid est moins importante que l’accroissement du flux de chaleur. Le rendement sera donc moins important en présence de convection qu’en son absence.

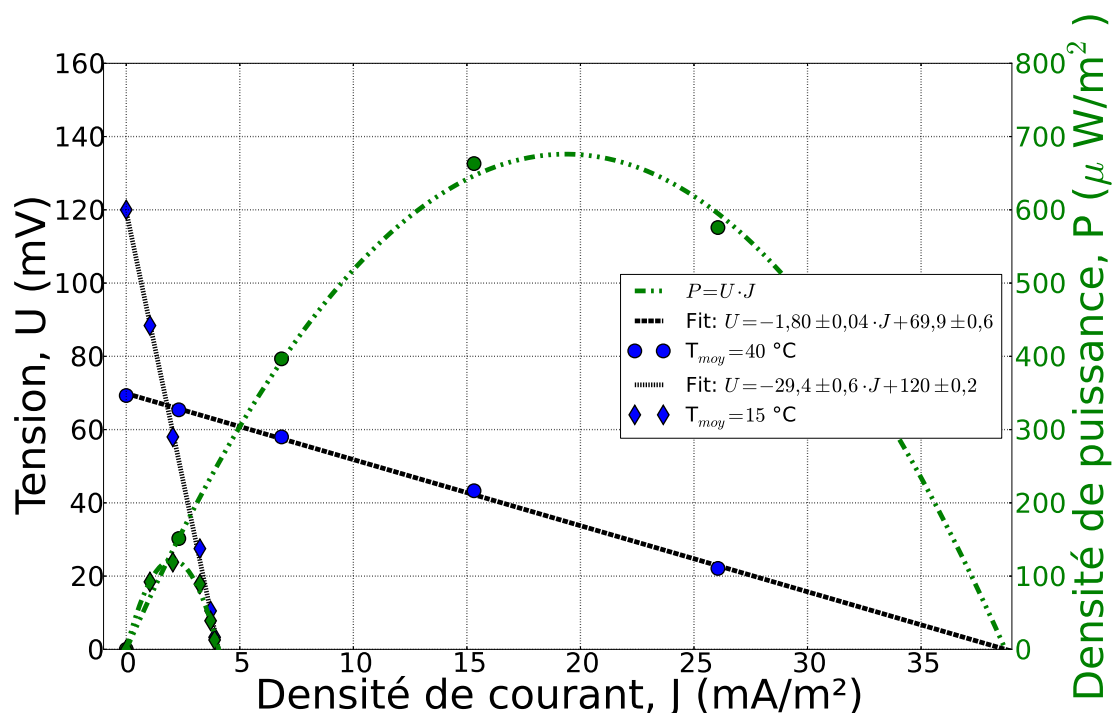


FIGURE 5.18 – Courbes densité de courant-tension et densité de courant-densité de puissance pour Sol-Br dans la configuration froid sur chaud. Les disques correspondent à la configuration ($T_{moy} = 40\text{ °C}$, $\Delta T = 40\text{ K}$) et les losanges à la configuration (15 °C , 40 K).

On peut également calculer les facteurs de mérite expérimentaux :

$$ZT_{exp}^{40} = 6,6 \cdot 10^{-6} \quad (5.46)$$

$$ZT_{exp}^{15} = 1,4 \cdot 10^{-6} \quad (5.47)$$

5.3.4 Résumé

Nous nous sommes intéressés dans cette section aux propriétés thermoélectriques du couple redox $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ dans le liquide ionique EMIMTFSI. En circuit ouvert, nous avons démontré que le coefficient Seebeck est fortement modifié par les propriétés de complexation des ions europium. Ainsi, la présence de ligands H_2O en solution permet de multiplier Se par 3 et d'obtenir un coefficient Seebeck de $-5,5\text{ mV/K}$ sur une large gamme de température, le plus important rapporté à notre connaissance pour une cellule thermogalvanique (tableau 5.7). L'origine de ce coefficient Seebeck géant a été étudiée par VC et est probablement liée à la modification de la sphère de coordination des ions europium qui sont principalement sous forme $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$ et $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ à basse température et $[\text{Eu}(\text{TFSI})_y]^{2-y}/[\text{Eu}(\text{TFSI})_y]^{3-y}$ à haute température. Aux températures intermédiaires, les complexes mixtes du type $[\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{TFSI})_y]^{2-y} / [\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{TFSI})_y]^{2-y}$ prédominent. Ce coefficient Seebeck très élevé est associé à une entropie de réaction très importante d'environ $530\text{ J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$.

En présence de brome, une très forte dépendance du coefficient Seebeck avec la température a été démontrée (tableau 5.7). Des mesures de VC et de spectroscopie ont mis en évidence que cette variation du coefficient Seebeck est associée à une modification des complexes d'europium qui sont sous forme hydratée à basse température et sous forme bromée à haute température. Associé aux mesures précédentes, ce résultat démontre que la stabilité des complexes hydratés diminue fortement avec la température.

TABLEAU 5.7 – Coefficients Seebeck et entropies de réaction des trois solutions étudiées. Les erreurs correspondent à un écart à la moyenne.

	Température (°C)	Se (mV/K)	ΔS_{rc} (J/(mol·K))
Sol-anhydre	[10; 60]	$-1,53 \pm 0,01$	148 ± 1
Sol-H ₂ O	[17,5; 55]	$-5,45 \pm 0,03$	526 ± 3
Sol-Br	2,5	$-3,58 \pm 0,02$	345 ± 2
	60	$-0,69 \pm 0,01$	67 ± 1

Ces résultats ont mis en lumière l'importance de la complexation du couple redox en milieu liquide ionique sur la valeur du coefficient Seebeck. Les phénomènes de complexation compétitifs dépendant de la température ouvrent une nouvelle piste pour accroître considérablement le coefficient Seebeck des cellules thermogalvaniques.

Les mesures de puissance réalisées avec ces solutions thermogalvaniques ont à nouveau démontré l'importance d'avoir une faible résistance interne pour maximiser la puissance récupérable. Les ZT expérimentaux obtenus (tableau 5.8) sont comparables à ceux déterminés dans la section précédente pour les solutions à base de NEA. En effet, bien que le coefficient Seebeck soit beaucoup plus important avec l'euprotium qu'avec l'iode, la résistance de transfert de matière l'est également. Ces résultats sont cependant des résultats préliminaires obtenus dans des conditions non optimales pour la puissance. La concentration en couple redox est ainsi seulement de 15 mM, neuf fois plus faible que dans la solution à base de NEA et près de 27 fois plus faible que dans les meilleurs cellules aqueuses à base de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. De plus, du fait de la variation de viscosité de l'EMIMTFSI avec la température, il existe un couple (température moyenne; différence de température) optimal pour maximiser le rendement et la puissance produite. Les différentes pistes pour optimiser la puissance de ces cellules consistent donc à accroître la quantité de couple redox en solution, faire varier la concentration en eau pour maximiser le coefficient Seebeck et déterminer les meilleurs paramètres de température et de géométrie de la cellule (utilisation d'un séparateur thermique par exemple).

TABLEAU 5.8 – Synthèse des mesures de puissance dans l'EMIMTFSI. Le rendement présenté η_r est le rendement relatif au rendement de Carnot.

Solution	Configuration	T_{moy} (°C)	ΔT (K)	R_i (k Ω)	ZT_{exp} ($\cdot 10^{-6}$)	P_{max} (mW/m ²)	η_r (%)
Sol-H ₂ O	chaud sur froid	40	40	800	25	0,63	$7 \cdot 10^{-4}$
		37,5	55	2120	7,7	0,37	$2 \cdot 10^{-4}$
	froid sur chaud	40	40	150	33	2,55	$9 \cdot 10^{-4}$
Sol-Br	chaud sur froid	40	40	140	15	0,38	$4 \cdot 10^{-4}$
		35	60	270	10	0,59	$3 \cdot 10^{-4}$
	froid sur chaud	40	40	64	6,6	0,68	$2 \cdot 10^{-4}$
		15	40	1040	1,4	0,12	$4 \cdot 10^{-5}$

Chapitre 6

Ferrofluides aqueux

Sommaire

6.1 Introduction	131
6.2 Effet du contre ion	131
6.2.1 Charge effective dynamique	131
6.2.2 Coefficients Seebeck	133
6.2.2.1 Coefficient Seebeck initial	133
Effet des nanoparticules sur le terme thermogalvanique	135
Effet des nanoparticules sur le terme thermodiffusif	135
6.2.2.2 Coefficient Seebeck stationnaire apparent	137
Coefficient Seebeck à l'équilibre de Soret	137
Coefficient Seebeck à l'état stationnaire apparent	139
6.2.2.3 FF-Li	141
Coefficient Seebeck initial	141
Coefficient Seebeck stationnaire	141
6.2.3 Puissance	141
6.2.3.1 Fraction volumique $\phi = 0$ %	142
6.2.3.2 Fraction volumique de 0,06 %	142
6.2.4 Résumé	142
6.3 Microbalance à quartz : origine de l'état stationnaire apparent	143
6.3.1 Interactions avec une électrode métallique	143
6.3.1.1 Électrode de mercure	144
6.3.1.2 Électrode d'or	144
6.3.2 Étude de l'adsorption par microbalance à quartz	145
6.3.2.1 Principe	145
6.3.2.2 Validation des mesures de microbalance sur or	146
Effet de la force ionique	146
Effet du potentiel	147
Validation du dispositif de mesure	148
6.3.2.3 Électrode de platine	148
Ferrofluide acide	148
Ferrofluide citaté	149
6.3.3 Résumé	152
6.4 Effet de la taille des nanoparticules	153
6.4.1 Synthèse et caractérisations	153

6.4.1.1	Ligand PAAMA	153
6.4.1.2	Synthèse	154
	Remplacement des ligands hydronium par le PAAMA	154
	Dispersion du ferrofluide PAAMA	154
	Élimination du PAAMA libre	154
6.4.1.3	Caractérisations	155
	Fraction volumique	155
	Coefficient de diffusion	155
	Distribution de taille	157
	Charge effective dynamique	157
6.4.2	Coefficients Seebeck	159
6.4.2.1	Comparaison des mesures avec les ferrofluides citratés et la théorie à $\phi = 0$	160
6.4.2.2	Coefficient Seebeck initial	161
	Variation du terme thermogalvanique	161
	Variation du terme thermodiffusif	161
6.4.2.3	Coefficient Seebeck stationnaire	165
6.4.3	Puissances	166
6.4.3.1	Résistance interne	167
	Résistance ohmique	168
	Résistance de transport de matière	168
6.4.3.2	Puissance maximale	168
6.4.3.3	Effet des nanoparticules magnétiques en présence de 400 mM de couple redox	168
	Résistance ohmique	169
	Configuration chaud sur froid	169
	Configuration froid sur chaud	170
6.4.3.4	Discussion	171
6.4.4	Résumé	174

6.1 Introduction

Comme nous l'avons vu aux chapitres 2 et 3, il a été démontré théoriquement que l'ajout de particules colloïdales chargées à une solution thermogalvanique pouvait modifier le coefficient Seebeck initial de cette solution. Cet effet est intimement lié à l'effet Ludwig-Soret des particules considérées et les ferrofluides, présentant des effets Soret très importants, sont donc particulièrement prometteurs pour accroître Se. Huang et co-auteurs[137] ont récemment démontré expérimentalement cet effet, malheureusement dans le sens d'une diminution de $|Se|$ pour un ferrofluide à base de DMSO. Dans ce chapitre, nous nous intéresserons à des cellules thermogalvaniques aqueuses contenant le couple redox $Fe(CN)_6^{3-} / Fe(CN)_6^{4-}$. Ce couple redox est le couple redox de référence des cellules thermogalvaniques aqueuses (voir chapitre 2) et a été introduit sous forme de 3 mM de $K_3Fe(CN)_6$ (*Sigma Aldrich*, 99,98 % pur) et de $K_4Fe(CN)_6$ (*Sigma Aldrich*, 99,95 % pur). Nous nous intéresserons dans un premier temps à l'effet du type de contre-ion sur les propriétés thermoélectriques d'un ferrofluide stabilisé par adsorption d'ions citrate (section 6.2), avant de nous intéresser à l'effet de la taille des nanoparticules dans un ferrofluide stabilisé par adsorption de PAAMA (section 6.4). On s'intéressera, dans la section 6.3, aux phénomènes d'adsorption pouvant avoir lieu entre les nanoparticules magnétiques et une électrode métallique en présence ou en l'absence d'un potentiel appliqué. Des mesures de microbalance à quartz seront ainsi présentées afin de confirmer une hypothèse introduite dans la section 6.2.

6.2 Effet du contre ion

Le ferrofluide (FF) considéré dans cette étude a été synthétisé au PHENIX selon la méthode Massart déjà introduite et est donc constitué de particules de $\gamma-Fe_2O_3$. Après leur synthèse, ces particules ont été triées en taille et les nanoparticules obtenues ont un diamètre moyen de 7,6 nm déterminé à partir de mesures SAXS[93, 255]. Des co-ions citrate (Cit^{3-}) ont ensuite été adsorbés à la surface des particules pour quatre contre-ions de tailles croissantes : les cations lithium (Li^+), sodium (Na^+), tétraméthylammonium (TMA^+) et tétrabutylammonium ($TBuA^+$). Les FFs obtenus sont donc des ferrofluides citratés de pH neutre, de taille identique, mais de contre-ions différents. Filomeno et co-auteurs[93] ont démontré que, pour ces FFs, le coefficient Soret des nanoparticules dépend fortement du contre-ion (figure 6.1). Ainsi, les particules sont thermophiles en présence de contre-ions de grande taille TMA^+ et $TBuA^+$ et thermophobes pour les contre-ions Li^+ et Na^+ , de plus petite taille. Dans le cadre de notre étude du coefficient Seebeck de ces FFs, nous nous sommes concentrés sur les deux contre-ions extrêmes : $TBuA^+$ et Li^+ . Les ferrofluides correspondants auxquels le couple redox a été ajouté seront notés FF-TBuA et FF-Li; leurs propriétés sont synthétisées dans le tableau 6.1. Il a été montré que l'ion citrate (figure 6.2a) se comporte comme trois ions acétate indépendants (figure 6.2b) vis à vis des interactions interparticulaires[67, 93]. Cet ion sera donc considéré comme trois anions acétate portant chacun une entropie de transfert d'Eastman égale à 197 $\mu eV/K$ (voir tableau 2.1).

6.2.1 Charge effective dynamique

Afin de calculer la charge effective dynamique des nanoparticules, la conductivité de la solution est mesurée à différents ϕ . La conductivité des nanoparticules est alors obtenue en soustrayant à la conductivité totale la conductivité obtenue à $\phi = 0$ % (encart de

la figure 6.4b). Cette conductivité varie linéairement avec la concentration en nanoparticules. Connaissant le coefficient de diffusion des nanoparticules à partir de thermodiffusion, il est alors possible de calculer la charge effective dynamique ξ_0 selon l'équation A.50 (voir l'annexe A.5 pour le développement) :

$$|\xi^o| = \frac{-D_{ci} \cdot e^2 \cdot z_{ci}^2 + \nu_{NP} \cdot k_B \cdot T \cdot \sqrt{\Delta}}{2 \cdot D_{NP} \cdot e^2} \quad (6.1)$$

avec $D_{ci} = 0,519 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ [294] le coefficient de diffusion des ions TBuA⁺ à $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $z_{ci} = 1$, $\nu_{NP} = 2,3 \cdot 10^{-25} \text{ m}^3$ le volume d'une nanoparticule et $D_{NP}^0 = 1,70 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$. Δ s'écrit :

$$\Delta = \left(\frac{D_{ci} \cdot e^2}{\nu_{NP} \cdot k_B \cdot T} \right)^2 + 4 \cdot a_\sigma \cdot \frac{D_{NP} \cdot e^2}{\nu_{NP} \cdot k_B \cdot T} \quad (6.2)$$

avec $a_\sigma = 34 \text{ S/m}$ la pente à l'origine de la courbe de conductivité en fonction de ϕ . On trouve alors pour FF-TBuA, sachant que les particules sont négativement chargées :

$$\xi^o \approx -300 \quad (6.3)$$

Cette valeur, relativement importante, est cohérente avec les valeurs de charges dynamiques obtenues par conductivité dans un ferrofluide similaire au nôtre par Lucas et co-auteurs[188].

6.2.2 Coefficients Seebeck

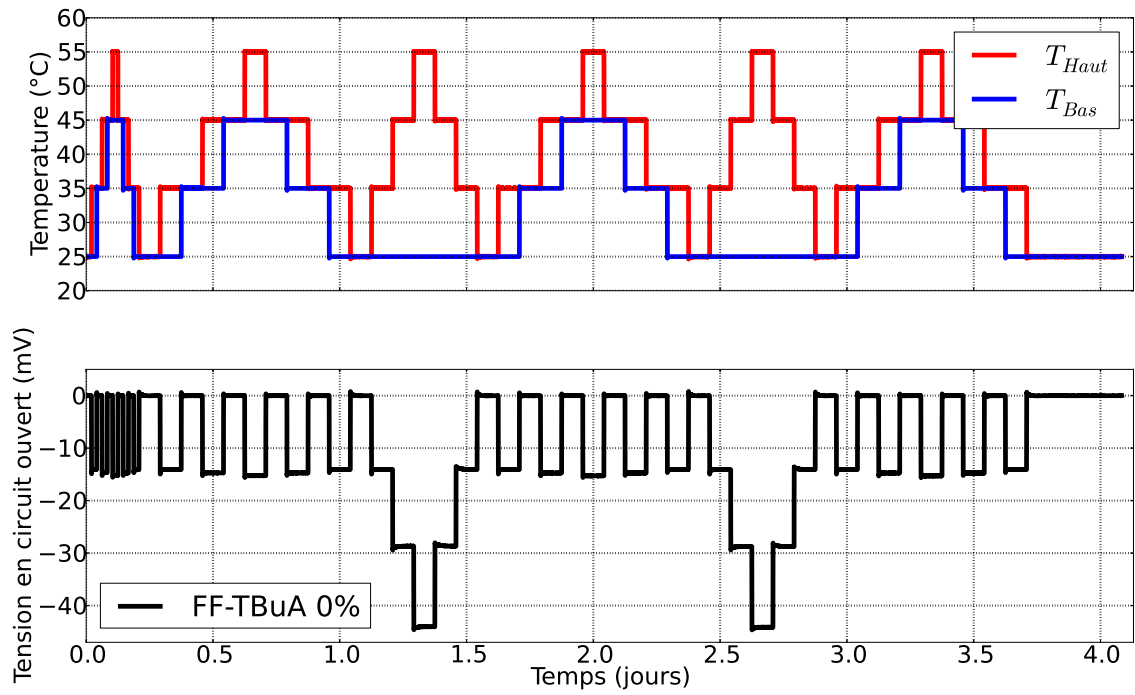
Les coefficients Seebeck initiaux et stationnaires ont été mesurés en fonction de la concentration volumique en nanoparticules colloïdales ϕ pour les deux ferrofluides FF-Li et FF-TBuA. Les mesures ont été réalisées avec des électrodes de platine polycristallin pour des températures moyennes de 30, 40 et 50 °C et une différence de température de 10, 20 ou 30 K. Les mesures sont reproductibles sur plusieurs semaines (figure 6.3) et un état stationnaire apparent est observé après environ 30 minutes en l'absence de nanoparticules (figure 6.3a) et 6-8 heures en leur présence (figure 6.3b). Les coefficients Seebeck mesurés en l'absence de nanoparticules sont positifs, comme attendu[141], et d'environ 1,50 mV/K, en accord avec les valeurs de la littérature, par exemple 1,43 mV/K déterminée par Kang et co-auteurs[157].

6.2.2.1 Coefficient Seebeck initial

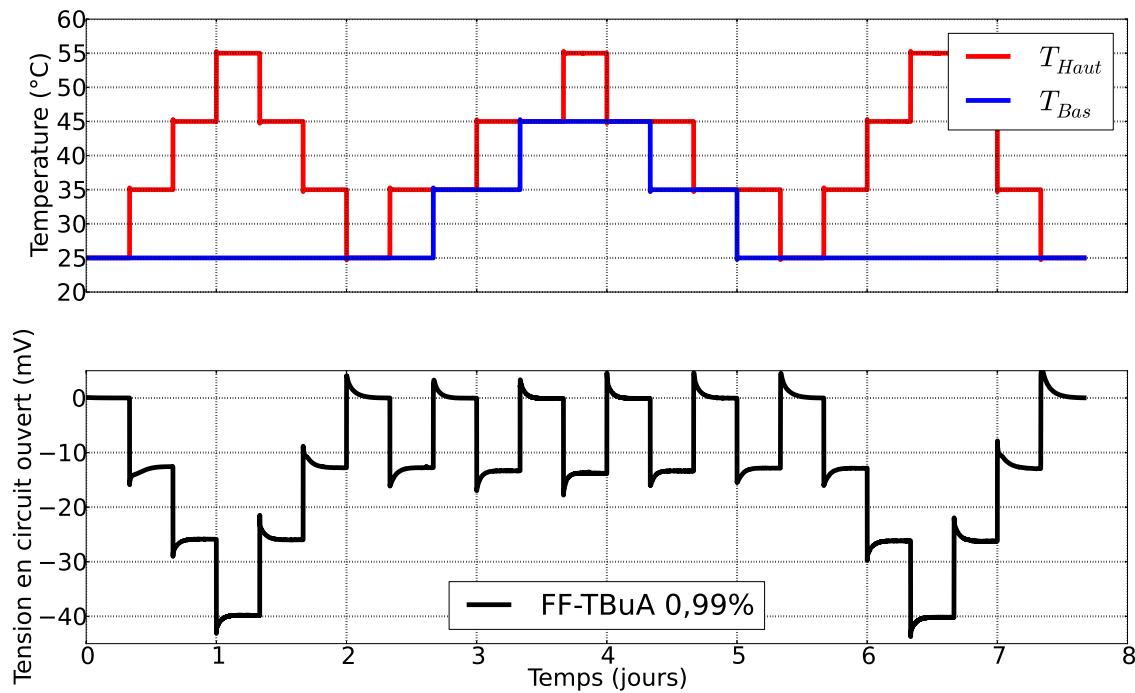
Les coefficients Seebeck initiaux normalisés sont tracés pour les trois températures moyennes sur les figures 6.4a et 6.4b pour FF-Li et FF-TBuA. Si, dans le cas de FF-Li, Se^{ini} reste quasiment constant jusqu'à une fraction volumique de 1 %, ce dernier croît d'environ 10 à 15 % pour FF-TBuA. Nous nous concentrerons tout d'abord sur l'effet observé pour ce dernier FF et l'absence d'effet mesuré pour FF-Li sera discutée à la section 6.2.2.3.

Comme nous l'avons vu au chapitre 3, le coefficient Seebeck initial est exprimé par l'équation 3.185 et est la somme de deux termes : un terme thermogalvanique et un terme de thermodiffusion.

$$Se^{ini} = \frac{1}{e} \left(- \underbrace{\Delta S_{rc}}_{\text{thermogalvanique}} + \underbrace{\sum_i \frac{t_i \hat{S}_i}{\xi_i}}_{\text{thermodiffusion}} \right) \quad (6.4)$$



(a)



(b)

FIGURE 6.3 – Mesure de la tension en fonction de la température des deux électrodes pour FF-TBuA. (a) : en l'absence de nanoparticules, $\phi = 0\%$. Un état stationnaire apparent est atteint après environ 30 minutes. (b) : avec nanoparticules, $\phi = 0,06\%$. Un état stationnaire apparent est atteint après environ 6 heures.

De toute évidence, l'ajout de nanoparticules magnétiques chargées présentant une forte entropie de transfert d'Eastman influencera le terme de thermodiffusion. Le terme thermogalvanique peut également être modifié via les coefficients d'activité des espèces chargées du couple redox. Ces coefficients apparaissent en effet dans l'expression de l'entropie de réaction (voir équation 3.186) et dépendent notamment de la force ionique I de la solution[71]. Il nous faut désormais identifier les contributions respectives de ces deux effets sur le coefficient Seebeck initial du FF-TBuA.

Effet des nanoparticules sur le terme thermogalvanique Si la théorie de Debye-Huckel est assez performante pour les anions et cations monovalents à faible force ionique¹, elle est difficilement applicable aux ions portant des charges multiples (comme $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ou $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$) dans des électrolytes relativement concentrés. En milieu aqueux cependant, les activités des ions $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ et $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ sont tabulées[293] en fonction de la force ionique. Cette dernière s'exprime, dans le cas d'une solution colloïdale avec des contre-ions monovalents comme TBuA^+ ou Li^+ , comme[325] :

$$I_{tot} = \sum_{i \neq \text{NP}} \frac{z_i^2 \cdot c_i}{2} = I + \frac{z_{eff} \cdot n}{2 \cdot N_A} \quad (6.5)$$

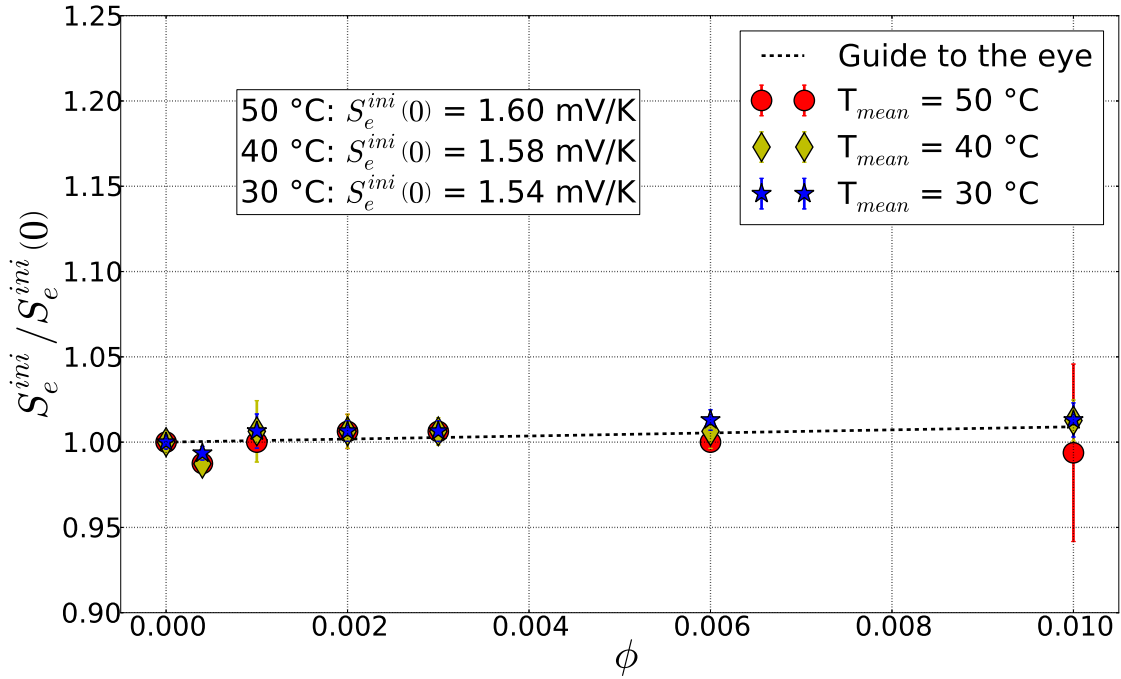
avec I la force ionique produite par les ions en solution de concentration molaire c_i (cations, contre-ions et couple redox) et le second terme provenant de la neutralité électrique de la solution en présence de nanoparticules, n étant la concentration en nanoparticules, z_{eff} leur charge effective statique et N_A le nombre d'Avogadro. En supposant que la concentration en particules près des électrodes est la même que dans le volume de la solution et en considérant que la charge effective statique est du même ordre de grandeur que la charge effective dynamique mesurée à $\xi^0 \approx -300$, l'ajout des nanoparticules magnétiques ne fait varier la force ionique que de 10 mM soit 8 % pour $\phi = 1$ %. La variation de l'entropie du couple redox qui en découle est de l'ordre de 1 $\mu\text{eV}/\text{K}$, largement inférieure à la variation observée de Se^{ini} de l'ordre de 150 $\mu\text{V}/\text{K}$, ainsi qu'aux barres d'erreurs. Cet effet ne peut donc expliquer la croissance observée, suggérant que cette dernière est due au terme thermodiffusif. L'entropie de réaction du couple redox sera donc considérée comme indépendante de ϕ .

Effet des nanoparticules sur le terme thermodiffusif Dans le cadre du modèle que nous avons détaillé au chapitre 3, le terme thermodiffusif est proportionnel à l'entropie de transfert d'Eastman et au nombre de Hittorf de tous les ions en solution, ainsi que des nanoparticules. Le coefficient de Hittorf des nanoparticules étant mesuré par conductivité, les dépendances de \hat{S} et de ξ sur la compressibilité osmotique $\chi(\phi)$ (voir équations 3.139 et 3.140) se simplifient, tous les termes dépendant du champ magnétique étant nuls dans la configuration étudiée. L'équation 6.4 se réécrit donc :

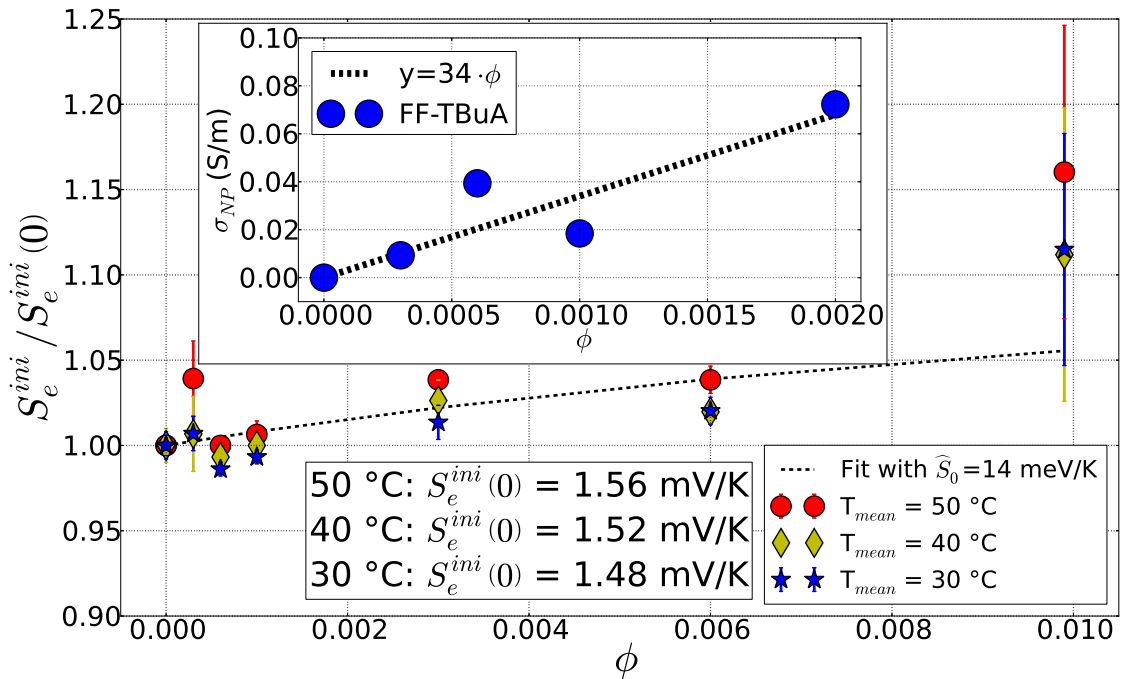
$$\text{Se}^{ini}(\phi) = \frac{1}{e} \left[-\Delta s_{rc} + \sum_{i \neq \text{NP}} \frac{t_i(\phi) \hat{S}_i}{\xi_i} + \frac{t_{\text{NP}}(\phi) \hat{S}^0}{\xi^0} \right] \quad (6.6)$$

Les valeurs des entropies de transfert d'Eastman et de la conductivité des ions sont connues et synthétisées dans le tableau 6.2 et t_{NP} et ξ^0 sont déterminés expérimentalement par conductivité. La seule inconnue de l'équation est donc \hat{S}^0 , l'entropie des nanoparticules,

1. Typiquement $I < 1$ mM



(a)



(b)

FIGURE 6.4 – Coefficients Seebeck initiaux normalisés en fonction de la fraction volumique de nanoparticules pour trois températures moyennes : 30, 40 et 50 °C et une différence de température de 10 K. Les barres d'erreur correspondent à deux fois l'écart à la moyenne (intervalle de confiance de 95 %). (a) : FF-Li et (b) : FF-TBuA. Encart : conductivité des nanoparticules.

qui peut être déterminée par ajustement de l'équation aux données expérimentales (figure 6.4b) :

$$\widehat{S}^0 \approx 14 \text{ meV/K} \quad (6.7)$$

Cette valeur doit être considérée avec précaution du fait des incertitudes sur la conductivité électrique qui n'a pu être mesurée qu'à faible concentration. Elle est cependant du même ordre de grandeur que la valeur obtenue par effet Soret sur le même ferrofluide[93], $5,1 \pm 1,8 \text{ meV/K}$, et légèrement plus faible que celle déterminée par les mêmes méthodes dans un FF à base de DMSO : $\sim 80 \text{ meV/K}$ [137]. On notera que ces entropies sont un à deux ordres de grandeur plus importantes que les \widehat{S}^0 des ions aqueux conventionnels (tableau 2.1).

TABLEAU 6.2 – Entropies de transfert d'Eastman, concentrations et conductivités des ions pour FF-Li et FF-TBuA.

Ion	\widehat{S}^0 (meV/K) [272, 6, 45]	Concentration (mM)	σ (S/m) [294]
TBuA ⁺	0,72	90	0,18
Li ⁺	0,02	90	0,35
Cit ³⁻	0,59	30	0,63
CH ₃ COO ⁻	0,20	90	/
Fe(CN) ₆ ³⁻	0,61	3	0,09
Fe(CN) ₆ ⁴⁻	0,85	3	0,13
K ⁺	0,09	21	0,15

6.2.2.2 Coefficient Seebeck stationnaire apparent

Les coefficients Seebeck à l'état stationnaire apparent sont présentés pour les deux FFs sur la figure 6.5a. A nouveau, pour FF-Li la variation est relativement faible alors qu'elle est particulièrement conséquente et intéressante pour FF-TBuA. Pour ce dernier, Se^{st} diminue rapidement puis croît linéairement. Un minimum est ainsi atteint pour $\phi \approx 0,1 \%$. Afin de comprendre plus en détail les phénomènes en jeu, analysons les résultats attendus à l'équilibre de Soret :

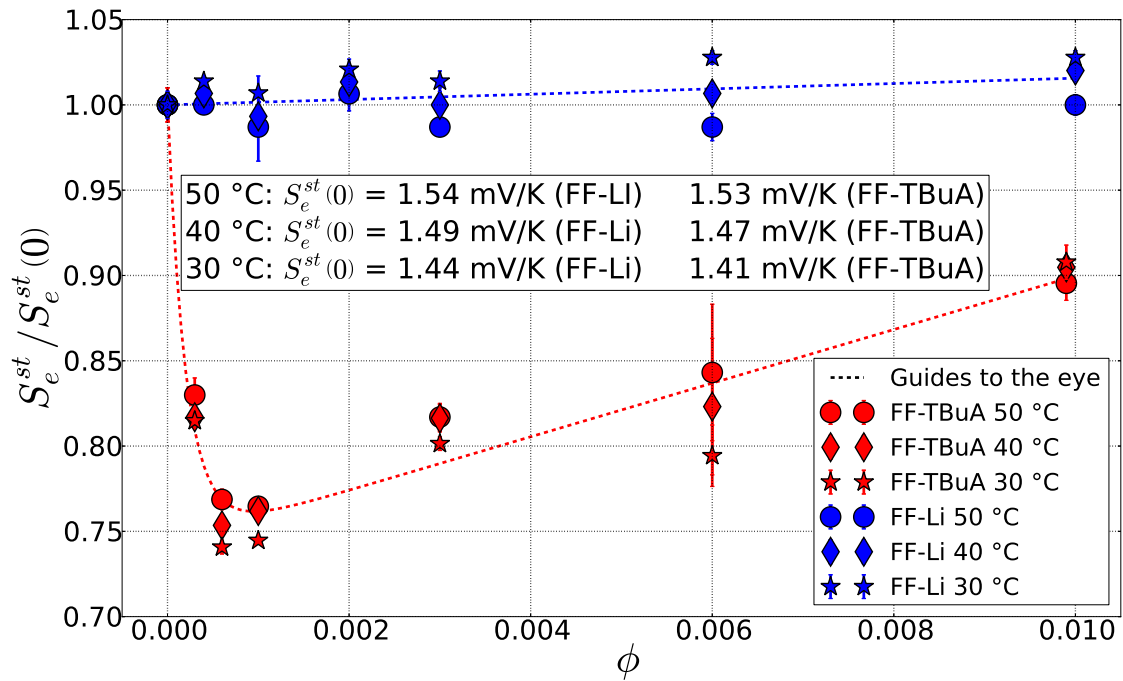
Coefficient Seebeck à l'équilibre de Soret A l'équilibre de Soret, le coefficient Seebeck Se^{Eq} ne dépend plus de la thermodiffusion des ions en solution mais uniquement du couple redox (équation 3.198). L'équilibre de Soret est théoriquement atteint après plusieurs temps caractéristiques τ^{Eq} . Ce dernier est déterminé par le coefficient de diffusion le plus faible des espèces chargées en solution (les nanoparticules dans notre cas) selon l'équation² :

$$\tau^{Eq} = \frac{l^2}{\pi^2 \cdot D_{NP}} \approx 60 \text{ heures} \quad (6.8)$$

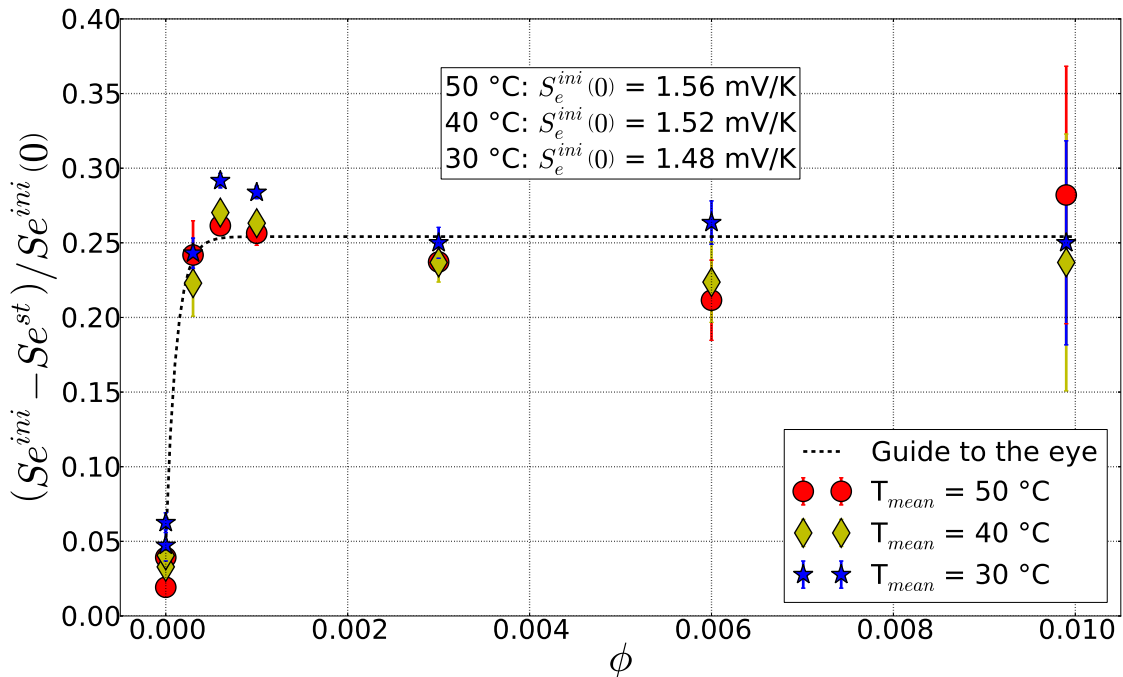
Afin de vérifier cela, nous avons réalisé des simulations numériques de la diffusion des nanoparticules du FF-TBuA en fonction du temps avec le logiciel *Mathematica*. Ces simulations numériques consistent à résoudre l'équation de diffusion des nanoparticules :

$$\vec{J}_{NP} = -D_{NP}(n_{NP}, t) \cdot \left(\vec{\nabla} n_{NP} + S_T(n_{NP}, t) \cdot n_{NP} \cdot \vec{\nabla} T \right) \quad (6.9)$$

2. Nous avons considéré ici que la distance caractéristique de diffusion des nanoparticules est égale à la distance séparant les deux électrodes. Cette hypothèse n'est vérifiée que pour des particules présentant un coefficient Soret important, comme c'est le cas ici, et pour lesquelles la différence de concentration à l'équilibre de Soret entre les deux extrémités de la cellule nécessite la diffusion de nanoparticules d'une extrémité à l'autre.



(a)



(b)

FIGURE 6.5 – (a) : coefficients Seebeck stationnaires normalisés de FF-Li et FF-TBuA en fonction de la fraction volumique de nanoparticules. (b) : différence normalisée entre S_e^{ini} et S_e^{st} en fonction de ϕ pour FF-TBuA. Les mesures ont été effectuées pour trois températures moyennes : 30, 40 et 50 °C et une différence de température de 10 K. Les barres d'erreur correspondent à deux fois l'écart à la moyenne (intervalle de confiance de 95 %).

Du fait des symétries de notre système, la cellule simulée est unidimensionnelle et la concentration en particules s'écrit donc $n_{NP}(x, t)$. Le coefficient Soret est calculé dans le cadre du modèle de sphères dures présenté au chapitre 3 et le champ électrique interne est pris en compte avec une charge effective $\xi^0 = 300$ pour les nanoparticules. Des conditions aux limites de flux nuls sont imposées aux extrémités de la cellule, en $x = 0$ (bas) et $x = 1$ (haut). A $t = 0$ une différence de température de 10 K est imposée entre le haut et le bas pour une température moyenne de la cellule fixée à 300 K. Il convient de noter que ces simulations ne prennent en compte que la diffusion dans le volume de la solution et non des effets spécifiques surfaciques pouvant avoir lieu à proximité des électrodes. Deux simulations numériques ont été réalisées pour des fractions volumiques initiales de 0,4 et 1 % et, comme présenté sur la figure 6.6, l'équilibre de Soret est atteint après 3 à 4 τ . Il semblerait donc que lorsque le coefficient Seebeck stationnaire est mesuré, après 6 à 10 heures de diffusion, soit 0,1 τ , la cellule est encore à l'état initial et que le Se^{st} mesuré ne soit pas égal au coefficient Seebeck à l'équilibre de Soret Se^{Eq} . Cette observation est confortée par les simulations de Putnam et co-auteurs qui observent le même type de résultats dans des solutions colloïdales (mais pas des ferrofluides) de coefficients Soret proches[238]. De plus, des résultats expérimentaux obtenus dans des ferrofluides pour des systèmes similaires au nôtre en termes de taille de cellule, de taille de particules, de fluide et de gradient de température, montrent que les particules continuent à diffuser, même après plusieurs jours[278].

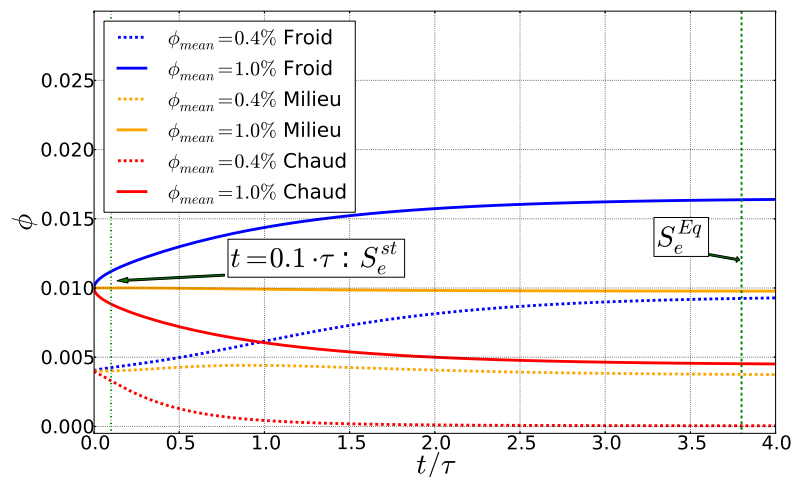


FIGURE 6.6 – Simulations numériques de la concentration en nanoparticules calculée via l'équation 6.9 en fonction du temps normalisé par $\tau = l^2/(\pi^2 \cdot D)$. A $t=0$, une différence de température de 10 K est appliquée entre le haut et le bas de la cellule pour deux solutions de FF-TBuA de concentrations respectives initiales de 0,4 et 1 %. Les courbes bleues, solides ou pointillées, correspondent à la concentration à l'électrode froide, les courbes oranges sont les concentrations au milieu de la cellule et les courbes rouges sont les concentrations près de l'électrode chaude.

Coefficient Seebeck à l'état stationnaire apparent L'état stationnaire apparent auquel Se^{st} est mesuré est donc plus proche de l'état initial que de l'équilibre de Soret. Afin de nous affranchir de l'effet de la thermodiffusion (deuxième membre de l'équation 6.4), la différence ΔSe entre Se^{ini} et Se^{st} est tracée sur la figure 6.5b. Cette différence croît rapidement et fortement jusqu'à la valeur minimale de 0,1 % puis reste constante, ce qui implique que les pentes des deux coefficients sont égales pour les fractions supérieures à 0,1 %. ΔSe permettant d'annuler la composante thermodiffusive, l'effet observé à faible

concentration est donc un effet lié à Δs_{rc} d'origine purement thermogalvanique et ayant lieu à proximité des électrodes. Cet effet croît rapidement à faibles ϕ avant de saturer et est, de plus, réversible lors de l'application ou de l'annulation du gradient de température (figure 6.3b).

Nous avons vu lors de notre analyse de Se^{ini} que le second terme de Δs_{rc} dépend de la concentration locale en espèces chargées selon un terme nernstien fonction des activités de $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$. Il a été démontré que le premier terme de l'entropie de réaction, qui n'est autre que l'entropie de réaction standard Δs_{rc}^0 , est également fortement dépendant de l'environnement du couple redox, en particulier de la nature du solvant (constante diélectrique et nombre d'accepteur)[141]. Cette dépendance sur la nature de l'électrolyte est illustrée par la large gamme des valeurs de coefficient Seebeck reportées pour le couple ferri/ferrocyanure : de 1 à 1,8 mV/K[48, 241, 144, 242, 136, 157, 246, 251].

Notre hypothèse actuelle est donc que lorsqu'une tension apparaît entre les deux électrodes, suite à l'application de la différence de température, la charge d'une électrode devient moins négative que l'autre ce qui permet aux nanoparticules de s'approcher de sa surface (figure 6.7). Cet effet prend 6 à 10 heures pour saturer et correspond donc à une constante de temps caractéristique de l'ordre de 2h ou encore à une distance de diffusion de l'ordre du micron. La présence des nanoparticules proches d'une des électrodes influence l'environnement du couple redox et donc Δs_{rc}^0 . Cependant, cet effet sature rapidement avec l'accroissement de la concentration du FF, la répulsion électrostatique créée par les nanoparticules déjà adsorbées empêchant de nouvelles particules de s'approcher de la surface, d'où le plateau observé pour $\phi > 0,1\%$. Notre hypothèse est soutenue par l'observation par Lucas et co-auteurs de l'adsorption de nanoparticules sur des électrodes en or dans un ferrofluide similaire[189, 190, 191]. De plus, il a été démontré dans ces travaux que le potentiel et donc la charge de l'électrode sont des facteurs clés pouvant favoriser ou au contraire prévenir l'adsorption des particules, notamment sur électrode de mercure. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons réalisé des expériences de réflectivité spéculaire de neutrons polarisés sous champ magnétique et gradient de température dans l'optique de tirer parti du caractère superparamagnétique des nanoparticules. Les incertitudes liées à la dilatation thermique créée par le gradient de température n'ont cependant pas permis d'obtenir les résultats escomptés. Nous avons alors réalisé des expériences de microbalance à quartz qui confirment cette hypothèse en démontrant l'existence effective d'une adsorption et une dépendance de celle-ci avec le potentiel de l'électrode. Ces résultats, obtenus pour un ferrofluide très proche de FF-TBuA et sur électrode de platine, sont détaillés dans la section 6.3.

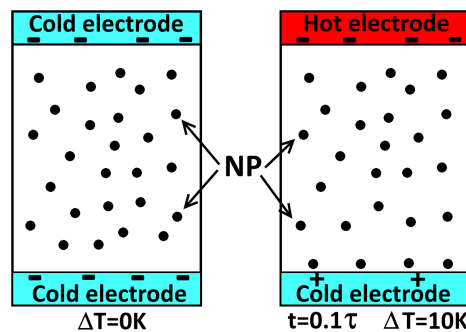


FIGURE 6.7 – Représentation schématique de l'adsorption des nanoparticules sur une des électrodes lorsqu'un gradient de température est imposé.

6.2.2.3 FF-Li

Coefficient Seebeck initial Pour FF-Li, l'absence de variation mesurable du coefficient Seebeck initial nous empêche de tirer des conclusions quantitatives sur les propriétés des nanoparticules. Ces mesures mettent cependant en évidence le rôle crucial de la nature du contre-ion sur les propriétés thermoélectriques des solutions colloïdales, à l'instar de ce qui avait été observé pour l'effet Soret. L'origine de cette absence d'effet mesurable pour FF-Li n'est pas encore tout à fait établie. Nos hypothèses actuelles sont les suivantes :

- Soit \widehat{S}^0 et ξ^0 sont très faibles pour ces nanoparticules et la contribution thermodiffusive $\frac{t_{NP}(\phi)\widehat{S}^0}{\xi^0}$ qui est, en première approximation, proportionnelle à $\xi^0 \cdot \widehat{S}^0$ ³ est donc négligeable .
- Soit les termes $\sum_{i \neq NP} \frac{t_i(\phi)\widehat{S}_i}{\xi_i}$ et $\frac{t_{NP}(\phi)\widehat{S}^0}{\xi^0}$ sont du même ordre de grandeur mais de signes opposés et se compensent pour ce FF.

Coefficient Seebeck stationnaire La raison pour laquelle l'effet d'adsorption mis en évidence dans le FF-TBuA n'est pas observé pour le ferrofluide en présence de contre-ions lithium n'est pas encore établie. Il se pourrait que cela soit dû à une charge surfacique plus faible de ces nanoparticules.

6.2.3 Puissance

La puissance a été mesurée, comme preuve de concept, pour deux fractions volumiques de 0% et de 0,06 % de FF-TBuA, une différence de température de 30 K et une température moyenne de 40 °C (figure 6.8). Le courant et la tension ont été mesurés à l'état stationnaire et sont très stables sur plusieurs heures.

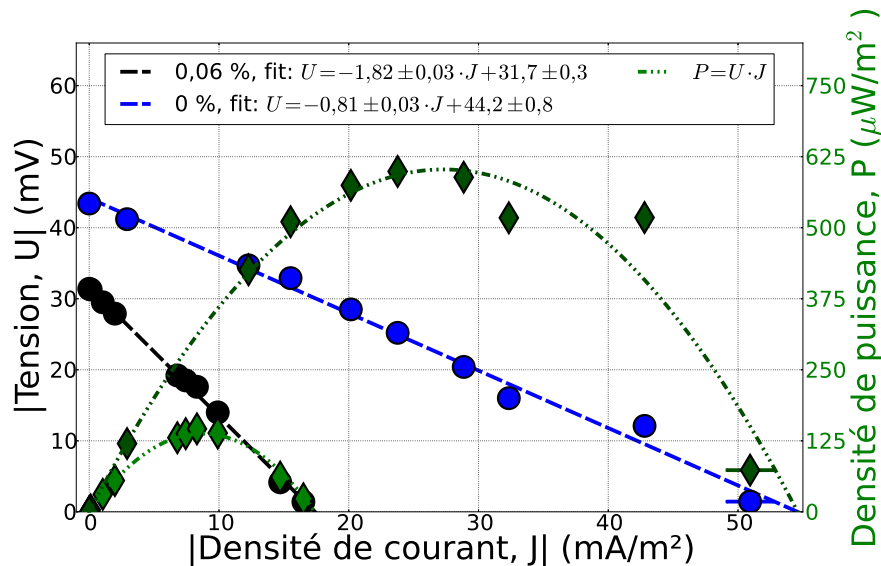


FIGURE 6.8 – Courbe densité de courant-potential et densité de courant-densité de puissance pour le FF-TBuA. $\phi = 0\%$ et $0,06\%$, $\Delta T = 30\text{ K}$ et la température moyenne est de 40 °C . Les disques bleus sont la mesure de tension pour $\phi = 0\%$ et les disques noirs pour $\phi = 0,06\%$. Les losanges vert foncé correspondent à la mesure de puissance pour $\phi = 0\%$ et vert clair pour $\phi = 0,06\%$. Les barres d'erreur correspondent à deux écarts à la moyenne (intervalle de confiance de 95 %).

3. En effet, le coefficient de Hittorf t_{NP} est, en première approximation, proportionnel à $(\xi^0)^2$.

6.2.3.1 Fraction volumique $\phi = 0 \%$

En l'absence de particules, la puissance maximale mesurée est de $0,6 \text{ mW/m}^2$, en accord avec les valeurs de la littérature[121]. Cette valeur est encore loin des records actuels mais s'explique par une différence de température relativement faible associée à une concentration en couple redox deux ordres de grandeur plus faible que les records actuels⁴. La résistance ohmique est mesurée expérimentalement et vaut $R_o \approx 300 \Omega$, négligeable devant la résistance interne totale de la cellule, déterminée à partir de la pente de la courbe J-U :

$$R_i = 29 \pm 1 \text{ k}\Omega \quad (6.10)$$

Cette résistance interne est très proche de la résistance de transport de matière théorique. En effet, l'espèce redox limitante est le $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ de coefficient de diffusion égal à $0,735 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ d'où, en utilisant l'équation 2.9, $R_{\text{TM}} = 27 \text{ k}\Omega$ (la couche de diffusion s'étend sur toute la taille de la cellule). L'extraction du courant est donc bien limitée par la diffusion du couple redox de l'une à l'autre des électrodes.

6.2.3.2 Fraction volumique de 0,06 %

Comme attendu du fait des analyses précédentes, la tension de circuit ouvert mesurée à l'état stationnaire est considérablement plus faible pour $\phi = 0,06 \%$ ⁵ qu'en l'absence de nanoparticules. Comme $U_{\text{CO}}(0,06\%) \approx 0,7 \cdot U_{\text{CO}}(0\%)$, on s'attendrait à ce que la puissance diminue d'un facteur $1/0,7^2 \approx 2$ entre les deux concentrations. Les résultats expérimentaux montrent cependant que la puissance mesurée est divisée par un facteur 4 lors de l'ajout des particules. Ce phénomène trouve son origine dans l'accroissement considérable de la résistance interne de la cellule qui est déterminée, à cette concentration, comme :

$$R_i = 64 \pm 1 \text{ k}\Omega \quad (6.11)$$

La résistance ohmique de la solution ayant légèrement diminué, l'accroissement de la résistance interne de la cellule lié à l'ajout des nanoparticules provient soit de R_{TM} , soit de R_{TC} . Un début d'explication peut être proposé dans le cadre de notre hypothèse supposant l'adsorption des nanoparticules à la surface d'une des électrodes à l'état stationnaire. En effet, la répulsion électrostatique créée par ces nanoparticules fortement chargées négativement peut, d'une part, limiter la surface de l'électrode disponible pour le transfert de charge et, d'autre part, limiter la diffusion des espèces du couple redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ et $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, de charge également négative, au voisinage de l'électrode. Ces effets entraînent une augmentation considérable de la résistance interne de la cellule. De nouvelles expériences sont cependant nécessaires pour comprendre plus finement ce phénomène.

6.2.4 Résumé

Notre étude du coefficient Seebeck initial du FF-TBuA a mis en évidence expérimentalement, pour la première fois à notre connaissance, que l'ajout de particules colloïdales peut effectivement accroître le coefficient Seebeck initial Se^{ini} d'une cellule thermogalvanique. Cet effet est lié aux grandeurs physiques D^0 , \hat{S}^0 et ξ^0 et pourrait être mis à profit dans des cellules thermogalvaniques à flux qui, par définition, sont continuellement à

4. Cette concentration faible a été sciemment choisie afin que l'ajout du couple redox perturbe le moins possible le ferrofluide lors des mesures de coefficient Seebeck.

5. Cette valeur correspond au minimum observé sur la figure 6.5a.

l'état initial, ou pour des applications intermittentes. Le rôle crucial du contre ion a également été démontré par une étude comparée avec FF-Li pour lequel aucun effet mesurable n'est observé.

Nous avons également démontré que l'état stationnaire observé dans le cadre de notre étude n'est pas l'équilibre de Soret, mais un état stationnaire apparent. Cet état stationnaire est vraisemblablement lié à des phénomènes ayant lieu au voisinage des électrodes et influençant le terme thermogalvanique du coefficient Seebeck. Notre hypothèse actuelle consistant en l'adsorption de nanoparticules à la surface d'une des deux électrodes peut permettre d'expliquer deux phénomènes étonnants à l'état stationnaire : le minimum observé de Se^{st} et le doublement de la résistance interne de la cellule pour l'ajout de 0,06 % de nanoparticules. La pertinence de cette hypothèse sera étudiée expérimentalement par microbalance à quartz dans la prochaine section.

6.3 Microbalance à quartz : origine de l'état stationnaire apparent

La troisième partie de ce chapitre s'intéresse plus particulièrement à l'état stationnaire apparent observé lors des mesures de coefficient Seebeck du ferrofluide citraté FF-TBuA dans la section 6.2. L'hypothèse soulevée dans le chapitre précédent à partir de calculs théoriques, de simulations numériques et de considérations sur les temps de diffusion suppose que cet état stationnaire est lié à des phénomènes d'adsorption réversibles des nanoparticules sur les électrodes de platine. Ces phénomènes sont, dans l'hypothèse présentée précédemment, contrôlés par le potentiel et/ou la température des électrodes.

6.3.1 Interactions avec une électrode métallique

Plusieurs études expérimentales se sont récemment intéressées à l'interaction entre des nanoparticules électriquement chargées et une interface métallique chargée. Dans cette situation, les nanoparticules et l'électrode métallique présentent toutes deux une double couche électrique créée par les molécules du solvant et les ions en solution⁶. Les interactions entre une nanoparticule et la surface métallique sont alors de deux types[189] :

- Des interactions électrostatiques de longue portée modulées par la force ionique.
- Des interactions de courte portée, par exemple de type Van der Waals, lorsque les doubles couches se sont interpénétrées.

L'adsorption des nanoparticules sur les électrodes va ainsi dépendre du rapport de force entre ces deux types d'interaction et de leur signe (attractives ou répulsives). Ces interactions dépendent de la nature de l'électrode, de la nature des nanoparticules, mais aussi de la nature de la solution. Des études se sont par exemple intéressées à des nanoparticules de silice[126, 118] ou de latex[265, 168]. Nous nous concentrerons ici sur des nanoparticules de maghémite ioniquement stabilisées, c'est-à-dire similaires à celles du FF-TBuA, interagissant avec une électrode métallique. Si des études existent pour les électrodes de mercure et d'or, à notre connaissance aucune étude n'a été publiée au sujet de l'adsorption de nanoparticules de maghémite sur des électrodes de platine.

6. Il s'agit du modèle bien connu de Gouy-Chapman-Stern[280] qui sera décrit au chapitre 8.

6.3.1.1 Électrode de mercure

Dubois et Chevalet[77] ont étudié, par voltampérométrie cyclique, l'adsorption de nanoparticules de maghémite citratées en solution aqueuse sur une électrode liquide de mercure. Ces particules suivent une distribution log-normale de $d_0 = 6,65$ nm et $\sigma = 0,22$ et sont chargées négativement. A faible force ionique, c'est à dire pour une concentration en électrolyte (NH_4^+ , ClO_4^-) de 0.015 M, l'adsorption des particules sur le mercure dépend de la charge surfacique de ce dernier. En effet, le point de zéro charge (PZC) du mercure en solution aqueuse neutre, c'est à dire le potentiel pour lequel la surface de mercure ne porte pas de charge surfacique est d'environ -0,5 V par rapport à l'électrode de référence Ag/AgCl⁷. L'adsorption des nanoparticules est ainsi observée lorsque le potentiel de la surface est supérieur à -0,5 V, c'est à dire que la surface est positivement chargée et que les interactions électrostatiques avec les NPs sont attractives. A l'inverse, aucune adsorption n'est observée lorsque la surface de mercure est chargée négativement, c'est à dire pour des potentiels inférieurs à -0,5 V. Cela met en évidence qu'à faible force ionique l'adsorption de nanoparticules citratées sur une électrode de mercure est contrôlée par les interactions électrostatiques.

A forte force ionique, typiquement 0,5 M de NH_4ClO_4 , l'adsorption est observée sur toute la gamme de potentiel, jusqu'à -1,7 V. L'accroissement de la force ionique permet donc d'écranter les interactions électrostatiques qui ne contrôlent plus l'adsorption au profit des forces de plus courte portée. Ces résultats ont été confirmés par une étude de Lucas et co-auteurs[190] en milieu basique avec des nanoparticules de 12 nm chargées négativement.

6.3.1.2 Électrode d'or

Lucas et co-auteurs ont étudié l'adsorption de nanoparticules de maghémite sur une électrode d'or[190]. Le ferrofluide utilisé est composé de nanoparticules dont la distribution de diamètre suit une loi log-normale de diamètre $d_0 = 12$ nm et $\sigma = 0,24$. Ces particules sont positivement chargées en milieu acide perchlorique, leurs co-ions sont donc les ions hydroniums et leurs contre-ions les ions perchlorates. L'adsorption a été observée par microscopie à force atomique (AFM), VC et réflectométrie. Des mesures d'adsorption ont été effectuées pour une concentration en particules d'environ 10^{-3} % à différents pH et forces ioniques (figure 6.9). Les particules s'adsorbent à toutes les forces ioniques, quand bien même la surface d'or est chargée positivement. Leur adsorption est quasi-linéaire et sature à une certaine valeur critique. La quantité de nanoparticules adsorbées à saturation augmente de manière similaire lorsque le pH diminue (figure 6.9a) ou que la force ionique augmente (figure 6.9b). Cette similarité tend à prouver que ce n'est pas tant le pH qui est à l'œuvre sur la figure 6.9a mais plutôt l'accroissement de force ionique concomitante à l'augmentation de la concentration en ions H^+ . A l'instar de ce qui a été observé par Dubois et co-auteurs, l'augmentation de la force ionique, en écrantant les interactions répulsives électrostatiques exercées par les nanoparticules déjà adsorbées sur celles encore libres en solution, permet à un plus grand nombre de particules de s'adsorber. Hormis cet effet de force ionique, Lucas et co-auteurs concluent que les interactions électrostatiques ne sont pas les interactions dominantes pour l'adsorption de ces nanoparticules sur l'or : aucun effet du potentiel n'est observé et les nanoparticules s'adsorbent même sur une surface chargée positivement. Une possible explication de cette absence de dépendance au potentiel proviendrait de la présence d'oxydes chargés à la surface de

7. Dans la suite de ce paragraphe, sauf précision contraire tous les potentiels seront donnés par rapport à l'électrode de référence Ag/AgCl.

l'or. Enfin, il convient de souligner qu'aucune adsorption n'a été observée pour des nanoparticules de maghémite chargées négativement : nanoparticules citratées à pH=7 ou particules en milieu basique.

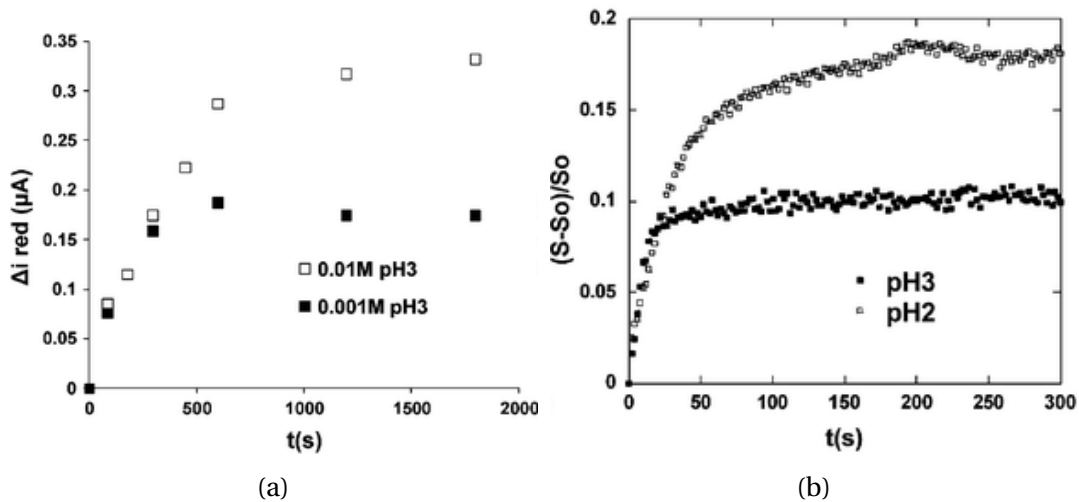


FIGURE 6.9 – (a) : cinétique d'adsorption sur électrode d'or observée par chronoampérométrie pour un ferrofluide en milieu acide perchlorique à pH=3 (carrés pleins) et pH=3 avec $[\text{NH}_4\text{ClO}_4]=10 \text{ mM}$ (carrés creux). $\phi = 10^{-3} \%$. (b) : cinétique d'adsorption sur électrode d'or observée par réflométrie pour le même FF à pH=2 (carrés creux) ou pH=3 (carrés pleins). $\phi = 2,8 \cdot 10^{-3} \%$. Sur les deux figures, la grandeur mesurée en ordonnée est proportionnelle à la quantité de nanoparticules adsorbées sur la surface. Figures reproduites de [190] avec autorisation.

6.3.2 Étude de l'adsorption par microbalance à quartz

Afin de déterminer l'origine de l'état stationnaire observé dans la section précédente pour FF-TBuA, plusieurs études à l'aide de microbalances à quartz ont été réalisées dans le cadre d'une collaboration avec Ozlem Sel, Hubert Perrot et Ivan Lucas du laboratoire LISE.

6.3.2.1 Principe

Une microbalance à quartz⁸ (QCM) utilise les propriétés piézoélectriques d'un cristal de quartz afin de déterminer des masses très précisément. Son principe repose sur le couplage entre les propriétés électriques et mécaniques du quartz. Ainsi, si l'on mesure l'impédance électrique d'un cristal de quartz homogène d'épaisseur h en fonction de la fréquence d'excitation, une résonance sera observée pour des fréquences multiples de la fréquence fondamentale f donnée par[99] :

$$f = \frac{c}{2 \cdot h} \quad (6.12)$$

avec $c = 3340 \text{ m/s}$ la célérité des ondes acoustiques dans le quartz. Expérimentalement, nous utiliserons des quartz commerciaux (*AWSensors*) d'environ $200 \mu\text{m}$ d'épaisseur et donc de fréquence de résonance proche de 9 MHz . La fréquence de résonance sera mesurée à l'aide d'un RLC-mètre de haute performance (*Agilent 4294A*). L'excitation électrique utilisée est de $0,1 \text{ V}$ et on balayera les fréquences de $8,5$ à $9,5 \text{ MHz}$.

8. Lorsqu'on utilisera cette microbalance à quartz comme électrode pour appliquer un potentiel, on parlera de microbalance électrochimique à quartz(EQCM).

Si des particules s'attachent solidairement à un tel quartz, la masse et l'épaisseur de ce dernier seront modifiées, ce qui entraînera un décalage de la fréquence de résonance mesurée. A la fin des années 1950, Sauerbrey[256] a développé un modèle, encore utilisé aujourd'hui, permettant de relier la variation de fréquence de résonance Δf à la variation de masse Δm du quartz. Ce modèle traite l'épaisseur Δh de particules adsorbées comme une extension de l'épaisseur h du cristal de quartz et est valable sous trois conditions. Tout d'abord, il faut que les particules soient solidaires du cristal⁹. De plus, il faut que la masse ajoutée soit répartie uniformément sur le cristal, c'est à dire que les nanoparticules adsorbées soient suffisamment petites devant la taille du quartz et que les interactions entre nanoparticules soient répulsives pour que la variation de masse mesurée corresponde à une répartition statistiquement homogène de nanoparticules adsorbées sur la surface. Ces deux conditions seront vérifiées pour des particules ioniquement stabilisées et de tailles nanométriques. Enfin, il faut que la variation de fréquence du quartz induite par la variation de masse soit suffisamment faible, typiquement inférieure à 10 %. Cette dernière condition sera également vérifiée dans toutes les expériences : les variations de fréquence étant inférieures au kHz soit 0.01 % de la fréquence initiale. Dans ce cadre, la variation de masse Δm est reliée à la variation de la fréquence fondamentale du quartz Δf par l'équation de Sauerbrey[37] :

$$\Delta f = -\frac{2 \cdot f^2}{\rho \cdot c} \cdot \frac{\Delta m}{A} \quad (6.13)$$

avec $\rho = 2648 \text{ kg/m}^3$ la masse volumique du quartz et A l'aire du quartz recouverte par chacune des électrodes. Pour une fréquence de résonance d'environ 9 MHz, la variation de masse associée à une diminution de fréquence de 1 Hz est donc :

$$\frac{\rho \cdot c}{2 \cdot f^2} \approx 5,5 \text{ ng/cm}^2 \quad (6.14)$$

Le principe des mesures réalisées consiste donc à étudier la masse surfacique adsorbée sur le quartz en fonction du type de ferrofluide aqueux (acide ou citraté), du métal de l'électrode (or ou platine recouvrant le quartz) et du potentiel appliqué à l'électrode. Le potentiel est appliqué à l'aide d'un montage à trois électrodes (figure 6.10a) : le métal recouvrant le quartz constitue l'électrode de travail, la contre électrode est une grille de platine et l'électrode de référence est une ECS_{aq}. Le potentiel est appliqué entre l'électrode de travail et l'électrode de référence à l'aide d'un potentiostat (Sotelem PGSTAT). Sauf mention contraire, dans cette section les potentiels seront donc exprimés par rapport à l'ECS_{aq}.

6.3.2.2 Validation des mesures de microbalance sur or

Afin de vérifier la validité de notre dispositif, nous avons souhaité reproduire les résultats de Lucas et co-auteurs[190] en étudiant ici par QCM l'adsorption de nanoparticules de maghémite en milieu acide sur une surface d'or. Pour ce faire, les quartz utilisés sont recouverts d'une fine couche d'or (figure 6.10b). Le ferrofluide choisi est en milieu acide nitrique, proche du FF en milieu acide perchlorique utilisé par Lucas et co-auteurs.

Effet de la force ionique Les mesures de QCM mettent en évidence l'adsorption de nanoparticules acides sur surface d'or, à pH= 2 (figure 6.11). Cette adsorption est assez rapide, de l'ordre de quelques minutes, et sature à une valeur plateau, en accord avec les

9. Il s'agit du type d'adsorption de nanoparticules que nous essayons de mettre en évidence ici.

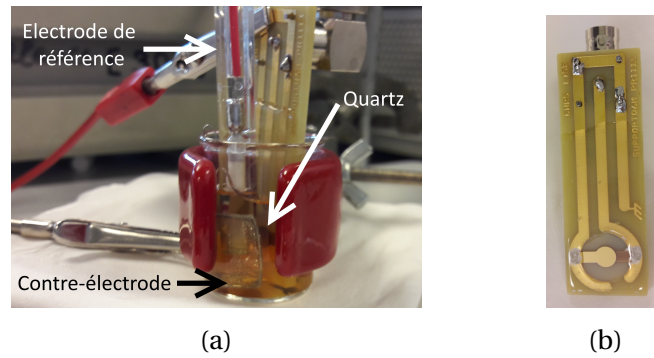


FIGURE 6.10 – (a) : schéma d'une manipe EQCM avec une solution de ferrofluide diluée. L'électrode de référence est une électrode au calomel saturée et la contre électrode est constituée d'une grille de platine. (b) : quartz recouvert d'or utilisé pour les mesures de microbalance. Les connexions pour l'application du potentiel sont également visibles.

résultats de Lucas présentés précédemment[189]. L'influence de la force ionique est également mise en évidence. Si une fois le plateau à pH= 2 atteint la solution est acidifiée tout en gardant la concentration en nanoparticules constante, la masse adsorbée croît considérablement, d'un facteur 5 environ, pour atteindre $8,3 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ¹⁰. L'effet d'écrantage lié à la force ionique de la répulsion électrostatique entre les particules libres en solution et celles déjà adsorbées qui a été mis en évidence par Lucas est ainsi retrouvé.

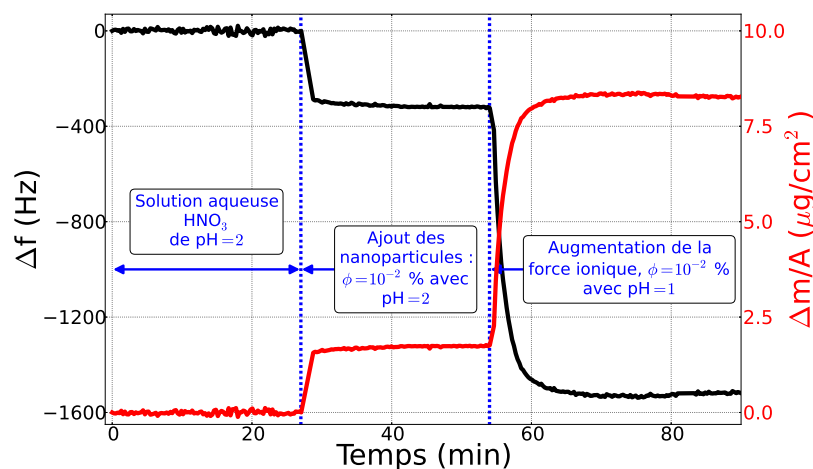


FIGURE 6.11 – Mesures de QCM en circuit ouvert sur électrode d'or en fonction de la force ionique pour le FF acide. La variation de fréquence est représentée sur l'ordonnée de gauche en noir et la variation de masse correspondante est représentée sur l'ordonnée de droite en rouge. Initialement la solution ne contient pas de nanoparticule et son pH est de 2 (force ionique $I = 10^{-2}$ M). Les nanoparticules sont ajoutées à 27 minutes à la fraction volumique $\phi = 10^{-2}$ %, à pH constant. Vers 55 minutes, le pH est modifié pour atteindre la valeur de 1 (force ionique $I = 10^{-1}$ M).

Effet du potentiel L'effet du potentiel de l'électrode d'or sur l'adsorption des nanoparticules a également été mesuré. L'application d'un potentiel positif, jusqu'à + 0,8 V par rapport à ECS_{aq} , afin de charger la surface positivement, comme les nanoparticules, n'a

10. A titre de comparaison, une monocouche de nanoparticules de 7 nm de diamètre de compacité maximale ($\approx 0,9$) correspond à $0,9 \cdot 2 \cdot d \cdot \rho / 3 \approx 2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$.

aucun effet mesurable. Si ce potentiel est appliqué avant et pendant l'ajout des particules, une adsorption est tout de même observée. S'il est appliqué après que des particules se sont déjà adsorbées, aucune désorption ou adsorption supplémentaire n'est mesurée. On retrouve ainsi les résultats de Lucas qui confirment que les forces d'interaction électrostatiques entre l'électrode et les nanoparticules ne sont pas prépondérantes ici.

Validation du dispositif de mesure Les trois effets observés par Lucas et co-auteurs pour des nanoparticules de maghémite en milieu acide sur surface d'or ont été vérifiés avec notre dispositif : adsorption des particules sur la surface métallique, augmentation avec la force ionique du nombre de nanoparticules adsorbées à saturation et absence d'influence du potentiel de l'électrode sur les phénomènes d'adsorption. Ces résultats valident le système de microbalance à quartz pour la mise en évidence de l'adsorption des nanoparticules sur électrode de platine.

6.3.2.3 Électrode de platine

Les quartz recouverts de platine sont fabriqués au LISE à partir de quartz purs : un dépôt de 20 nanomètres de titane suivi d'un second dépôt de 200 à 300 nanomètres de platine sont effectués. La couche de titane est une couche d'accroche qui permet une bonne adhérence du platine au quartz. Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes intéressés à deux ferrofluides : le ferrofluide acide déjà étudié sur or et un ferrofluide citraté, très proche du FF-TBuA.

Ferrofluide acide

Effet de la force ionique En circuit ouvert, l'effet de la force ionique est plus important sur platine que sur or pour le ferrofluide acide. Ainsi à pH 3,5 et pour une fraction volumique $\phi = 10^{-3}$ % aucune adsorption des nanoparticules n'est observée du fait des interactions électrostatiques répulsives à longue portée entre les NP et la surface (figure 6.12a). A l'inverse à pH 1, pour la même concentration en nanoparticules, une nette adsorption est observée en circuit ouvert, d'environ $4,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ à saturation. Cette adsorption est vraisemblablement liée à un écrantage, dû à la force ionique, des interactions électrostatiques répulsives. Cette influence de la force ionique sur l'adsorption des nanoparticules tend à montrer qu'à l'inverse de ce qui était observé sur or, les forces électrostatiques ne sont pas négligeables sur platine.

Effet du potentiel Afin de vérifier l'influence des forces électrostatiques, l'électrode de platine a été polarisée en présence de ferrofluide à pH= 3,5. Initialement les nanoparticules présentes en solution ne s'adsorbent pas spontanément sur le platine et l'électrode est en circuit ouvert. L'application d'un potentiel négatif de -0,1 V entraîne l'adsorption de NPs positivement chargées (figure 6.13) confirmant le rôle important des interactions électrostatiques entre le substrat et les nanoparticules en solution pour ce système. Une fois les nanoparticules adsorbées, on remarque que l'application d'un potentiel positif de 1 V provoque, de manière inattendue, une plus forte adsorption. Cet effet du potentiel positif est également observé à pH= 1 lorsqu'un potentiel de 1 V est appliqué à l'électrode recouverte de particules adsorbées : ce potentiel entraîne un accroissement de la masse déposée sur l'électrode. Une étude plus poussée est nécessaire pour comprendre plus en détail les effets de l'application d'un potentiel alors que des particules sont déjà adsorbées. Il est possible cependant que l'application d'un potentiel modifie la double couche

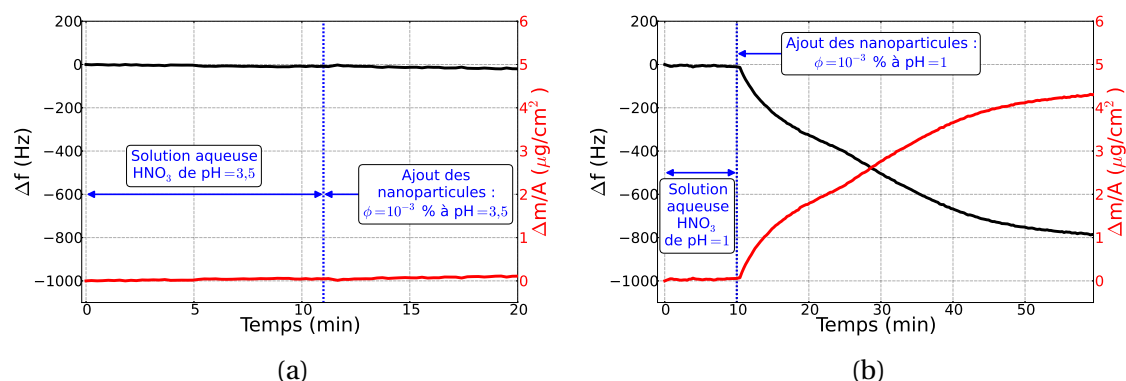


FIGURE 6.12 – Mesures de microbalance en circuit ouvert sur électrode de platine en fonction de la force ionique pour le FF acide. La variation de fréquence est représentée sur l'ordonnée de gauche en noir et la variation de masse correspondante est représentée sur l'ordonnée de droite en rouge. Les deux mesures commencent en présence d'une solution sans nanoparticules. Celles-ci sont ajoutée après une dizaine de minutes à la fraction volumique $\phi = 10^{-3}$ %. (a) : pH = 3,5, soit une force ionique $I \approx 3 \cdot 10^{-4}$ M. (b) : pH = 1, soit une force ionique $I = 1 \cdot 10^{-1}$ M.

au voisinage de l'électrode et influe donc sur des forces non électrostatiques, par exemple de type Van der Waals. Enfin, l'application subséquente d'un potentiel de -0,6 V entraîne lui aussi un accroissement de la masse ainsi qu'une probable réduction électrochimique de certaines des nanoparticules.

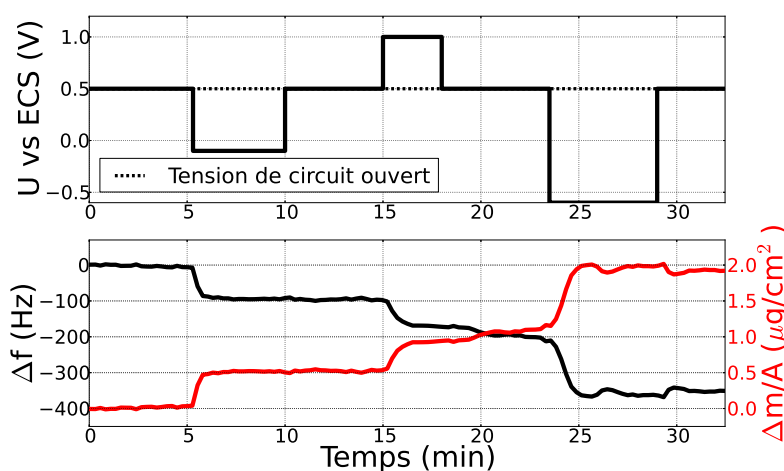


FIGURE 6.13 – Mesure de microbalance à quartz sur électrode de platine pour le ferrofluide acide de pH 3,5. Le potentiel appliqué est représenté sur le graphe du haut tandis que le graphe du bas présente la variation de fréquence et la variation de masse correspondante. La tension de circuit ouvert est de 0,5 V par rapport à l'électrode de référence (ECS_{aq}).

Ferrofluide citraté Le ferrofluide citraté choisi est très proche du FF-TBuA. Il est composé de nanoparticules d'environ 7 nm de diamètre et on pourra donc considérer qu'un accroissement de masse de $2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ correspond au dépôt d'une monocouche de nanoparticules à la surface de l'électrode. Ce ferrofluide, contrairement au FF-TBuA, sera étudié sans couple redox afin de faciliter l'interprétation des résultats d'une part et d'éviter d'autre part, lors de la polarisation du substrat de platine, la formation de bleu de Prusse, insoluble, au niveau de l'électrode, ce qui fausserait la mesure.

Effet de la force ionique L'effet de la force ionique observé pour le ferrofluide citraté est très similaire aux résultats obtenus pour le ferrofluide acide. Ainsi, à faible force ionique, $I = 60$ mM, aucune adsorption de particule sur la surface de platine n'est observée en circuit ouvert pour $\phi = 2,8 \cdot 10^{-3}$ % (figure 6.14a). A plus forte force ionique, 30 mM de TBuA₃Cit, les nanoparticules s'adsorbent spontanément en circuit ouvert. La masse adsorbée à saturation est d'environ $3 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, ce qui correspond à 1,5 monocouche de nanoparticules. La force ionique de ce ferrofluide est égale à celle du FF-TBuA utilisé dans la section 6.2 et on peut donc supposer, en première hypothèse, l'existence d'une adsorption sur les électrodes de platine lors des mesures de coefficient Seebeck, même lorsque la cellule est isotherme. La présence du couple redox dans FF-TBuA va cependant modifier le potentiel des électrodes de platine ainsi que leur double couche et cette hypothèse sera vérifiée par de futures expériences en présence de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$.

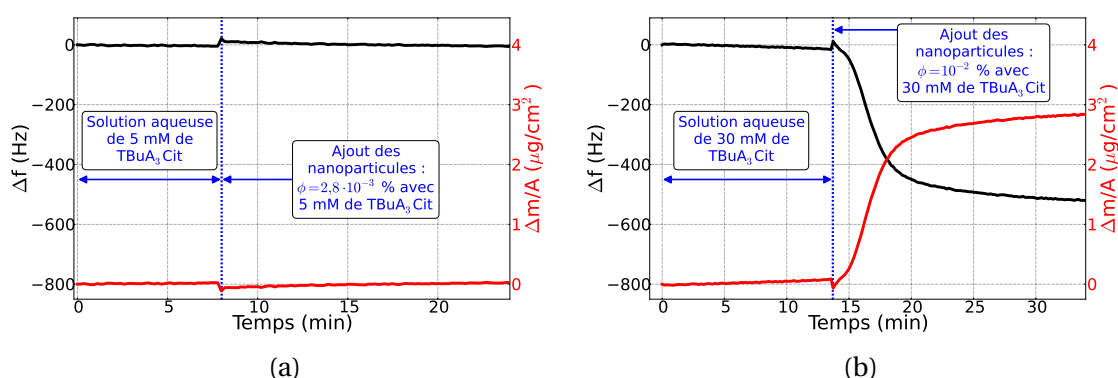


FIGURE 6.14 – Mesures de QCM en circuit ouvert sur électrode de platine en fonction de la force ionique pour le FF citraté. La variation de fréquence est représentée sur l'ordonnée de gauche en noir et la variation de masse correspondante est représentée sur l'ordonnée de droite en rouge. Les deux mesures commencent en présence d'une solution sans nanoparticule. Celles-ci sont ajoutées après une dizaine de minute. (a) : $\phi = 2,8 \cdot 10^{-3}$ % et concentration en citrate de tétrabutylammonium de 5 mM, soit une force ionique $I = 60$ mM. (b) : $\phi = 10^{-2}$ % et concentration en citrate de tétrabutylammonium de 30 mM, soit une force ionique $I = 360$ mM.

Effet du potentiel L'effet du potentiel pour le ferrofluide citraté met en lumière plusieurs phénomènes. Tout d'abord, l'effet du potentiel ne peut s'expliquer simplement par l'attraction électrostatique entre la charge surfacique de l'électrode et les nanoparticules. Ainsi, les particules citratées qui sont chargées négativement ne s'adsorbent pas, à faible force ionique, lorsque le potentiel du platine est porté à 0,5 V puis 1V par rapport à l'électrode de référence, c'est-à-dire lorsque la charge surfacique du platine devient plus positive. A l'inverse, on observe l'adsorption d'une monocouche ($\approx 2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) lorsqu'un potentiel négatif de -0,1 V est appliqué (figure 6.15). Ce comportement tend à signifier que des forces non électrostatiques, liées par exemple à la double couche électrique à la surface du platine, sont également modifiées par l'application d'un potentiel. Une fois les particules adsorbées à -0,1 V par rapport à la référence, si le potentiel est coupé et que l'électrode est de nouveau en circuit ouvert, on observe une lente chute de masse correspondant à une désorption quasi-totale des nanoparticules¹¹. Ce résultat souligne, d'une

11. La variation de fréquence semble saturer vers la valeur de $0,3 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Cette valeur correspond probablement à une combinaison de particules résiduelles n'ayant pas désorbé et d'une lente dérive de la fréquence pendant les 2 heures de manipulation.

part, la quasi-réversibilité de cette adsorption, qui avait été postulée à partir des mesures de coefficient Seebeck pour FF-TBuA. D'autre part, la constante de temps associée à la désorption des nanoparticules, de l'ordre de l'heure, est compatible avec les constantes de temps observées pour atteindre l'état stationnaire de Se, d'environ 2 heures. On notera que le potentiel de -400 mV par rapport au potentiel de circuit ouvert¹² appliqué lors de cette expérience est 30 fois plus important que la différence de potentiel d'environ -15 mV mesuré entre l'électrode chaude et l'électrode froide lors d'une mesure de coefficient Seebeck avec $\Delta T = 10$ K.

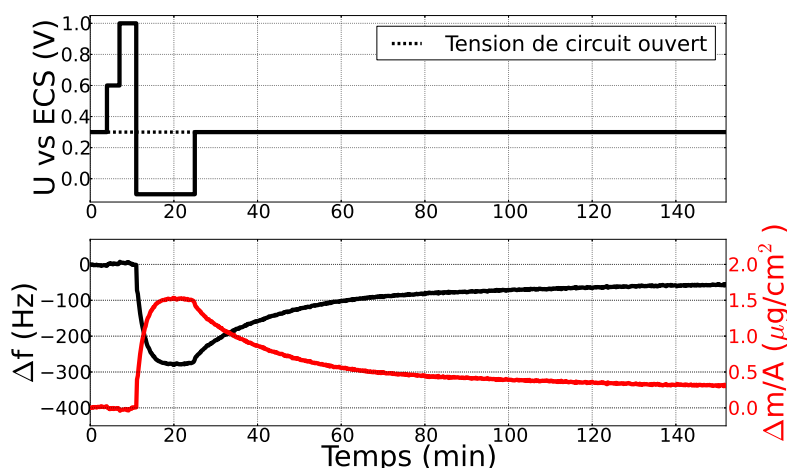


FIGURE 6.15 – Mesure d'EQCM avec électrode de platine pour le ferrofluide citraté avec 5 mM de TBuA₃Cit. Le potentiel appliqué est représenté sur le graphe du haut tandis que le graphe du bas présente la variation de fréquence et la variation de masse correspondante. La tension de circuit ouvert est de 0,3 V par rapport à l'électrode de référence (ECS_{aq}). Pendant toute la durée des mesures présentées ici la solution contient $\phi = 2,8 \cdot 10^{-3}$ % de nanoparticules.

A plus forte force ionique (30 mM TBuA₃Cit), l'application du potentiel sur l'électrode de platine présentant des nanoparticules déjà adsorbées met en évidence des effets non triviaux du potentiel. Ainsi, un potentiel légèrement positif de 0,5 V par rapport à la référence favorise une adsorption supplémentaire tandis que des potentiels de 1 V et de -0,1 V par rapport à la référence sont à l'origine de désorptions. Des études plus précises par reflectométrie de rayons X sont prévues au synchrotron Soleil afin de comprendre plus en détail ces phénomènes d'adsorption en présence de potentiel.

Effet de la concentration L'analyse des mesures de coefficient Seebeck pour le FF-TBuA a démontré l'existence d'une fraction volumique de saturation d'environ 0,1 % à partir de laquelle la différence entre les coefficients Seebeck initiaux et stationnaires reste constante (figure 6.5b). Dans le cadre de notre hypothèse actuelle, cet effet est relié à la saturation de l'adsorption des nanoparticules sur les électrodes de platine. Afin de vérifier cet effet, la masse adsorbée sur le quartz a été mesurée en fonction de la fraction volumique de ferrofluide de la solution pour la solution contenant 30 mM de TBuA₃Cit. Le taux d'accroissement de la masse de nanoparticules adsorbées par rapport à ϕ a ensuite été calculé (tableau 6.3). Ces résultats montrent qu'au fur et à mesure que la concentration en nanoparticules augmente, de moins en moins de nanoparticules supplémentaires s'adsorbent sur la surface. On a donc bien l'existence d'un phénomène de saturation, les

12. Ce potentiel est de 300 mV par rapport à l'électrode de référence (ECS_{aq}).

nanoparticules déjà présentes sur le platine empêchant de nouvelles nanoparticules de s'adsorber, et le plateau à $\phi = 0,1$ % pour lequel le taux d'accroissement tend vers 0 est également observé par microbalance. De plus, à cette concentration l'influence du potentiel sur la masse adsorbée devient également très faible. Ces résultats confirment donc l'hypothèse proposée à partir des mesures de coefficient Seebeck, à savoir que l'état stationnaire observé n'est pas l'équilibre de Soret mais un état stationnaire apparent lié à des phénomènes d'adsorption sur les électrodes de platine.

TABLEAU 6.3 – Taux d'accroissement de la masse déposée sur l'électrode en circuit ouvert en fonction de la fraction volumique ϕ du ferrofluide citraté. La solution contient 30 mM de TBuA₃Cit.

ϕ (%)	0,01	0,05	0,1
$\frac{1}{A} \cdot \frac{\Delta m}{\Delta \phi}$ ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	28400	1850	180

6.3.3 Résumé

TABLEAU 6.4 – Synthèse des résultats d'EQCM en fonction du métal et du ferrofluide étudié. I est la force ionique de la solution et V le potentiel appliqué à l'électrode de travail.

Métal	FF	Effet	Résultat
Or	HNO ₃	I	Le nombre de NPs adsorbées à saturation \nearrow avec I
		V	Pas d'effet observé du potentiel
Platine	HNO ₃	I	Pas d'adsorption à faible I mais adsorption à fort I
		V	A faible I : adsorption irréversible pour -0,1 V. Une fois les NPs adsorbées un effet non trivial est observé à faible et fort I.
	TBuA ₃ Cit	I	Pas d'adsorption à faible I mais adsorption à fort I
		V	A faible I : adsorption réversible pour -0,1 V. Une fois les NPs adsorbées un effet non trivial est observé à faible et fort I.
		ϕ	Saturation du nombre de particules adsorbées en circuit ouvert vers $\phi \approx 0,1$ %

Nous avons démontré dans cette section la validité qualitative de notre dispositif de mesure utilisant une microbalance à quartz en comparant nos mesures d'adsorption sur or d'un ferrofluide acide à celles obtenues par Lucas et co-auteurs par VC, AFM et réflectométrie[190]. Le système de microbalance à quartz a ensuite permis de mettre en évidence, pour la première fois à notre connaissance, des phénomènes d'adsorption sur platine, pour un ferrofluide acide et un ferrofluide citraté. Sur platine, l'adsorption des nanoparticules n'a lieu en circuit ouvert qu'à forte force ionique pour les deux ferrofluides. A faible force ionique, l'adsorption peut être déclenchée en polarisant l'électrode à -0,1 V par rapport à l'ECS_{aq}, quand bien même les nanoparticules citratées et acides sont de charges électriques opposées. Cet effet est irréversible sur la gamme de temps étudiée pour le FF acide et réversible pour le FF citraté avec une constante de temps de l'ordre de l'heure. Il met en évidence que, contrairement à ce qui avait été observé sur or, l'application d'un potentiel à une électrode de platine influence d'autres forces en plus des forces électrostatiques et que ces forces peuvent dominer l'adsorption ou non des NPs. Enfin, un effet de saturation de l'adsorption a été démontré pour le ferrofluide citraté à $\phi \approx 0,1$ %. A cette concentration, non seulement les nanoparticules ne s'adsorbent pas plus lorsque la concentration augmente en circuit ouvert, mais l'application de potentiels importants

ne semble pas non plus avoir d'effet. Ces résultats confirment l'hypothèse émise dans la section 6.2 selon laquelle l'effet stationnaire observé pour FF-TBuA n'est pas l'équilibre de Soret mais un état stationnaire apparent lié à l'adsorption des nanoparticules sur la surface de platine.

6.4 Effet de la taille des nanoparticules

Dans la dernière partie de ce chapitre, nous allons nous intéresser à l'influence de la taille des nanoparticules sur les propriétés thermoélectriques d'un ferrofluide. Les deux ferrofluides considérés pour cette étude contiennent des nanoparticules de maghémite recouvertes de PAAMA mais de distributions de taille différentes. Ces ferrofluides ont été retenus pour leur stabilité, leur simplicité et la large charge électrique structurale des nanoparticules. Clément Guibert a ainsi démontré au cours de son doctorat[114] que l'adsorption des ligands PAAMA sur les nanoparticules est irréversible dans l'eau. Il n'est donc pas nécessaire de conserver de co-ions libres en solution pour assurer la stabilité du ferrofluide¹³. La force ionique de la solution est donc plus faible et le nombre d'espèces en solution est réduit, facilitant la compréhension du système. Enfin, les ligands PAAMA adsorbés présentent un grand nombre de groupements carboxylates chargés négativement. La charge structurale de ces nanoparticules est donc particulièrement importante, de l'ordre de 20 charges élémentaires par nm².

6.4.1 Synthèse et caractérisations

6.4.1.1 Ligand PAAMA

Le ligand PAAMA est un co-polymère des acides acrylique (figure 6.16a) et maléique (6.16b). La constante logarithmique d'acidité (pKa) de l'acide acrylique est de 4,25 à 25 °C. Pour l'acide maléique, les deux pKa à cette température sont respectivement de 1,92 et de 6,23[128]. Ce ligand permet, une fois adsorbé sur les particules, une double stabilisation

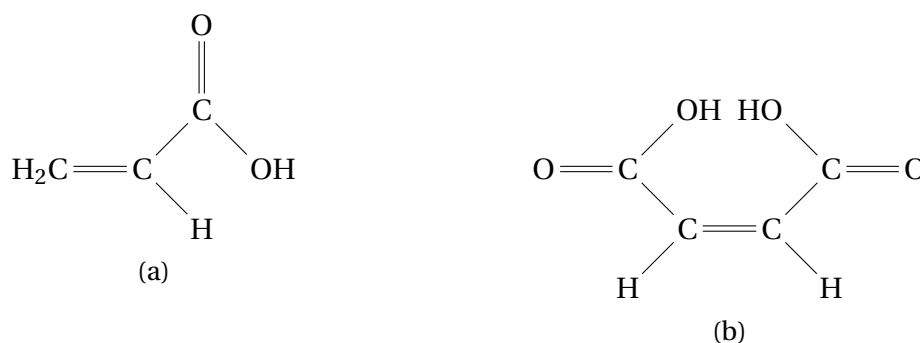


FIGURE 6.16 – (a) : acide acrylique et (b) : acide maléique

stérique et ionique. En effet, pour un pH suffisamment élevé, les groupes acide carboxylique sont déprotonés et chargés négativement, permettant la stabilisation ionique des nanoparticules. Si on suppose que les pKa des acides acrylique et maléique ne sont pas trop modifiés par la polymérisation, la stabilisation ionique est effective pour un pH supérieur à 2 (premier pKa de l'acide maléique) et maximale lorsque le pKa est supérieur à 7 (second pKa de l'acide maléique). Expérimentalement, les travaux de Guibert et co-auteurs[116]

13. Ce n'est pas le cas des ferrofluides citratés pour lesquels une concentration en co-ions citrate libres de l'ordre de 10 mM est nécessaire pour assurer la stabilité des nanoparticules.

montrent qu'un pH supérieur à 2,8 est nécessaire pour empêcher l'agrégation des nanoparticules¹⁴. Les ferrofluides utilisés pour l'étude présentée ici seront en milieu neutre de pH 7 et leur stabilité sera donc bien assurée.

6.4.1.2 Synthèse

Afin de synthétiser les ferrofluides, deux ferrofluides précurseurs aqueux acides (HNO_3), obtenus par la méthode de Massart introduite à la section 2.3.2, ont été utilisés. Ces ferrofluides ont déjà été triés en taille et sont décrits dans le manuscrit de thèse de Clément Guibert sous les noms « S » et « C2 ». Les distributions de taille initiales de ces ferrofluides ont été obtenues par mesure au microscope électronique à transmission (TEM) et sont les suivantes[114] :

- S : distribution log-normale avec $d_0 = 6,1$ nm et $\sigma = 0,33$
- C2 : distribution normale avec $d_0 = 11,7$ nm et $\sigma = 3,7$ nm

Les nanoparticules de l'échantillon C2 ont donc un diamètre moyen quasi double de celles de l'échantillon S.

L'obtention des ferrofluides à base de PAAMA s'effectue en trois étapes successives selon le procédé dit de précipitation-redispersion[259, 98] : le remplacement des ligands H^+ par les ligands PAAMA et la précipitation des nanoparticules, la redispersion du ferrofluide et enfin l'élimination du PAAMA libre en solution.

Remplacement des ligands hydronium par le PAAMA Afin de remplacer les ligands hydronium par des ligands PAAMA à la surface des nanoparticules, une solution aqueuse de PAAMA à 2% en masse est préparée à partir d'une solution commerciale de concentration équimolaire en acide maléique et acide acrylique (*Sigma-Aldrich*, 50% en masse, masse molaire moyenne de 3000 g/mol). 25 ml de ferrofluide acide (pH=1,8) de fraction volumique $\phi = 2$ %vol. sont ensuite ajoutés goutte à goutte à 50 ml de la solution de PAAMA préalablement préparée. Cet ajout est effectué sous constante agitation et est suffisamment lent pour assurer un excès de PAAMA à chaque instant. La solution finale est alors composée de nanoparticules recouvertes de PAAMA. Le pH de cette solution est d'environ 2,3, inférieur au seuil de stabilité des particules PAAMA qui précipitent donc.

Dispersion du ferrofluide PAAMA Afin d'éliminer les ions hydronium présents en solution, le ferrofluide est placé sur un aimant permanent pendant 30 minutes pour permettre la floculation d'un maximum de nanoparticules. La solution alors obtenue est biphasique : la phase du bas, opaque, contient les nanoparticules floculées, tandis que le surnageant, transparent, est une solution aqueuse d'acide nitrique. Cette dernière contient également les quelques particules de taille trop faible pour floculer, même à ce pH. Le surnageant est alors éliminé et 4 ml d'une solution d'ammoniaque de pH=12 sont ajoutés afin de redisperser les nanoparticules. La solution contient alors, outre les nanoparticules, un grand nombre de PAAMA libres ainsi que des contre-ions ammonium NH_4^+ .

Élimination du PAAMA libre Pour d'obtenir le ferrofluide le plus propre possible, il faut désormais éliminer les molécules de PAAMA et les ions ammonium en excès. A cette fin le ferrofluide obtenu est placé dans un boudin de dialyse de seuil de coupure de 10000

14. Ce pH est plus élevé que le premier pKa de l'acide maléique. Cette différence peut trouver son origine dans la disparition, lors de la polymérisation, de la double liaison carbone-carbone qui aide, par mésomérie, la déprotonation.

g/mol. Les nanoparticules et leur coquille de PAAMA, trop grosses, ne peuvent donc pas traverser les parois poreuses du boudin alors que le PAAMA libre ($M=3000$ g/mol) et les ions ammonium sont libres de passer. La dialyse a lieu dans une solution d'eau distillée d'environ 2 litres, sous agitation. Cette solution est renouvelée 5 fois afin de s'assurer de l'élimination de tous les PAAMA libres et des ions ammonium associés. Le ferrofluide ainsi obtenu est constitué de nanoparticules de maghémite recouvertes de PAAMA (co-ions) et donc chargées négativement. La neutralité électrique est assurée par la présence d'ions ammonium (contre-ions) en proportion stœchiométrique.

6.4.1.3 Caractérisations

Le ferrofluide contenant les plus petites particules sera noté FF-SSC, tandis que celui contenant les plus grosses particules sera noté FF-Y1SC. Ces deux ferrofluides ont été caractérisés par leur fraction volumique, leur coefficient de diffusion à 25 °C ainsi que leur distribution de taille.

Fraction volumique La fraction massique de chacun des deux FFs obtenus est mesurée par spectroscopie UV-visible dans des solutions diluées d'un facteur cent. La concentration volumique est ensuite déduite de la fraction massique d'après l'équation :

$$\phi_v = \left[1 + \frac{\rho_{NP}}{\rho_{H_2O}} \cdot \left(\frac{1}{\phi_m} - 1 \right) \right]^{-1} \quad (6.15)$$

avec ϕ_v et ϕ_m les fractions volumique et massique en NPs, ρ_{NP} la densité de la maghémite égale à 4,88 et ρ_{H_2O} la densité de l'eau, égale par définition à 1. Les résultats de ces mesures sont synthétisés dans le tableau 6.5.

TABLEAU 6.5 – Fractions massiques et volumiques des ferrofluides PAAMA.

Ferrofluide	%m.	%vol.
FF-SSC	2,6	0,54
FF-Y1SC	5,3	1,13

Coefficient de diffusion Les coefficients de diffusion des nanoparticules dans les deux ferrofluides sont mesurés par diffusion dynamique de lumière (DLS). A titre de comparaison, les coefficients de diffusion des ferrofluides acides à l'origine des deux synthèses ont également été mesurés. Les diamètres hydrodynamiques peuvent être déduits des coefficients de diffusion par la loi de Stokes-Einstein :

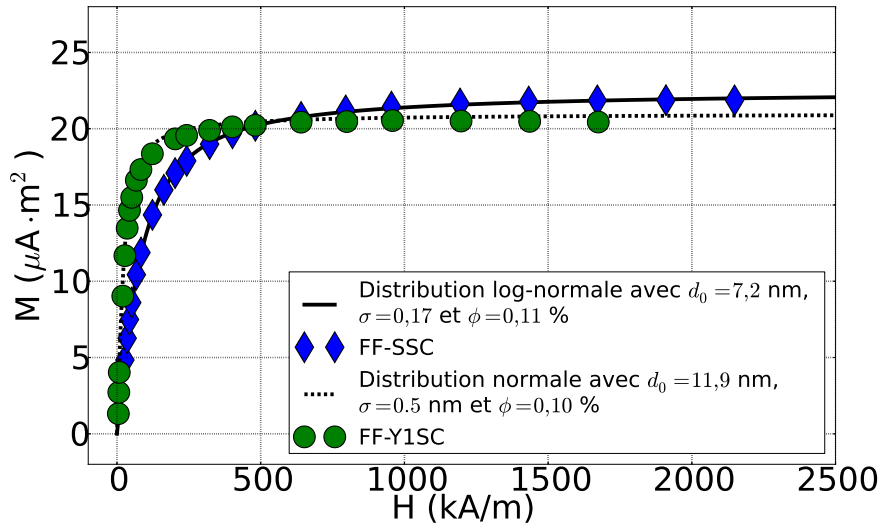
$$R_H = \frac{k_B \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot D} \quad (6.16)$$

avec D le coefficient de diffusion, η la viscosité dynamique du fluide et R_H le rayon hydrodynamique. Les résultats sont synthétisés dans le tableau 6.6.

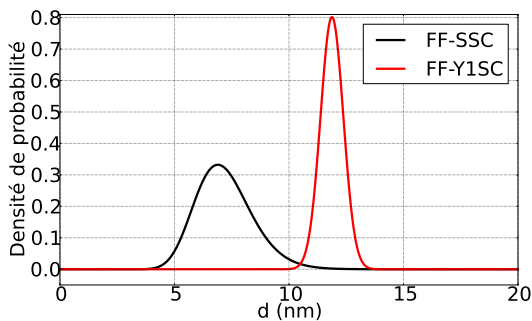
Comme attendu par la méthode de synthèse, le rayon hydrodynamique est plus important pour les ferrofluides PAAMA que pour les FFs acides. En effet, une partie des plus petites particules a pu être éliminée dans le surnageant lors de la précipitation du ferrofluide et les nanoparticules PAAMA sont recouvertes d'une coquille de quelques nanomètres de polymères, augmentant d'autant leur rayon hydrodynamique¹⁵.

TABLEAU 6.6 – Coefficients de diffusion et diamètres hydrodynamiques des ferrofluides acides et PAAMA.

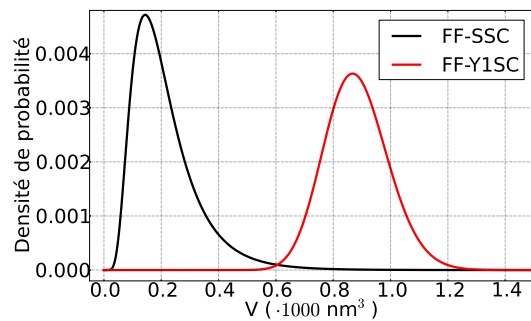
Co-ion	Ferrofluide	D à 25°C ($\cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$)	R _H (nm)
H ⁺	S	2,49	9,85
	C2	1,82	13,5
PAAMA	FF-SSC	1,80	13,7
	FF-Y1SC	1,18	20,8



(a)



(b)



(c)

FIGURE 6.17 – (a) : courbes d'aimantation à 300 K pour 67 μl de FF-SSC et FF-Y1SC à $\phi \approx 0,1 \%$. Les distributions collant le plus, au sens des moindres carrés, aux données expérimentales sont représentées pour les deux ferrofluides. Les diamètres ont été échantillonnés par pas de 1 Å. (b) : densité de probabilité des diamètres des distributions obtenues pour FF-SSC et FF-Y1SC. (c) : densité de probabilité des volumes des distributions obtenues pour FF-SSC et FF-Y1SC. D'après S. Nakamae.

Distribution de taille Les distributions de taille des ferrofluides sont déduites de mesures d'aimantation réalisées à l'aide d'un magnétomètre SQUID. A la température de 300 K, les nanoparticules sont dans un état superparamagnétique et leur aimantation en fonction d'un champ magnétique appliqué suit donc la loi de Langevin (équation 3.61). Il est ainsi possible d'obtenir la distribution en taille des nanoparticules en réalisant une régression linéaire des courbes d'aimantation par des distributions log-normale et normale. Pour une distribution de densité de probabilité de diamètre $f_d(d)$ soumis à un champ magnétique H , l'aimantation moyenne $\langle M(H) \rangle$ est en effet donnée par :

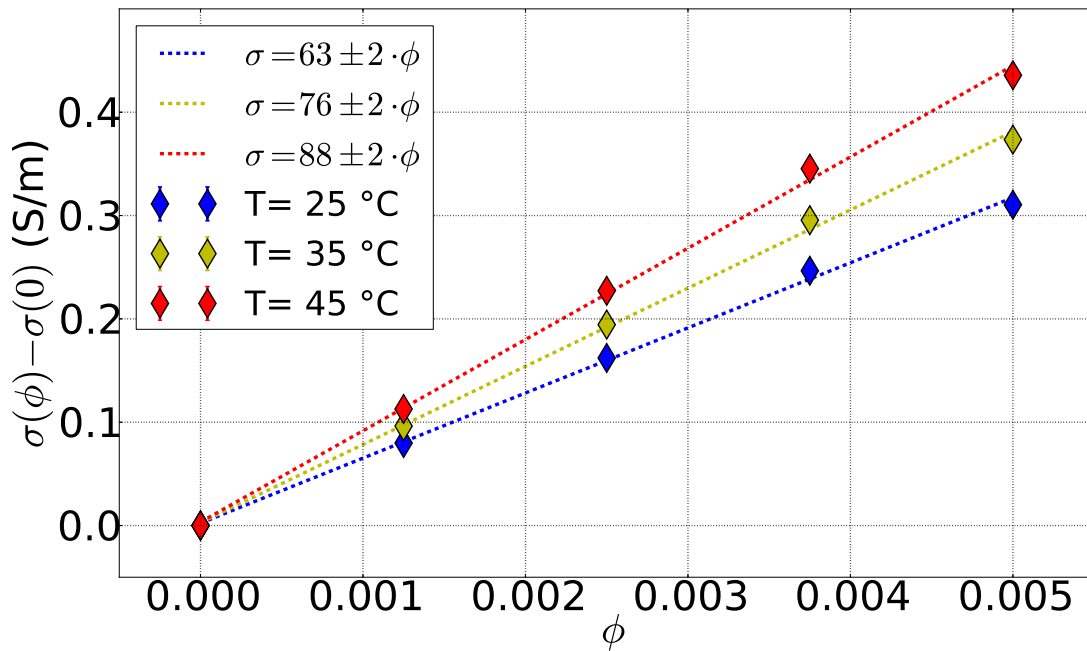
$$\langle M(H) \rangle = V_{ech} \cdot \phi \int_0^{\infty} m_s \cdot \frac{V(d)}{\langle V \rangle} \mathcal{L}(H, d) \cdot f_d(d) dd \quad (6.17)$$

avec V_{ech} le volume de l'échantillon, ϕ la fraction volumique en nanoparticules, m_s l'aimantation volumique du matériau (ici maghémite), $V(d)$ le volume d'une particule de diamètre d , $\langle V \rangle$ le volume moyen des particules et d le diamètre. Les résultats (figure 6.17a), donnent une distribution log-normale avec $d_0 = 7,2$ nm et $\sigma = 0,17$ pour FF-SSC et une distribution normale avec $d_0 = 11,9$ nm et $\sigma = 0,5$ nm pour FF-Y1SC. Les deux échantillons présentent donc le même type de distribution que les échantillons parents S et C2 (voir section 6.4.1.2). Le diamètre moyen des particules est cependant plus grand pour les FFs PAAMA que pour les FFs acides et la polydispersité est plus faible. Cela confirme qu'un certain nombre de particules a été éliminé lors de la deuxième étape du transfert de ligand. Les particules les plus petites qui n'ont pas floculé et précipité ont probablement été éliminées avec le surnageant. Au contraire, les particules les plus grosses ne se sont possiblement pas redispersées lors de l'ajout d'ammoniaque. Les échantillons ainsi obtenus sont donc presque monodisperses, tant du point de vue de leur diamètre (figure 6.17b), que de leur volume (figure 6.17c). Les grosses particules du FF-Y1SC ont un diamètre 65 % plus grand que les petites du FF-SSC et le rapport des volumes moyens est d'environ 4. Pour plus de simplicité et étant donnée leur faible polydispersité, les échantillons seront considérés dans la suite de l'étude comme parfaitement monodisperses et de diamètre égal à leur diamètre moyen.

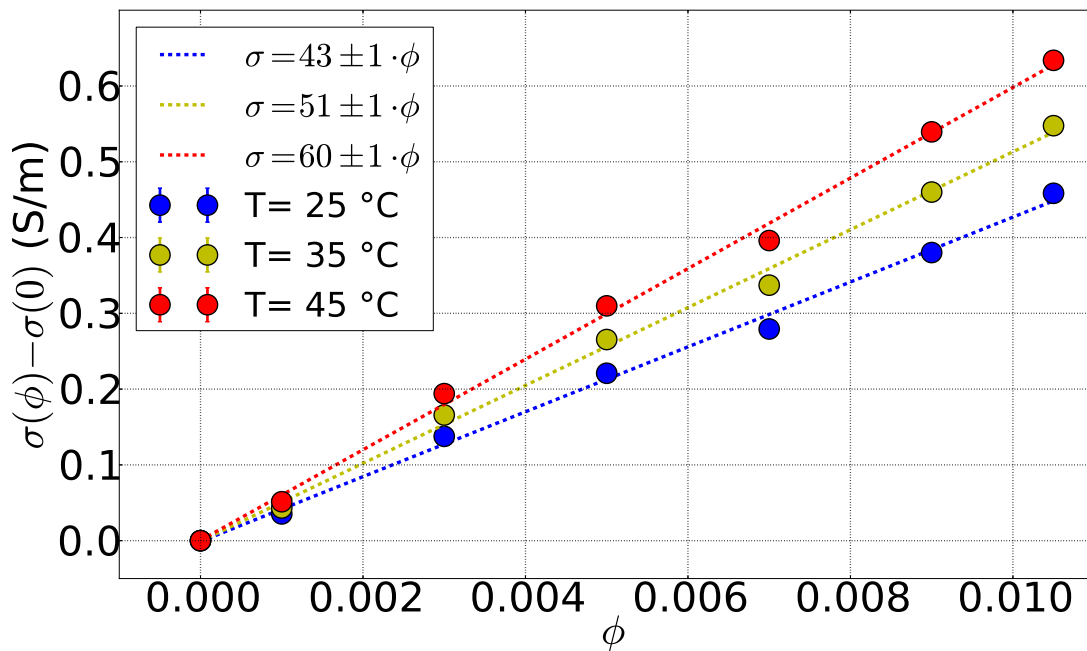
Charge effective dynamique

Charge structurale Les travaux de Guibert[114] ont démontré par analyse thermogravimétrique (ATG) que les nanoparticules sont entourées en moyenne de $13,2 \pm 1,9$ monomères d'acide acrylique ou d'acide maléique par nm^2 de surface. Au pH neutre, presque toutes les fonctions acide carboxylique sont sous forme d'ions carboxylate. Sachant qu'on a autant de monomères d'acide acrylique que de monomères d'acide maléique, le nombre moyen de charges par monomère est donc de 1,5 et la charge structurale des nanoparticules est ainsi de l'ordre de -20 charges élémentaires par nm^2 . Ce nombre de charge est un ordre de grandeur plus élevé que pour les nanoparticules acides ou citratées. Il convient cependant de noter que pour les FFs PAAMA, ces charges ne sont pas directement à la surface des nanoparticules mais réparties dans une coquille de quelques nanomètres les entourant. La charge structurale du FF-SSC est ainsi d'environ $-3300e$, tandis qu'elle est de $-8900e$ pour FF-Y1SC. Ces nanoparticules sont donc très fortement chargées, cependant la grande majorité de cette charge structurale est annulée par la condensation de contre-ions ammonium sur les particules.

15. Cette coquille ne modifie cependant pas le diamètre magnétique des particules qui sera mesuré au paragraphe suivant.



(a)



(b)

FIGURE 6.18 – Accroissement de la conductivité électrique lié à l’ajout de nanoparticules et de leurs contre-ions ammonium en fonction de la fraction volumique ϕ à 25, 35 et 45 °C. Les barres d’erreur, trop petites pour être visibles, correspondent à deux fois l’écart à la moyenne (intervalle de confiance de 95 %). (a) : FF-SSC avec 3 mM de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 / \text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ et (b) : FF-Y1SC avec 3 mM de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 / \text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$.

Charge effective dynamique La charge effective dynamique des nanoparticules peut être calculée selon la méthode présentée à l'annexe A.5 à partir des mesures de conductivité électrique. Ces mesures ont été réalisées pour des températures moyennes de 25, 35 et 45 °C selon le procédé décrit au chapitre 4. Les solutions utilisées sont les ferrofluides additionnés de 3 mM du couple redox $K_4Fe(CN)_6 / K_3Fe(CN)_6$. Les courbes de conductivité en fonction de la fraction volumique sont bien linéaires à ces concentrations (figure 6.18). La charge effective dynamique est alors déterminée d'après l'équation A.50 déjà introduite, sachant que le coefficient de diffusion des ions ammonium vaut $D_{NH_4^+} = 1,96 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ [294] à 25 °C. Les nanoparticules étant chargées négativement, la résolution de ces équations pour FF-SSC ($a_\sigma = 63$ à 25 °C) et FF-Y1SC ($a_\sigma = 43$ à 25 °C) donne respectivement $\xi^0 = -280$ et $\xi^0 = -640$. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles mesurées pour le FF-TBuA dans la section 6.2. Elles sont un ordre de grandeur inférieur aux charges structurales confirmant que la majorité de celles-ci est compensée par la condensation de contre-ions sur les particules. Rapportées à la surface des particules, les charges effectives sont de -1,7 et -1,5 charge élémentaire par nm^2 pour FF-SSC et FF-Y1SC, respectivement. La charge effective dynamique semble donc être, en première approximation, proportionnelle à la surface des particules ou encore à leur diamètre au carré. Si cette propriété est attendue pour la charge structurale, elle est remarquable pour la charge effective dynamique étant donnée la multiplicité de phénomènes en jeu.

TABLEAU 6.7 – Caractéristiques physiques de FF-SSC et de FF-Y1SC. S est la surface d'une nanoparticule.

Ferrofluide	d_0 (nm)	ϕ_{max} (%)	D ($\cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$)	z_{struc}	ξ^0	ξ^0/S (nm^{-2})
FF-SSC	7,2	0,54	1,80	-3300	-280	-1,7
FF-Y1SC	11,9	1,13	1,18	-8900	-640	-1,5

6.4.2 Coefficients Seebeck

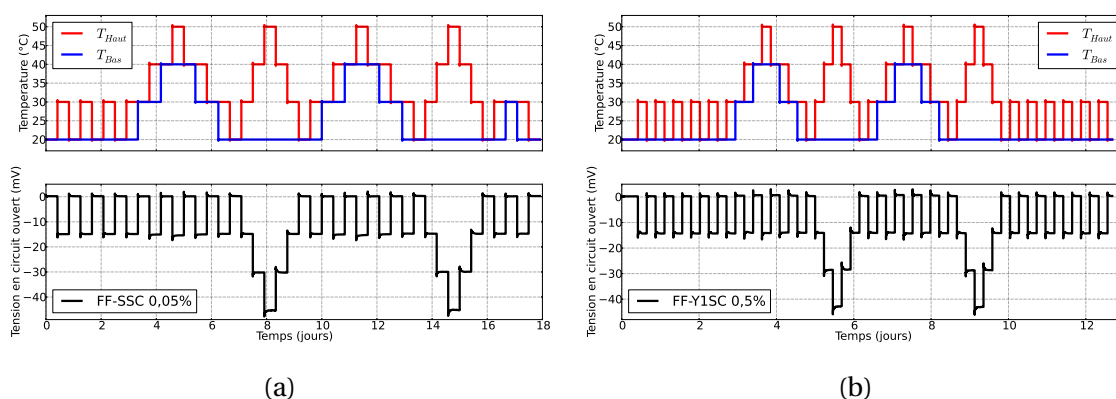


FIGURE 6.19 – Mesures de la différence de potentiel entre l'électrode chaude et l'électrode froide en fonction de la température des deux électrodes. Les solutions contiennent 3 mM du couple $Fe(CN)_6^{3-} / Fe(CN)_6^{4-}$, introduits sous forme de $K_3Fe(CN)_6 / K_4Fe(CN)_6$. (a) FF-SSC de fraction volumique $\phi = 0,05$ %. (b) : FF-Y1SC de fraction volumique $\phi = 0,5$ %.

Les coefficients Seebeck initiaux et stationnaires ont été mesurés en fonction de ϕ pour les deux ferrofluides en présence de 3 mM du couple redox $Fe(CN)_6^{3-} / Fe(CN)_6^{4-}$ introduits sous forme de sels de potassium. Ces mesures sont réalisées pour une différence

de température entre l'électrode chaude et l'électrode froide, toutes deux en platine polycristallin, de $\Delta T = 10$ K et des températures moyennes de 25, 35 et 45 °C. Les mesures sont stables et très reproductibles pendant plusieurs semaines, tant pour FF-SSC (figure 6.19a) que pour FF-Y1SC (figure 6.19b). De même que pour FF-TBuA, un état stationnaire est observé après quelques heures, typiquement 3 à 6 heures en présence de nanoparticules et environ 1 h en leur absence.

6.4.2.1 Comparaison des mesures avec les ferrofluides citratés et la théorie à $\phi = 0$

En l'absence de nanoparticules, le coefficient Seebeck est d'environ 1,7 mV/K (tableau 6.8). Ce coefficient Seebeck est plus élevé que celui déterminé pour les solutions citratées dans la section 6.2 : 1,5 mV/K. L'origine de ce coefficient Seebeck plus élevé ici réside dans la différence de force ionique entre les deux solutions. Du fait de la présence de 90 mM de T_{Bu}A₃Cit, les solutions citratées ont une force ionique $I = 0,14$ M. A l'inverse, la solution considérée ici ne contient que 3 mM de K₃Fe(CN)₆/ K₄Fe(CN)₆ et sa force ionique est donc $I = 0,05$ M. Il est bien connu que le coefficient Seebeck du couple ferri/ferrocyanure dépend fortement de la force ionique, les deux espèces étant fortement chargées. Kang et co-auteurs[157] ont ainsi montré qu'à force ionique nulle, le coefficient Seebeck initial de ce couple tend vers 1,75 mV/K, très proche des valeurs mesurées ici, et diminue au fur et à mesure que la force ionique augmente jusqu'à atteindre la valeur de 1,43 mV/K pour $I > 0,1$ M. Cette valeur est proche des valeurs mesurées pour les ferrofluides citratés. Nos résultats sont donc en accord avec la littérature.

TABLEAU 6.8 – Coefficients Seebeck initiaux et stationnaires ainsi que leur différence pour les FFs PAAMA à $\phi = 0$. Les erreurs correspondent à un écart à la moyenne.

Température (°C)	Se^{ini} (mV/K)	Se^{st} (mV/K)	$Se^{ini} - Se^{st}$ (mV/K)
25	1,67 ± 0,008	1,49 ± 0,006	0,18 ± 0,01
35	1,72 ± 0,011	1,56 ± 0,006	0,16 ± 0,013
45	1,78 ± 0,008	1,62 ± 0,006	0,16 ± 0,01

Il est également intéressant de comparer la différence mesurée entre les coefficients Seebeck initiaux et stationnaires. En effet, en l'absence de nanoparticules, l'équilibre de Soret est atteint après un temps caractéristique inférieur ou égal au temps de diffusion de l'espèce ionique la plus lente à travers la cellule. Dans notre cas, l'espèce la plus lente est l'ion Fe(CN)₆⁴⁻. Son coefficient de diffusion à 25 °C est égal à $0,735 \cdot 10^{-11}$ m²/s[294] et le temps caractéristique de diffusion correspondant est 1,4 heure¹⁶. Lorsque Se^{st} est mesuré, 2,5 heures après l'établissement du gradient de température, la solution est donc bien à l'équilibre de Soret et on peut écrire, en l'absence de nanoparticules, que $Se^{st} = Se^{Eq}$. A cet équilibre, la différence entre les deux coefficients Seebeck s'exprime simplement dans le cadre de la théorie développée au chapitre 3 et vaut (voir équation 3.199) :

$$Se^{ini} - Se^{Eq} = \frac{1}{e} \left(\frac{t_{Fe(CN)_6^{4-}} \hat{S}_{Fe(CN)_6^{4-}}^0}{z_{Fe(CN)_6^{4-}}} + \frac{t_{Fe(CN)_6^{3-}} \hat{S}_{Fe(CN)_6^{3-}}^0}{z_{Fe(CN)_6^{3-}}} + \frac{t_{K^+} \hat{S}_{K^+}^0}{z_{K^+}} - \hat{S}_{Fe(CN)_6^{3-}}^0 + \hat{S}_{Fe(CN)_6^{4-}}^0 \right) \quad (6.18)$$

Les entropies de transfert d'Eastman de tous les ions présents en solution sont connues (voir tableau 2.1), ainsi que leur charge et leur coefficient de diffusion[294]. Ces données

16. Il s'agit du temps de diffusion maximal, obtenu en considérant que les ions ferrocyanure diffusent d'une extrémité à l'autre de la cellule. En réalité la diffusion a lieu sur des distances plus faible et l'équilibre de Soret est atteint plus tôt.

sont synthétisées dans le tableau 6.9. La différence théorique entre les coefficients Seebeck à l'état initial et à l'équilibre de Soret est alors :

$$Se^{ini} - Se^{Eq} = 0,15 \text{ mV/K} \quad (6.19)$$

Ce résultat est en bon accord avec la valeur mesurée expérimentalement aux trois températures (voir tableau 6.8) de :

$$\left(Se^{ini} - Se^{Eq} \right)_{exp} = 0,167 \pm 0,012 \text{ mV/K} \quad (6.20)$$

Ce résultat confirme que le coefficient Seebeck initial mesuré ici est bien la somme des deux termes : thermogalvanique et thermodiffusion.

TABLEAU 6.9 – Caractéristiques physiques des différents ions présents dans la solution de ferrofluide PAAMA en l'absence de nanoparticules ($\phi = 0$).

Ion	z	σ à 25 °C (S/m)	t	\hat{S}^0 (meV/K)	$t \cdot \hat{S}^0 / z$ (meV/K)
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	-3	0,09	0,24	0,61	-0,049
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	-4	0,13	0,35	0,85	-0,074
K^+	1	0,15	0,41	0,09	0,037

6.4.2.2 Coefficient Seebeck initial

Les coefficients Seebeck initiaux normalisés des deux ferrofluides sont présentés sur la figure 6.20. L'utilisation de coefficients Seebeck normalisés permet de s'affranchir de la variation en température du coefficient Seebeck initial. Les coefficients Seebeck normalisés sont en très bon accord pour les trois températures étudiées. Pour les deux ferrofluides, l'ajout de nanoparticules magnétiques résulte en une diminution du coefficient Seebeck, d'environ 4 %¹⁷ pour $\phi_{SSC} = 0,5\%$ et $\phi_{YISC} = 1,05\%$. Le coefficient Seebeck initial s'exprime comme (voir équation 3.185) :

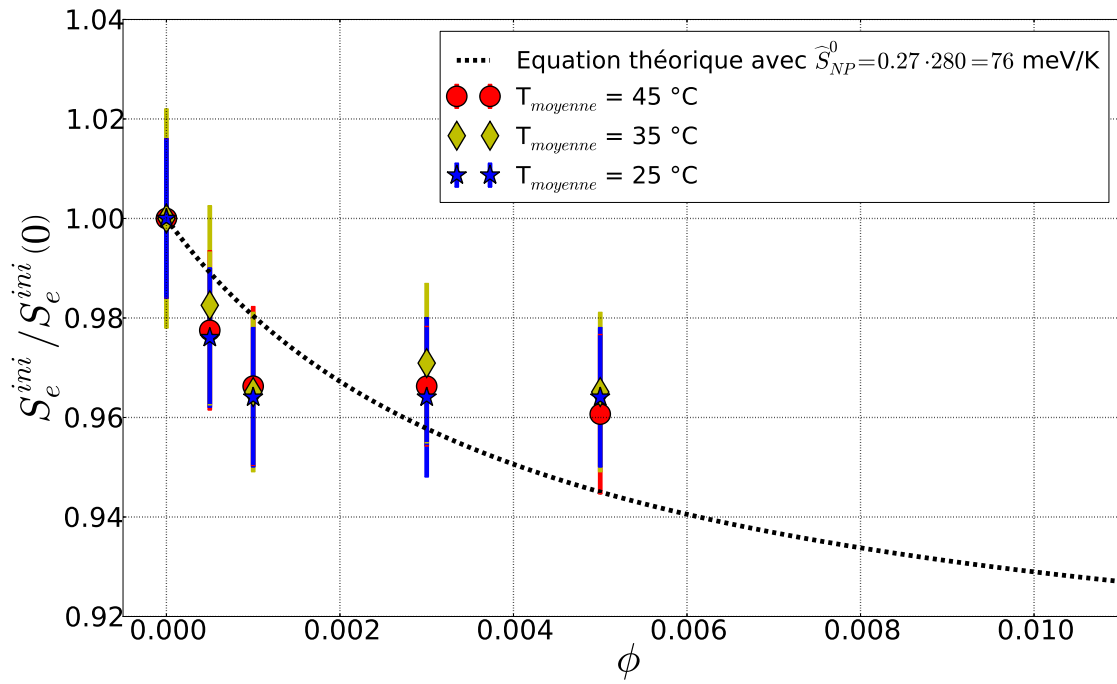
$$Se^{ini}(\phi) = \frac{1}{e} \left(-\Delta s_{rc} + \sum_i \frac{t_i(\phi) \hat{S}_i(\phi)}{\xi_i(\phi)} \right) \quad (6.21)$$

Variation du terme thermogalvanique A l'instar de ce que nous avons calculé à la section 6.2.2.1, l'influence de la variation du coefficient d'activité des espèces du couple redox entre les deux électrodes liée à l'ajout des nanoparticules sur l'entropie de réaction du couple redox a été calculée à l'aide des données tabulées de coefficients d'activités[293]. Cet effet est déterminé comme étant inférieur au $\mu\text{V/K}$ pour les deux ferrofluides et sera donc négligé devant la variation de Se^{ini} mesurée. Nous considérerons donc par la suite l'entropie de réaction du couple redox comme indépendante de ϕ à l'état initial.

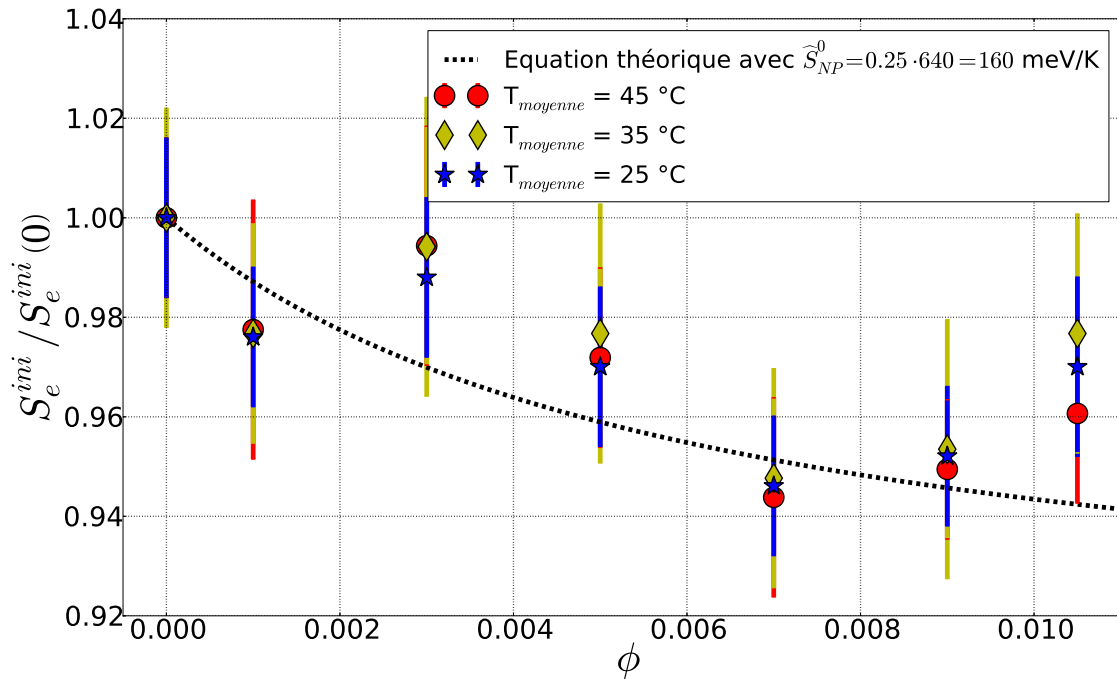
Variation du terme thermodiffusif La dépendance de Se^{ini} avec la concentration en nanoparticules trouve donc son origine dans le terme thermodiffusif de l'équation 6.21. En l'absence de nanoparticules, on peut exprimer $Se^{ini}(0)$ comme :

$$Se^{ini}(0) = \frac{1}{e} \left(-\Delta s_{rc} + \sum_{i \neq \text{NP}} \frac{t_i(0) \hat{S}_i^0}{z_i} \right) \quad (6.22)$$

17. Cela correspond à une diminution de 70 $\mu\text{V/K}$ pour 25 °C.



(a)



(b)

FIGURE 6.20 – Coefficient Seebeck initial normalisé en fonction de la fraction volumique en nanoparticules ϕ pour trois températures moyennes : 25, 35 et 45 °C. Les solutions contiennent 3 mM de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 / \text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. Les courbes pointillées correspondent au tracé de l'équation théorique 6.23 en utilisant les données d'entropie de transfert d'Eastman des équations 6.30 et 6.31. $S_e^{ini}(0)$ est le coefficient Seebeck en l'absence de nanoparticules reporté dans le tableau 6.8. Les barres d'erreur correspondent à deux fois l'écart à la moyenne (intervalle de confiance de 95 %). (a) : FF-SSC et (b) : FF-Y1SC.

On peut alors réécrire l'équation 6.21 comme :

$$Se^{ini}(\phi) = Se^{ini}(0) + \frac{1}{e} \left[\sum_{i \neq NP} \frac{\widehat{S}_i^0}{z_i} (t_i(\phi) - t_i(0)) + \frac{t_{NP}(\phi) \widehat{S}_{NP}(\phi)}{\xi_{NP}(\phi)} \right] \quad (6.23)$$

ou encore,

$$Se^{ini}(\phi) - \frac{1}{e} \cdot \sum_{i \neq NP} \frac{\widehat{S}_i^0}{z_i} (t_i(\phi) - t_i(0)) = Se^{ini}(0) + \frac{t_{NP}(\phi) \widehat{S}_{NP}(\phi)}{e \cdot \xi_{NP}(\phi)} \quad (6.24)$$

Dans le cadre de notre modèle, $\widehat{S}_{NP}(\phi)$ et $\xi_{NP}(\phi)$ sont respectivement données par les équations 3.139 et 3.140. Pour $H = 0$, les termes S_1 , S_2 , α_λ et β_λ sont nuls et ces équations se simplifient en :

$$\widehat{S}_{NP}(\phi) = \chi_{CS}(\phi) \cdot \widehat{S}_{NP}^0 \quad (6.25)$$

$$\xi_{NP}(\phi) = \chi_{CS}(\phi) \cdot \xi_{NP}^0 \quad (6.26)$$

Les dépendances en compressibilité osmotique de l'entropie de transfert d'Eastman et de la charge effective dynamique se simplifient donc dans l'équation 6.24 et on retrouve la même expression que pour FF-TBuA dans la section 6.2 :

$$Se^{ini}(\phi) - \frac{1}{e} \cdot \sum_{i \neq NP} \frac{\widehat{S}_i^0}{z_i} (t_i(\phi) - t_i(0)) = Se^{ini}(0) + \frac{t_{NP}(\phi) \widehat{S}_{NP}^0}{e \cdot \xi_{NP}^0} \quad (6.27)$$

Le tracé de la fonction $Se^{ini}(\phi) - \frac{1}{e} \cdot \sum_{i \neq NP} \frac{\widehat{S}_i^0}{z_i} (t_i(\phi) - t_i(0))$ en fonction du coefficient de Hittorf des nanoparticules t_{NP} est donc théoriquement une droite affine de pente égale au rapport de l'entropie de transfert d'Eastman à dilution infinie et de la charge effective dynamique à dilution infinie, au facteur $1/e$ près.

Le tracé des coefficients de Hittorf démontre que, à la fois pour FF-SSC (figure 6.21a) et pour FF-YSC (figure 6.21c), les nanoparticules sont rapidement (dès 0,2 % pour FF-SSC et 0,3 % pour FF-Y1SC) l'espèce contribuant le plus à la conductivité du fait de leur charge effective dynamique très importante. La part de la conductivité portée par les contre-ions ammonium, bien que plus faible que celle des nanoparticules, est cependant non négligeable aux concentrations les plus élevées par rapport à celles des autres ions en solution : $Fe(CN)_6^{3-}$, $Fe(CN)_6^{4-}$ et K^+ .

Afin de déterminer l'entropie de transfert d'Eastman des nanoparticules, la fonction $Se^{ini}(\phi) - \frac{1}{e} \cdot \sum_{i \neq NP} \frac{\widehat{S}_i^0}{z_i} (t_i(\phi) - t_i(0))$ a été tracée en fonction du coefficient de Hittorf des nanoparticules (figures 6.21b et 6.21d). Ces courbes expérimentales mettent en évidence une relation affine entre ces deux variables, confirmant la validité de la théorie pour la gamme de concentration étudiée. Deux régressions linéaires utilisant la méthode des moindres carrés ont été effectuées à partir des points expérimentaux afin de déterminer la pente de chacune des courbes. Les résultats sont les suivants :

$$\frac{\widehat{S}_{SSC}^0}{\xi_{SSC}^0} = -0,27 \pm 0,06 \text{ meV/K} \quad (6.28)$$

$$\frac{\widehat{S}_{Y1SC}^0}{\xi_{Y1SC}^0} = -0,25 \pm 0,05 \text{ meV/K} \quad (6.29)$$

Les rapports des entropies de transfert d'Eastman et des charges effectives dynamiques à dilution infinie sont ainsi égaux pour les deux ferrofluides de tailles considérablement

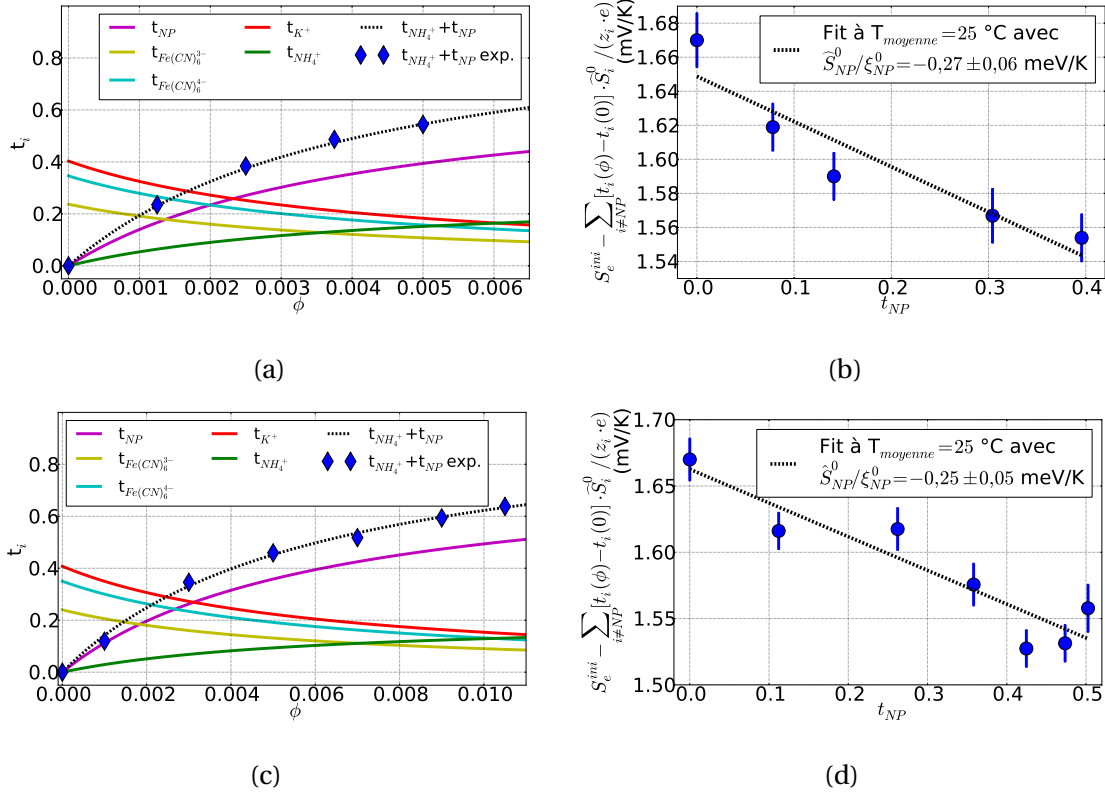


FIGURE 6.21 – Coefficients de Hittorf en fonction de la fraction volumique en nanoparticules ((a) et (c)) et régressions linéaires affines du rapport $\hat{S}_{NP}^0 / \xi_{NP}^0$ à 25 °C pour les deux ferrofluides ((b) et (d)). Les losanges bleus correspondent aux mesures expérimentales du coefficient de Hittorf des nanoparticules et de leurs contre-ions déduites des courbes 6.18a et 6.18b. Sur les courbes (a) et (c), les courbes pleines violettes, rouges, jaunes, vertes et bleues correspondent respectivement aux coefficients de Hittorf des nanoparticules, des ions potassium, des ions $Fe(CN)_6^{3-}$, des ions ammonium et des ions $Fe(CN)_6^{4-}$. Les régressions linéaires ont été réalisées à l'aide d'une méthode des moindres carrés. Les barres d'erreur correspondent à deux fois l'écart à la moyenne (intervalle de confiance de 95 %). (a) et (b) : FF-SSC. (c) et (d) : FF-Y1SC.

différentes. Nous avons vu précédemment (*c.f.* tableau 6.7), que la charge effective dynamique est proportionnelle à la surface des nanoparticules. Ce résultat démontre donc que, pour ces particules de taille nanométriques, \hat{S}_{NP}^0 est également proportionnelle à la surface et non au volume des nanoparticules. Ce résultat, bien qu'attendu, est, à notre connaissance la première preuve expérimentale de cette relation pour des nanoparticules magnétiques. En effet, l'entropie de transfert d'Eastman trouvant son origine dans les interactions entre les particules et la solution, elle doit être proportionnelle à la surface d'interaction entre une particule et le liquide l'entourant. Connaissant ξ_{NP}^0 , il est désormais possible de calculer les valeurs de l'entropie de transfert d'Eastman à dilution infinie¹⁸ :

$$\hat{S}_{\text{SSC}}^0 = 76 \pm 17 \text{ meV/K} \quad (6.30)$$

et

$$\hat{S}_{\text{YISC}}^0 = 160 \pm 32 \text{ meV/K} \quad (6.31)$$

Ces entropies de transfert d'Eastman sont de signe positif, indiquant que les interactions NPs-solvant sont kosmotropes et stabilisent donc la solution. Toutes les entropies de transfert d'Eastman mesurées pour des ferrofluides dans le cadre de ce travail ou dans la littérature[137, 93] ont été trouvées positive, suggérant que des interactions kosmotropes avec le solvant puissent être une condition nécessaire à la stabilité d'un ferrofluide. En effet, en présence d'interactions chaotropes (correspondant à $\hat{S} < 0$), la solution aura tendance à minimiser la surface d'interaction entre les particules et le solvant et on risquera d'observer une aggrégation des particules suivie de leur précipitation. De plus, les valeurs de ces entropies mesurées sont très importantes comme espéré du fait de la taille des nanoparticules. A titre de comparaison, en milieu aqueux les entropies de transfert d'Eastman des ions classiques sont de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de $\mu\text{eV/K}$ (voir tableau 2.1). Les nanoparticules possèdent donc des entropies de transfert d'Eastman de deux à trois ordres de grandeur plus importantes que les ions classiques. Ces valeurs sont comparables à celle mesurée précédemment par Huang et co-auteurs dans un ferrofluide à base de DMSO : 82 meV/K pour des particules de 6,7 nm de diamètre[137]. Elles sont un peu plus importantes que les entropies de transfert d'Eastman mesurées pour des nanoparticules citratés aqueuses : 14 meV/K pour des particules de 7,6 nm de diamètre (section 6.2) ou encore de 5 à 7 meV/K obtenus à partir de mesures d'effet Soret pour les mêmes particules avec différents contre-ions[93]. Enfin, l'équation 6.23 a été tracée sur les figures 6.20a et 6.20b représentant le coefficient Seebeck initial avec les \hat{S}_{NP}^0 obtenus précédemment. Ces courbes sont en bon accord avec les mesures expérimentales aux trois températures.

6.4.2.3 Coefficient Seebeck stationnaire

Le coefficient Seebeck à l'état stationnaire apparent a été mesuré en fonction de la concentration pour les deux ferrofluides. Les mesures de tension en fonction du temps présentent un régime transitoire d'environ 4 heures avant de se stabiliser. Les mesures sont ainsi effectuées 5 à 7 heures après l'application du gradient de température et les résultats sont présentés sur les figures 6.22a et 6.22b.

Comme pour FF-TBuA à la section 6.2, il est possible de calculer l'ordre de grandeur du temps de diffusion des nanoparticules à partir des coefficients de diffusion expérimentaux.

18. On considérera l'incertitude sur le rapport $\frac{\hat{S}_{\text{NP}}^0}{\xi_{\text{NP}}^0}$, d'environ 20 %, comme la source principale d'incertitudes. Les mesures de conductivité et de DLS à l'origine de la charge effective étant d'une meilleure précision.

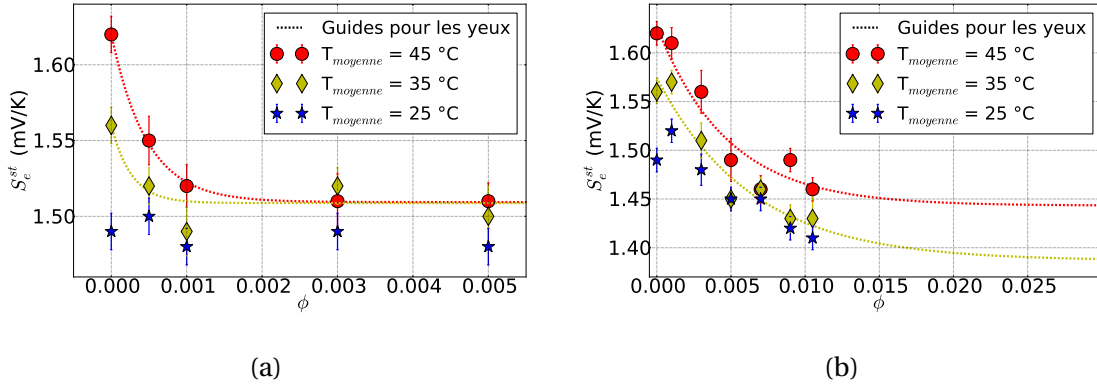


FIGURE 6.22 – Coefficient Seebeck stationnaire en fonction de la fraction volumique ϕ aux températures moyenne de 25, 35 et 45 °C. La différence de température est constante et vaut 10 K pour les trois températures moyennes. Les barres d’erreur correspondent à deux écarts à la moyenne (intervalle de confiance de 95 %). (a) : FF-SSC et (b) : FF-Y1SC.

taux (voir tableau 6.7) :

$$\tau = \frac{l^2}{\pi^2 \cdot D} \approx \begin{cases} 56 \text{ h pour SSC} \\ 86 \text{ h pour Y1SC} \end{cases} \quad (6.32)$$

Ces temps sont beaucoup plus importants que les temps expérimentaux effectivement observés pour atteindre l’état stationnaire apparent, de l’ordre de l’heure. A l’instar de ce qui a été démontré pour FF-TBuA, nous ferons donc l’hypothèse que cet état stationnaire apparent est lié à des phénomènes d’adsorption des nanoparticules, contrôlés par le potentiel et/ou la température, au niveau des électrodes de platine. L’interprétation de ces courbes n’est pas triviale et un comportement différent est observé à 25 °C pour les petites et grosses particules. Ainsi le coefficient Seebeck stationnaire est constant à 25 °C pour les petites particules alors qu’il décroît linéairement de près de 10 % pour les grosses particules. A plus hautes températures, 35 et 45 °C, les deux ferrofluides présentent des allures similaires : une décroissance exponentielle du coefficient Seebeck avec ϕ . La fraction volumique caractéristique de cette décroissance est d’environ 0,05 %, soit une concentration en particules de 4,3 μM , pour FF-SSC et 0,5 %, soit une concentration de 9,4 μM , pour FF-Y1SC. Ce comportement, s’il est vraisemblablement lié à des phénomènes d’adsorption tels que ceux mesurés à la section 6.3, est encore assez mystérieux. Afin d’identifier plus précisément les phénomènes et interactions en jeu, des simulations de Monte-Carlo dépendantes du potentiel de l’interface métal/liquide en présence de nanoparticules sont prévues. Il est également envisagé de procéder à des expériences de réflectométrie de rayons X au synchrotron Soleil pour observer plus finement cette interface en présence d’un gradient de température.

6.4.3 Puissances

La puissance électrique produite par la cellule a été mesurée à différentes concentrations en ferrofluide pour une température moyenne de 35 °C et une différence de température $\Delta T = 30$ K dans la configuration chaud sur froid. Les fractions volumiques étudiées sont de 0 et 0,5 % pour FF-SSC et de 0, 0,3, 0,5, 0,7, 0,9 et 1,05 % pour FF-Y1SC.

6.4.3.1 Résistance interne

Les courbes densité de courant-tension ont été tracées pour chacune de ces concentrations (figure 6.23a). Ces courbes sont linéaires à toutes les concentrations mesurées et les régressions linéaires réalisées par la méthode des moindres carrés présentent des coefficients de détermination r^2 très élevés, compris entre 0,994 et 1.

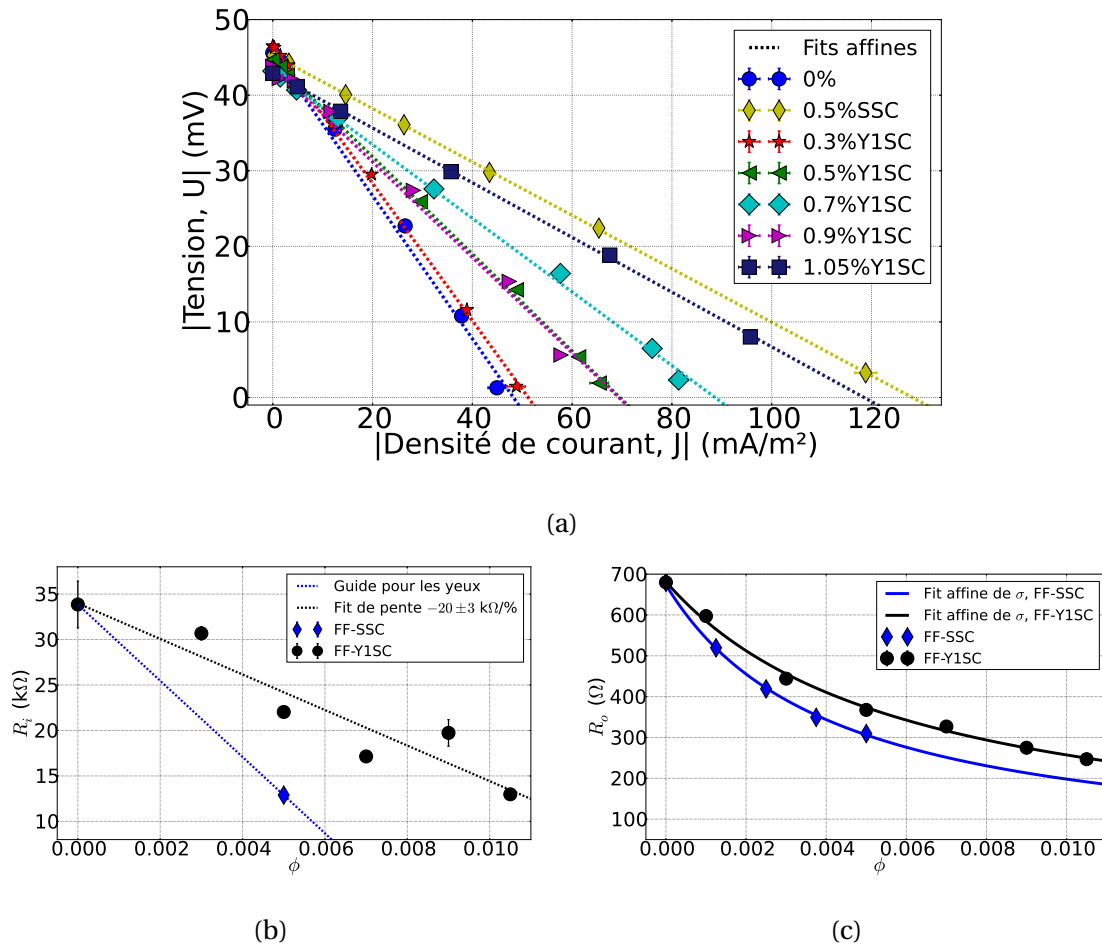


FIGURE 6.23 – (a) : courbes densité de courant-tension pour les ferrofluides FF-SSC et FF-Y1SC. La température moyenne lors des mesures est de 35 °C pour une différence de température de 30 K. Les droites pointillées correspondent à des régressions linéaires affines de points expérimentaux en utilisant la méthode des moindres carrés. (b) : résistance interne de la cellule en fonction de la fraction volumique en nanoparticules magnétiques ϕ pour FF-SSC et FF-Y1SC. La courbe pointillée bleue est un guide pour les yeux pour le FF-SSC, le faible nombre de points (2) ne permettant pas de procéder à une régression linéaire. La droite pointillée noire correspond à une régression linéaire affine sur les points expérimentaux du FF-Y1SC. (c) : résistance ohmique de la solution en fonction de ϕ pour FF-SSC et FF-Y1SC à la température de 35 °C. Les courbes pleines sont calculées à partir des régressions linéaires affines de la conductivité électrique réalisées sur les figures 6.18a et 6.18b. Les barres d'erreur correspondent à deux fois l'écart à la moyenne (intervalle de confiance de 95 %).

Les résistances internes expérimentales des cellules peuvent être déduites des pentes a de ces courbes selon l'équation :

$$R_i = \frac{a}{S} \quad (6.33)$$

avec S la surface de chacune des électrodes. On observe une diminution importante de

cette résistance avec la fraction volumique en nanoparticules (figure 6.23b). Ainsi, l'ajout de $\phi = 0,5$ % de FF-SSC ou de $\phi = 1,05$ % de FF-Y1SC permettent de diminuer la résistance interne de la cellule d'un facteur 2,6. Si le manque de points expérimentaux ne permet pas de déterminer l'allure de cette diminution pour FF-SSC, cette diminution est linéaire pour FF-Y1SC avec une pente égale à :

$$\frac{dR_i}{d\phi} = -20 \pm 3 \text{ k}\Omega/\% \quad (6.34)$$

Comme nous l'avons vu au chapitre 2, la résistance interne d'une cellule thermogalvanique est la somme de la résistance ohmique, de la résistance de transport de matière et de la résistance de transfert de charge. Cette dernière, inférieure à l'ohm, sera considérée comme négligeable ici devant la résistance interne de la solution, de l'ordre du $\text{k}\Omega$.

Résistance ohmique Les résistances ohmiques R_o des solutions ont été mesurées par conductivité selon le dispositif expérimental présenté au chapitre 4. Les résultats obtenus à la température moyenne de la cellule, 35 °C, sont présentés sur la figure 6.23c. En l'absence de nanoparticules, la résistance ohmique est d'environ 700Ω et diminue jusqu'à respectivement 300 et 250Ω aux concentrations maximales étudiées du FF-SSC et FF-Y1SC. Bien que l'ajout de nanoparticules diminue la résistance ohmique de la solution, cette diminution n'est que d'environ 400Ω et ne peut pas expliquer la diminution très importante de R_i observée. En effet, ces résistances R_o sont d'environ deux ordres de grandeur inférieures aux résistances internes mesurées et la résistance de la cellule est donc, comme attendu du fait de la faible concentration en couple redox (3 mM), dominée par la résistance de transport de matière.

Résistance de transport de matière Les résistances de transport de matière, $R_{TM} = R_i - R_o$, dominant donc largement les résistances internes. Nous avons calculé la valeur théorique de cette résistance pour le couple $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ et la géométrie de notre cellule à la section 6.2.3.1 : $27 \text{ k}\Omega$. La valeur déterminée ici, en l'absence de nanoparticules, de $R_i(\phi = 0) = 34 \pm 1 \text{ k}\Omega$ est bien du même ordre de grandeur. On notera que cette valeur est légèrement supérieure à la valeur mesurée pour FF-TBuA à $\phi = 0$: $29 \pm 1 \text{ k}\Omega$, probablement à cause d'une température moyenne de cellule et donc d'un coefficient de diffusion des espèces du couple redox plus faible ici (35 °C) que pour le ferrofluide citraté (40 °C).

6.4.3.2 Puissance maximale

La diminution importante de la résistance interne se traduit en une augmentation conséquente de la puissance électrique mesurée malgré une légère diminution du coefficient Seebeck liée à l'ajout des nanoparticules (figure 6.24). La puissance maximale est ainsi multipliée par 2,5 par l'ajout de $0,5$ % de FF-SSC et par 2,2 par l'ajout de $1,05$ % de FF-Y1SC.

6.4.3.3 Effet des nanoparticules magnétiques en présence de 400 mM de couple redox

La diminution importante de résistance interne et l'accroissement de puissance en découlant observés en présence de 3 mM de couple redox laissent présager un fort potentiel pour accroître le rendement des cellules thermogalvaniques pour de futures applications. Afin de vérifier si cet effet est dépendant ou indépendant du rapport des concentrations de nanoparticules magnétiques et de couple redox, des mesures de puissance ont

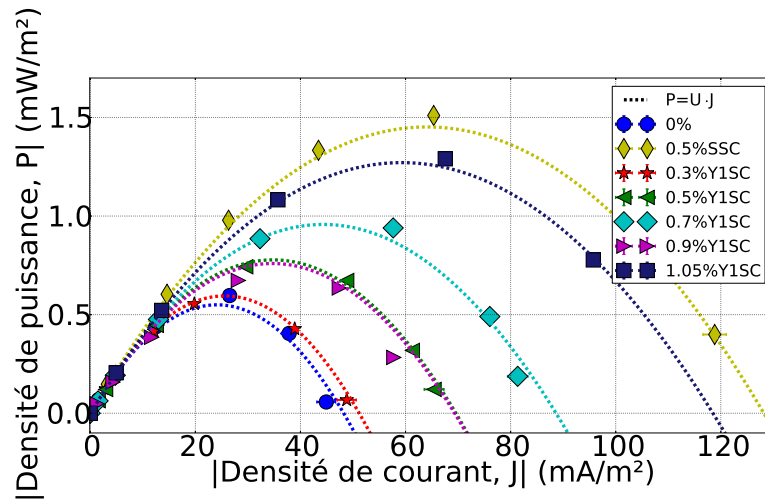


FIGURE 6.24 – Courbes densité de courant-densité de puissance pour les ferrofluides FF-SSC et FF-Y1SC. La différence de température appliquée est de 30 K pour une température moyenne de 35 °C. Les courbes pointillées sont calculées à partir des régressions linéaires affines réalisées sur la figure 6.23a. Les barres d'erreur correspondent à deux fois l'écart à la moyenne (intervalle de confiance de 95 %).

été réalisées pour une concentration en $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ beaucoup plus élevée : 400 mM¹⁹. Deux solutions ont ainsi été préparées : une solution témoin contenant uniquement 400 mM de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 / \text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ et une solution contenant 400 mM de couple redox à laquelle une fraction volumique de 0,5 % de nanoparticules identiques à celle de FF-SSC a été ajoutée. Les mesures de puissance ont été réalisées dans les configurations chaud sur froid et froid sur chaud pour une différence de température $\Delta T = 40$ K et une température moyenne égale à 40 °C.

Résistance ohmique La résistance ohmique de chacune des solutions a été mesurée par conductivité à la température de 40 °C. Comme attendu du fait de la grande concentration en ions $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ (0,4 M) et K^+ (2,8 M), l'influence des nanoparticules et de leurs contre-ions est négligeable et les conductivités ohmiques des deux solutions sont identiques et égales à :

$$R_o = 9,75 \pm 0,5 \Omega \quad (6.35)$$

Cette résistance est environ deux ordres de grandeur plus faible que les résistances mesurées pour les solutions FF-SSC et FF-Y1SC. On notera en particulier que le nombre de Hittorf des nanoparticules est négligeable dans ces solutions à la différence des mesures réalisées en présence de 3 mM de couple redox.

Configuration chaud sur froid

Résistances internes Les résistances internes sont déduites des courbes densité de courant-tension. La valeur mesurée pour la solution témoin dans la configuration chaud sur froid R_i^t est :

$$R_i^t = 438 \pm 6 \Omega \quad (6.36)$$

19. Il s'agit de la concentration de référence, proche de la saturation, pour la plupart des cellules thermogalvaniques présentant les plus fortes puissances actuellement[326].

Cette valeur est bien plus importante que la résistance ohmique et que la résistance de transfert de charge attendue. Elle confirme que la résistance de transport de matière domine à nouveau la résistance interne de la solution même à ces concentrations. La résistance déterminée en présence de $\phi = 0,5\%$ de nanoparticules SSC est quant à elle égale à :

$$R_i = 219 \pm 5 \Omega \quad (6.37)$$

Ces mesures montrent donc que la résistance de transport de matière de la cellule est à nouveau diminuée d'un facteur d'environ deux par l'ajout des nanoparticules magnétiques, même pour une concentration en couple redox de 400 mM. Cela met en évidence que l'accroissement de la diffusion du couple redox dans la cellule générée par l'ajout du ferrofluide n'est pas dépendant de la concentration relative en couple redox, ni du nombre de Hittorf des nanoparticules magnétiques.

Puissances L'influence de l'ajout des nanoparticules magnétiques sur le coefficient Seebeck est négligeable et la diminution de résistance interne génère donc un accroissement proportionnel de la puissance électrique maximale (figure 6.25a).

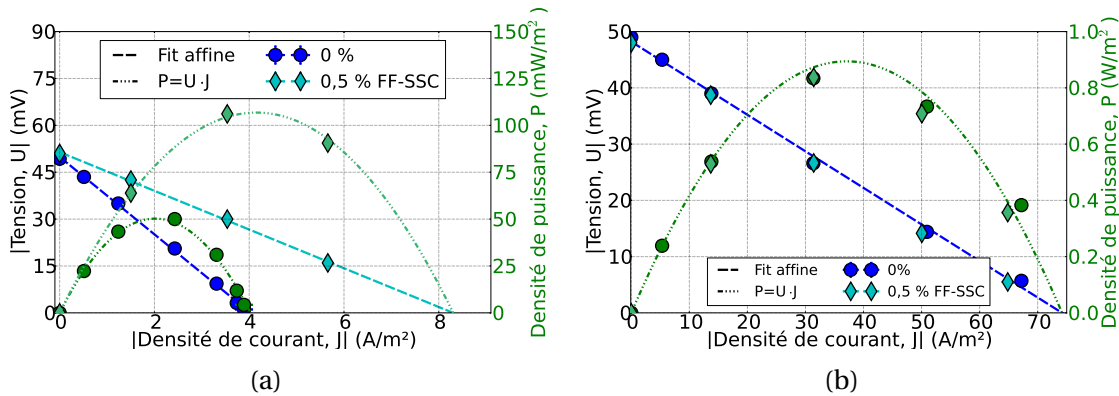


FIGURE 6.25 – Courbes densité de courant-tension et densité de courant-densité de puissance pour les solutions contenant 400 mM de $K_3Fe(CN)_6 / K_4Fe(CN)_6$. Les mesures sont réalisées avec une différence de température de 40 K et une température moyenne de 40 °C. (a) : configuration chaud sur froid. L'ajout de $\phi = 0,5\%$ de nanoparticules SSC permet de multiplier la puissance maximale par deux. (b) : configuration froid sur chaud. La convection accroît considérablement le courant électrique récupérable. Aucun effet mesurable de l'ajout des nanoparticules n'est observé.

Configuration froid sur chaud Les mesures de puissance dans la configuration froid sur chaud ne permettent de mettre en évidence aucun effet de l'ajout des nanoparticules. Dans cette configuration, la résistance interne de la cellule est :

$$R_i = 23 \pm 1 \Omega \quad (6.38)$$

Cette résistance est environ vingt fois plus faible que la résistance mesurée pour la configuration chaud sur froid en l'absence de nanoparticules (équation 6.36), confirmant l'effet bénéfique de la convection sur le transport de matière déjà mis en évidence dans le chapitre 5. La résistance de transport de matière est donc désormais du même ordre de grandeur que la résistance ohmique de la solution qui ne peut donc plus être négligée. Deux pistes sont envisagées pour expliquer l'absence d'effet mesurable de l'ajout des nanoparticules :

- La convection diminue la résistance de transport de matière de manière si conséquente que l'effet des nanoparticules devient négligeable.
- L'effet des nanoparticules est lié à une organisation de ces dernières au sein du volume du liquide qui est détruite par les mouvements convectifs dans la configuration froid sur chaud.

Nombre de Nusselt Le nombre de Rayleigh de notre cellule peut être calculé en utilisant l'équation 5.18 déjà introduite. Les valeurs physiques utilisées dans ce calcul sont celle de l'eau à la température moyenne de 40 °C.

$$Ra = 32 \cdot 10^4 \quad (6.39)$$

Ce nombre de Rayleigh est inférieur à 10^5 et nous sommes donc en présence d'une convection laminaire[149]. Le nombre de Nusselt est alors (voir équation 5.19) :

$$Nu \approx 6 \quad (6.40)$$

Le nombre de Nusselt ainsi calculé est légèrement inférieur à l'accroissement de puissance par rapport à la configuration chaud sur froid en présence de nanoparticules égal à environ 10. La convection permet donc d'améliorer non seulement la puissance maximale mais également le rendement de la cellule.

6.4.3.4 Discussion

La forte diminution de R_i observée lors de l'ajout des nanoparticules magnétiques en solution est donc majoritairement une diminution de la résistance de transport de matière. L'origine de cette diffusion accrue du couple redox entre les deux électrodes en présence de nanoparticules n'est pas tout à fait claire. Ces résultats peuvent être rapprochés de travaux récents démontrant que l'ajout d'objets de taille nanométrique comme des nanotubes de carbone peut augmenter le courant de cellules solaire Grätzel. Ainsi Chang et co-auteurs[58] ont démontré que l'ajout de 0,5 %m de nanotubes de carbone multifeuillets à une cellule solaire Grätzel à base d'iodure permettait d'accroître le courant de court circuit, et donc la puissance de la cellule, d'un facteur 3, selon un mécanisme inexpliqué. Vahlman et co-auteurs[291] ont observé le même type de phénomène dans une cellule Grätzel à base du couple redox I^- / I_3^- en milieu liquide ionique en présence de noir de carbone. Les auteurs se sont particulièrement intéressés aux mécanismes physiques pouvant expliquer cet effet d'accroissement du courant et ont conclu que ce phénomène ne pouvait pas être expliqué par des modèles classiques de diffusion en milieu liquide. Enfin, plus récemment, cet effet a été mis en évidence pour des cellules thermogalvaniques à base de liquides ioniques par Salazar et co-auteurs[253, 252]. Dans ces articles, les auteurs ont démontré que l'ajout de nanotubes de carbone multifeuillets jusqu'à des concentrations de 0,6 %m permettait d'accroître considérablement la conductivité électrique de la cellule mais entraînait une diminution importante du coefficient Seebeck. Les pistes d'explication proposées sont la formation de réseaux percolés de nanotubes, la polarisation interfaciale de ces derniers et la dissociation des paires d'ions induite par leur présence. Les réseaux partiellement percolés de nanotubes seraient également à l'origine de la diminution du coefficient Seebeck. Pour un couple redox à base de cobalt dans l'EMIMTFSI, cette dernière diminution est plus importante que l'augmentation de la conductivité et l'ajout de nanotubes de carbone diminue donc la puissance maximale récupérable. A l'inverse, pour un couple redox à base d'iode dans le PMIMI, l'accroissement de conductivité

est plus important que la diminution de coefficient Seebeck et la puissance maximale augmente d'environ 30 % pour l'ajout de 0,1 %m de nanotubes de carbone.

Dans notre système, nous sommes en milieu aqueux et les objets nanométriques ajoutés sont des nanoparticules de maghémite qui ne conduisent pas l'électricité. Bien qu'avec des solutions fondamentalement différentes des systèmes de la littérature (en milieux liquides ioniques avec des nanotubes de carbone) le même type d'effet semble avoir lieu pour FF-SSC et FF-Y1SC : accroissement conséquent de la conductivité électrique. Contrairement aux travaux de Salazar et co-auteurs, la diminution de coefficient Seebeck associée à l'ajout des nanoobjets est faible dans notre cas et l'augmentation de la puissance est donc importante.

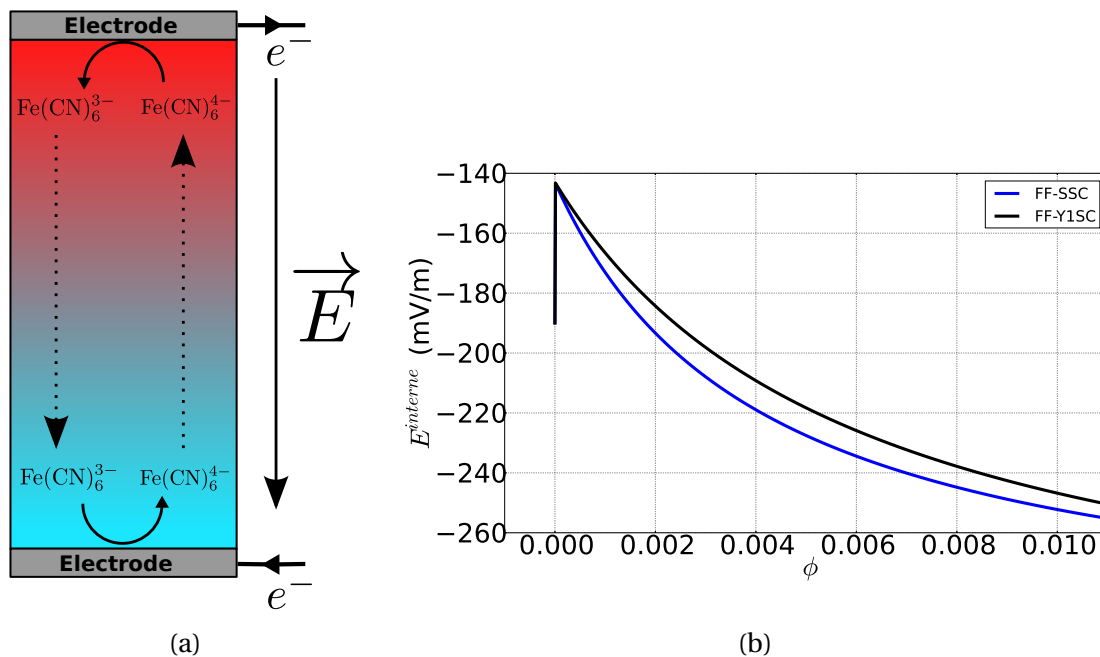


FIGURE 6.26 – (a) : schéma de fonctionnement de la cellule thermoélectrique lors d'une mesure de puissance. Le champ électrique \vec{E} est le champ électrique interne dans le volume du liquide. (b) : champ électrique interne en circuit ouvert lors des mesures de puissance pour les ferrofluides FF-SSC et FF-Y1SC en présence de 3 mM de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 / \text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. La discontinuité en $\phi = 0$ trouve son origine dans le temps de diffusion des nanoparticules : à $\phi = 0$, la mesure de puissance est réalisée à l'équilibre de Soret, tandis qu'à $\phi > 0$ elle est réalisée à l'état stationnaire apparent, proche de l'état initial au niveau du volume de la solution.

Une hypothèse qui peut être considérée serait la modification du coefficient Seebeck interne de la solution par l'ajout des nanoparticules. Les deux membres du couple redox utilisé, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ et $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ étant fortement chargés négativement et diffusant en sens opposé en présence de courant, on peut imaginer que la migration de l'une de ces espèces d'une électrode à l'autre puisse être fortement réduite en présence d'un champ électrique important. En effet, lors d'une mesure de puissance, un champ électrique dans la même direction que le gradient de température accélérera le transfert des ions $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ et ralentira celui des ions $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. À l'inverse, un champ électrique dans la direction opposée au gradient de température, tel que représenté sur la figure 6.26a, accélérera le transfert des ions $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ et ralentira celui des ions $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$. Les deux ions ayant des coefficients de diffusion du même ordre de grandeur, il existe donc un champ électrique interne optimal, de norme relativement faible, qui maximisera la diffusion du couple redox et donc minimisera la résistance de transport de matière. Sous l'hypothèse que le

champ électrique interne n'est pas trop modifié par le courant généré par la cellule, il est possible de calculer analytiquement le champ électrique interne dans la cellule à partir des équations 3.150 et 3.160 (figure 6.26b). La discontinuité observée à $\phi = 0$ trouve son origine dans le temps de diffusion des nanoparticules : en leur absence, les mesures de puissance effectuées après plusieurs heures ont lieu alors que la cellule a atteint l'équilibre de Soret. A l'inverse, en présence de nanoparticules, les mesures de puissance sont réalisées à l'état stationnaire apparent qui est assez proche de l'état initial dans le volume de la cellule. Les résultats observés sur la figure 6.26b ne semblent pas pouvoir expliquer la diminution de résistance de transport de matière observée. En effet, ces courbes ne sont pas monotones, contrairement à celles de la figure 6.23b. De plus, les diminutions de résistance sont égales pour $\phi_{SSC} = 0,5 \%$ et $\phi_{Y1SC} = 1,05 \%$, ce qui n'est pas observé pour le champ électrique interne. Enfin, cette diminution de résistance est observée même pour des valeurs très faibles de t_{NP} (mesures avec 400 mM de couple redox) et donc pour une contribution négligeable des nanoparticules au champ électrique interne. Si tant est que ces champs électriques internes calculés en circuit ouvert puissent être appliqués lorsque la cellule débite du courant, ces observations tendent donc à réfuter l'hypothèse liant la diminution de la résistance interne liée à l'ajout des nanoparticules à une variation de $\vec{E}_{interne}$.

Enfin, une hypothèse envisagée serait également la création de convection naturelle au sein du liquide dans la position chaud sur froid liée à l'ajout des nanoparticules. En effet, supposons que, suite à des phénomènes locaux (liés au potentiel ou à la température) ou à des phénomènes de thermodiffusion, la concentration en nanoparticules augmente légèrement à proximité de l'électrode du haut par rapport au reste de la cellule. La différence de densité entre les nanoparticules ($d = 4,88$) et l'eau ($d = 1$) est telle que la masse volumique de la couche de liquide peut devenir plus importante, malgré sa température plus élevée, que celle du liquide de température plus faible en dessous et ainsi entraîner des mouvements de convection naturelle. Pour vérifier la plausibilité de cette hypothèse, calculons l'ordre de grandeur de l'accroissement de concentration dans la couche la plus proche de l'électrode pour qu'elle devienne plus dense qu'une couche de 10 K plus froide située en dessous. En supposant pour plus de simplicité les propriétés du solvant peu affectées par la présence des nanoparticules à ces concentrations, la différence relative de masse volumique découlant d'une différence de température de 10 K est :

$$\frac{\Delta\rho_{H_2O}}{\rho_{H_2O}} = 10 \cdot \beta = -3.86 \cdot 10^{-3} \quad (6.41)$$

avec β le coefficient de dilatation isotherme. Afin de compenser exactement cette diminution de densité, il faut donc accroître la fraction volumique de nanoparticules de $\Delta\phi$ à proximité de l'électrode chaude. $\Delta\phi$ s'exprimant, en première approximation, comme :

$$\Delta\phi = \frac{1}{1 - \frac{\rho_{NP}}{\rho_{H_2O}} \cdot \left(\frac{(\rho_{NP} - \rho_{H_2O}) \cdot \rho_{H_2O}}{\Delta\rho_{H_2O}} + 1 \right)} \approx 0,02 \% \quad (6.42)$$

Cette valeur est tout à fait plausible dans notre système pour des concentrations moyennes en nanoparticules comprises entre 0,3 et 1,05 %. Afin de vérifier cette hypothèse et, si elle est confirmée, de comprendre les mécanismes à l'origine de cet afflux de nanoparticules près de l'électrode du haut, de nouvelles expériences sont à prévoir. On notera cependant qu'une telle hypothèse pourrait permettre d'expliquer également certains phénomènes observés lors des mesures de coefficient Seebeck à l'état stationnaire et ouvrirait la voie à

la construction de cellules thermogalvaniques pouvant fonctionner en convection naturelle indépendamment de la direction du gradient de température. En effet, l'ajout des nanoparticules ne semble pas modifier la convection naturelle lorsque la cellule est chauffée par le bas (figure 6.25b).

6.4.4 Résumé

Nous avons étudié expérimentalement les propriétés thermoélectriques de deux ferrofluides à base de PAAMA de diamètre des nanoparticules différent : 7,2 nm pour FF-SSC et 11,9 nm pour FF-Y1SC. Dans le cadre du modèle développé au chapitre 3, nous avons réussi à relier la mesure du coefficient Seebeck initial en fonction de la fraction volumique en nanoparticules au rapport \hat{S}^0/ξ^0 des nanoparticules. Ces mesures ont démontré que ce rapport est indépendant du diamètre des nanoparticules et que l'entropie de transfert d'Eastman \hat{S}^0 est donc proportionnelle, comme la charge effective, à la surface des nanoparticules et non à leur volume. Il s'agit, à notre connaissance de la première preuve expérimentale pour des ferrofluides de ce résultat espéré. En effet, l'entropie de transfert d'Eastman est caractéristique des interactions entre les particules et le solvant et doit donc croître avec la surface de contact entre ces deux milieux.

Les mesures de coefficient Seebeck stationnaire en fonction de la fraction volumique sont plus délicates à interpréter. A l'instar de ce qui a été observé par mesure de coefficient Seebeck et par microbalance à quartz, le temps caractéristique pour atteindre l'état stationnaire est trop faible pour que l'équilibre de Soret puisse être atteint. Nous sommes à nouveau vraisemblablement en présence de phénomènes d'adsorption réversibles contrôlés par la température et le potentiel au niveau des électrodes. Si des effets de saturation sont observés pour les deux ferrofluides, les fractions volumiques caractéristiques de ces saturations ne sont pas du même ordre de grandeur. De nouvelles recherches par simulations numériques utilisant la méthode de Monte-Carlo et par réflectométrie de rayon X au synchrotron Soleil ont été prévues pour les prochains mois afin de comprendre plus en détail ces phénomènes.

Enfin, la puissance de la cellule a été mesurée en fonction de la concentration en ferrofluide pour une concentration en couple redox de 3 mM, une différence de température de 30 K et une température moyenne de 35 °C; ainsi que pour une concentration en couple redox de 400 mM, une différence de température de 40 K et une température moyenne de 40 °C. Ces mesures, dont les principales caractéristiques sont résumées dans le tableau 6.10, font apparaître une très nette diminution de la résistance de transport de matière lors de l'ajout des nanoparticules. Cette diminution de la résistance interne associée à une décroissance faible du coefficient Seebeck accroît la puissance maximale, le facteur de mérite et le rendement d'environ 150 % pour un ajout de 0,5 % de FF-SSC. Cet accroissement de la puissance mesurée est également observé pour une solution contenant 400 mM de couple redox laissant présager un fort potentiel pour les applications. Si des phénomènes similaires ont été observés avec des nanotubes de carbone dans des liquides ioniques, ceux-ci ne sont pas encore expliqués dans la littérature et des recherches approfondies seront nécessaires pour déterminer leur origine physique.

TABLEAU 6.10 – Synthèse des mesures de puissance pour FF-SSC et FF-Y1SC. c_r est la concentration en couple redox : $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. Le rendement présenté η_r est le rendement relatif au rendement de Carnot.

c_r (mM)	ϕ (%)	Configuration	T_{moy} (°C)	ΔT (K)	R_i (k Ω)	ZT_{exp} ($\cdot 10^{-6}$)	P_{max} (mW/m ²)	η_r (%)
3	0	chaud sur froid	35	30	34000	7	0,6	$2 \cdot 10^{-4}$
	0,3 FF-Y1SC				31000	8	0,6	$2 \cdot 10^{-4}$
	0,5 FF-Y1SC				22000	10	0,8	$3 \cdot 10^{-4}$
	0,7 FF-Y1SC				17000	13	1,0	$3 \cdot 10^{-4}$
	0,9 FF-Y1SC				20000	9	0,7	$2 \cdot 10^{-4}$
	1,05 FF-Y1SC				13000	17	1,3	$5 \cdot 10^{-4}$
	0,5 FF-SSC				13000	20	1,5	$5 \cdot 10^{-4}$
400	0	chaud sur froid	40	40	438	400	50	$1 \cdot 10^{-2}$
	0,5 (SSC)				219	800	100	$2 \cdot 10^{-2}$
	0/0,5 (SSC)	froid sur chaud			23	1150	900	$3 \cdot 10^{-2}$

Chapitre 7

Propriétés thermoélectriques des ferrofluides sous champ magnétique

Sommaire

7.1 Introduction	178
7.2 Ferrofluide à base de DMSO : champ magnétique perpendiculaire	178
7.2.1 Théorie	179
7.2.1.1 Conductivité électrique	180
7.2.1.2 Coefficient Seebeck initial	180
7.2.1.3 Coefficient Seebeck à l'équilibre de Soret	181
7.2.2 Détermination des paramètres expérimentaux	181
7.2.2.1 Coefficient de diffusion	181
7.2.2.2 Charge effective	182
7.2.2.3 Conductivité totale	183
7.2.2.4 Paramètre d'interaction dipolaire : ψ_{dd}	183
7.2.3 Résultats	183
7.2.3.1 Validation en l'absence de nanoparticules magnétiques	183
7.2.3.2 Coefficient Seebeck initial	185
Variation théorique	185
Mesures expérimentales	185
Origine du phénomène irréversible à $\phi = 1\%$	186
7.2.3.3 Coefficient Seebeck stationnaire	186
Mesures expérimentales	186
Constantes de temps	187
7.2.4 Résumé	189
7.3 Ferrofluides aqueux : champs magnétiques parallèle et perpendiculaire	189
7.3.1 FF-TBuA	190
7.3.1.1 Coefficient Seebeck initial	190
7.3.1.2 Coefficient Seebeck stationnaire	190
7.3.2 FF-SSC et FF-YISC	191
7.3.2.1 Conductivité	191
7.3.2.2 Coefficient Seebeck initial	192
7.3.2.3 Coefficient Seebeck stationnaire	192

7.1 Introduction

Le caractère magnétique des ferrofluides donne un degré de liberté supplémentaire pour modifier leurs propriétés. Il est en effet connu depuis plusieurs décennies que l'application d'un champ magnétique homogène modifie les propriétés de transport et notamment l'effet Soret de nanoparticules magnétiques en solution[22]. Bacri et coauteurs ont ainsi démontré que l'application d'un champ magnétique homogène de 120 kA/m parallèlement au gradient de température peut accroître le coefficient de diffusion de nanoparticules de maghémite aqueuses d'environ 100 %, tandis que l'application d'un champ magnétique de même intensité perpendiculairement au gradient de température génère une diminution du coefficient de diffusion d'environ 30 %[21]. Comme nous l'avons mis en évidence au chapitre 3, l'effet Soret et la partie thermodiffusive du coefficient Seebeck d'une cellule thermogalvanique dépendent de la même grandeur physique, l'entropie de transfert d'Eastman des nanoparticules. Un effet important de l'application d'un champ magnétique homogène est donc espéré sur le coefficient Seebeck d'une cellule thermogalvanique contenant un ferrofluide. Nous présenterons dans un premier temps les mesures réalisées dans le cadre de l'application d'un champ magnétique perpendiculaire au gradient de température pour un ferrofluide acide à base de DMSO en présence du couple redox Fc/Fc⁺ (section 7.2). Dans un second temps, nous nous intéresserons, dans des ferrofluides aqueux avec le couple redox Fe(CN)₆³⁻/Fe(CN)₆⁴⁻, à l'application de champs magnétiques perpendiculaire et parallèle au gradient de température (section 7.3).

7.2 Ferrofluide à base de DMSO : champ magnétique perpendiculaire

Le ferrofluide étudié ici a été synthétisé au laboratoire PHENIX selon la méthode Mas-sart déjà introduite. Les nanoparticules, en milieu acide, ont ensuite été transférées dans un solvant polaire aprotique, le diméthylsulfoxyde (DMSO) selon la méthode décrite par Huang et coauteurs[137] et Filomeno et coauteurs[94]. La solution finale obtenue est un ferrofluide contenant des nanoparticules de maghémite dispersées dans une solution de DMSO contenant de l'acide perchlorique, HClO₄. Les co-ions des nanoparticules sont donc les ions H⁺ et les contre-ions les ions ClO₄⁻ à la concentration [ClO₄⁻]=24 mM. Les NP sont ainsi de charge positive. Ce ferrofluide est très proche du ferrofluide utilisé par Huang et coauteurs[137] et les nanoparticules suivent une distribution lognormale de diamètre $d_0 = 6,7$ nm et d'indice de polydispersité $\sigma = 0,38$. Cet indice de polydispersité est relativement élevé et notre échantillon contient donc en quantité non négligeable des nanoparticules de diamètre relativement élevé, jusqu'à 15 nm (figure 7.1a). Pour les mesures de coefficient Seebeck, afin de permettre le passage du courant dans le liquide, 3 mM du couple redox ferrocène / ferrocenium ont été introduits dans la cellule sous la forme de Fc (Aldrich, 98 % pur) et FcBF₄ (Aldrich, technical grade). Le ferrofluide ainsi obtenu sera appelé par la suite FF-DMSO.

Ce ferrofluide a été retenu pour l'étude des propriétés thermoélectriques sous champ magnétique perpendiculaire discutée ici car il présente un coefficient Ludwig-Soret très prometteur, 1,1 K⁻¹ à la fraction volumique de 0,25 %¹. De plus, ce coefficient Ludwig-Soret varie considérablement sous l'application d'un champ magnétique. Ainsi, le S_T de ce ferrofluide est diminué d'environ 70 % lorsqu'un champ magnétique de 60 kA/m parallèle au gradient de température est appliqué (figure 7.2). A l'inverse, lorsque le champ est

1. Résultats de Mansour Kouyaté et Régine Perzynski non encore publiés.

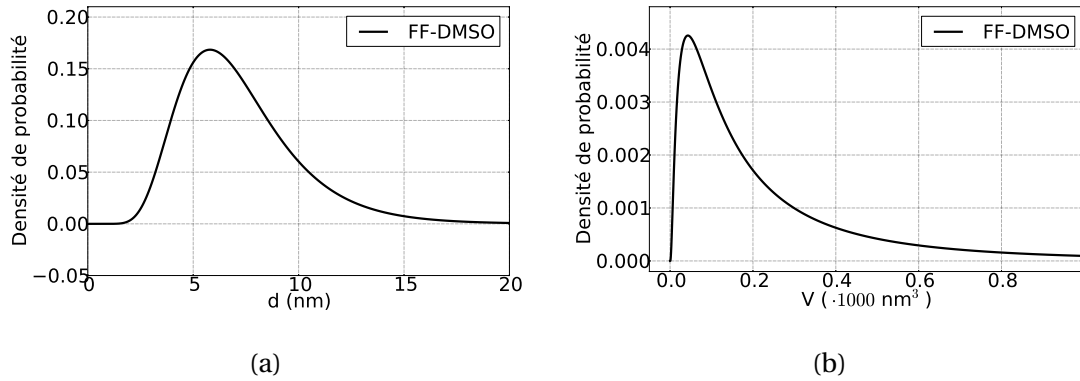


FIGURE 7.1 – (a) : densité de probabilité des diamètres du FF-DMSO et (b) : densité de probabilité des volumes du FF-DMSO.

appliqué perpendiculairement au gradient de température, le coefficient Ludwig-Soret mesuré croît d'environ 60 %. Pour les mesures de coefficient Seebeck réalisées ici, nous nous sommes donc concentrés uniquement sur l'application d'un champ magnétique perpendiculaire, à même d'accroître considérablement le coefficient Soret.

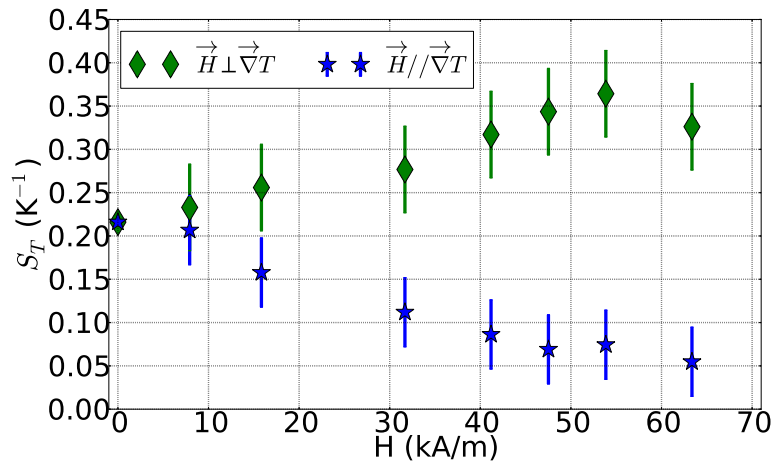


FIGURE 7.2 – Coefficient Soret en fonction du champ magnétique perpendiculaire ou parallèle appliqué. Ferrofluide identique à FF-DMSO à la fraction volumique $\phi = 3,4$ %, en l'absence de couple redox et pour une concentration en ions perchlorate de 29 mM. D'après Mansour Kouyaté et Régine Perzynski.

7.2.1 Théorie

Dans le cadre du modèle développé au chapitre 3, l'application d'un champ magnétique homogène H parallèle ou perpendiculaire au gradient de température modifie les propriétés physiques des nanoparticules magnétiques. En particulier, le coefficient de diffusion, la charge effective dynamique et l'entropie de transfert d'Eastman sont donnés

par les équations 3.138, 3.140 et 3.139 respectivement :

$$D_{NP}(\phi, H) = D_i^0 \left(\frac{1}{\chi_{CS}(\phi)} - \alpha_\lambda(\phi, H) + \delta_{\vec{\nabla}_{TH}} \beta_\lambda(\phi, H) \right) \quad (7.1)$$

$$\xi_{NP}(\phi, H) = \frac{\xi_{NP}^0}{\frac{1}{\chi_{CS}(\phi)} - \alpha_\lambda(\phi, H) + \delta_{\vec{\nabla}_{TH}} \beta_\lambda(\phi, H)} \quad (7.2)$$

$$\widehat{S}_{NP}(\phi, H) = \frac{\widehat{S}_{NP}^0 + k_B(S_1(\phi, H) - \delta_{\vec{\nabla}_{TH}} S_2(\phi, H))}{\frac{1}{\chi_{CS}(\phi)} - \alpha_\lambda(\phi, H) + \delta_{\vec{\nabla}_{TH}} \beta_\lambda(\phi, H)} \quad (7.3)$$

avec $\delta_{\vec{\nabla}_{TH}} = 0$ si le champ est perpendiculaire au gradient de température et $\delta_{\vec{\nabla}_{TH}} = \pm 1$ s'il est parallèle.

7.2.1.1 Conductivité électrique

La conductivité électrique des nanoparticules s'exprime, dans le cas général, comme :

$$\sigma_{NP}(\phi, H) = \frac{z_{\text{eff}, NP}(\phi, H) \cdot \xi_{NP}(\phi, H) \cdot e^2 \cdot \phi \cdot D_{NP}(\phi, H)}{k_B \cdot T \cdot \nu_0} \quad (7.4)$$

avec $z_{\text{eff}, NP}$ la charge effective statique des nanoparticules. Cette charge est purement liée aux interactions électrostatiques entre une nanoparticule et ses co-ions et contre-ions environnants. A priori, à l'opposé de la charge effective dynamique, elle n'a donc aucune raison de dépendre du champ magnétique appliqué ni de la fraction volumique de nanoparticules et sera considérée constante ici. En utilisant les équations 7.1 et 7.2, la dépendance en ϕ et H du coefficient de diffusion et de la charge effective dynamique se simplifie et la conductivité des nanoparticules s'écrit alors :

$$\sigma_{NP}(\phi) = \frac{z_{\text{eff}, NP} \cdot \xi_{NP}^0 \cdot e^2 \cdot \phi \cdot D_{NP}^0}{k_B \cdot T \cdot \nu_0} \quad (7.5)$$

La conductivité des nanoparticules et en conséquence la conductivité totale sont donc indépendantes du champ magnétique appliqué. Ce résultat théorique important sera vérifié expérimentalement sur un ferrofluide aqueux à la section 7.3.2.

7.2.1.2 Coefficient Seebeck initial

Le coefficient Seebeck initial d'une cellule thermogalvanique contenant des nanoparticules magnétiques sous champ homogène s'écrit (équation 3.185) :

$$Se^{ini}(\phi, H) = \frac{1}{e} \left(-\Delta s_{rc} + \sum_{i \neq NP} \frac{t_i(\phi) \cdot \widehat{S}_i^0}{z_i} + \frac{t_{NP}(\phi) \cdot \widehat{S}_{NP}(\phi, H)}{\xi_{NP}(\phi, H)} \right) \quad (7.6)$$

L'entropie de réaction du couple redox est supposée, comme cela sera vérifié plus tard, indépendante du champ magnétique appliqué, et en première approximation également indépendante de la concentration en nanoparticules. Comme nous l'avons vu à la section précédente, la conductivité des NP ne dépend pas non plus du champ magnétique et en conséquence les nombres de Hittorf de tous les ions en solution seront supposés indépendants de H . En particulier, le nombre de Hittorf des nanoparticules s'écrit, σ_{tot} étant la conductivité totale de la solution :

$$t_{NP}(\phi) = \frac{z_{\text{eff}, NP} \cdot \xi_{NP}^0 \cdot e^2 \cdot \phi \cdot D_{NP}^0}{k_B \cdot T \cdot \sigma_{tot}(\phi) \cdot \nu_0} \quad (7.7)$$

La variation du coefficient Seebeck initial de la solution avec le champ magnétique appliqué, pour une solution de fraction volumique ϕ fixée, s'écrit alors comme :

$$Se^{ini}(\phi, H) - Se^{ini}(\phi, 0) = \frac{z_{\text{eff, NP}} \cdot e \cdot \phi}{k_B \cdot T \cdot \sigma_{\text{tot}}(\phi) \cdot \nu_0} \cdot [D_{\text{NP}}(\phi, H) \cdot \widehat{S}_{\text{NP}}(\phi, H) - D_{\text{NP}}(\phi, 0) \cdot \widehat{S}_{\text{NP}}(\phi, 0)] \quad (7.8)$$

$$= \frac{z_{\text{eff, NP}} \cdot e \cdot \phi}{T \cdot \sigma_{\text{tot}}(\phi) \cdot \nu_0} \cdot D_{\text{NP}}^0 \cdot [S_1(\phi, H) - \delta_{\nabla_{\text{TH}}} S_2(\phi, H)] \quad (7.9)$$

L'intégralité de la dépendance en champ magnétique est donc, dans le cadre de l'hypothèse présentée précédemment, contenue dans les termes $S_1(\phi, H)$ et $S_2(\phi, H)$. Ces fonctions sont données par :

$$S_1(\phi, H) = \ln\left(\frac{\xi_e}{\sinh(\xi_e)}\right) + \frac{\xi_e \cdot \mathcal{L}(\xi_e)}{1 - \lambda \psi_{\text{dd}} \phi \mathcal{L}'(\xi_e)} \quad (7.10)$$

$$S_2(\phi, H) = \beta_\lambda(\phi, H) \frac{\xi_e \mathcal{L}'(\xi_e)}{\mathcal{L}(\xi_e)} \quad (7.11)$$

$S_1(\phi, H) - \delta_{\nabla_{\text{TH}}} S_2(\phi, H)$ est toujours positive et le signe de la variation de coefficient Seebeck initial en présence d'un champ magnétique est donc entièrement donné par le signe de la charge effective statique des nanoparticules.

7.2.1.3 Coefficient Seebeck à l'équilibre de Soret

A l'équilibre de Soret, le coefficient Seebeck aux électrodes ne dépend que du couple redox en solution et s'exprime comme (équation 3.198) :

$$Se^{Eq} = \frac{1}{e} \left(-\Delta s_{rc} + \sum_j \lambda_j \widehat{S}_j + \sum_r \lambda_r \widehat{S}_r \right) \quad (7.12)$$

Ce coefficient Seebeck est donc, en première approche, indépendant du champ magnétique. On notera cependant que l'application d'un champ magnétique peut modifier la concentration en NP à proximité des électrodes et influencer indirectement Se^{Eq} via des effets liés à la force ionique ou à la modification de l'entropie standard de réaction.

7.2.2 Détermination des paramètres expérimentaux

7.2.2.1 Coefficient de diffusion

Le coefficient de diffusion des nanoparticules à dilution infinie et en l'absence de champ, D_{NP}^0 est défini comme la limite pour $\phi \rightarrow 0$ du coefficient de diffusion expérimental mesuré en fonction de la fraction volumique (figure 7.3a). Ces données, obtenues au laboratoire Phenix par M. Kouyaté et R. Perzynski, ont été déduites des temps de relaxation obtenus à partir de mesures de thermodiffusion selon la méthode présentée par Baccari et coauteurs[21]. En l'absence de champ magnétique, le coefficient de diffusion s'écrit (voir équation 3.48) :

$$D_{\text{NP}}(\phi, 0) = D_{\text{NP}}^0 \cdot \frac{1 + 4\phi_{\text{eff}} + 4\phi_{\text{eff}}^2 - 4\phi_{\text{eff}}^3 + \phi_{\text{eff}}^4}{(1 - \phi_{\text{eff}})^4} \quad (7.13)$$

avec ϕ_{eff} la fraction volumique effective des nanoparticules[137]. En effet, du fait des répulsions électrostatiques entre nanoparticules, le diamètre des nanoparticules à considérer dans le modèle de sphères dures n'est pas leur diamètre physique mais le diamètre de

plus proche approche entre deux nanoparticules. Ce diamètre est égal, en première approximation, au diamètre d'une nanoparticule et de sa double couche électrique. Comme nous le verrons au chapitre 8, cette dernière s'étend sur une distance caractéristique égale à la longueur de Debye λ_D et le diamètre effectif des nanoparticules est donc :

$$d_{\text{eff}} = d_{\text{NP}} + 2 \cdot \lambda_D \quad (7.14)$$

ou encore, en considérant ϕ_{eff} ,

$$\frac{\phi_{\text{eff}}}{\phi} = \left(\frac{d_{\text{eff}}}{d_{\text{NP}}} \right)^3 \quad (7.15)$$

Sachant que la permittivité relative du DMSO est de 48 à température ambiante, la longueur de Debye correspondante est de 1,5 nm pour FF-DMSO. En considérant les nanoparticules comme monodisperses et de diamètre égal à $d_0 = 6,7$ nm, on trouve :

$$\frac{d_{\text{eff}}}{d_{\text{NP}}} \approx 1,45 \quad (7.16)$$

On peut également procéder à une régression linéaire de l'équation 7.13 sur les données expérimentales de la figure 7.3a. Cette régression linéaire permet de déterminer les deux paramètres variables suivants :

$$D_{\text{NP}}^0 = 9,2 \cdot 10^{-12} \pm 0,3 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s} \quad (7.17)$$

$$\frac{d_{\text{eff}}}{d_{\text{NP}}} = 1,33 \pm 0,04 \quad (7.18)$$

Cette dernière valeur est un peu plus faible que la valeur calculée à l'équation 7.16. Cela vient vraisemblablement de la polydispersité de l'échantillon : une proportion non négligeable de nanoparticules possède un diamètre bien supérieur au diamètre de 6,7 nm (figure 7.1a).

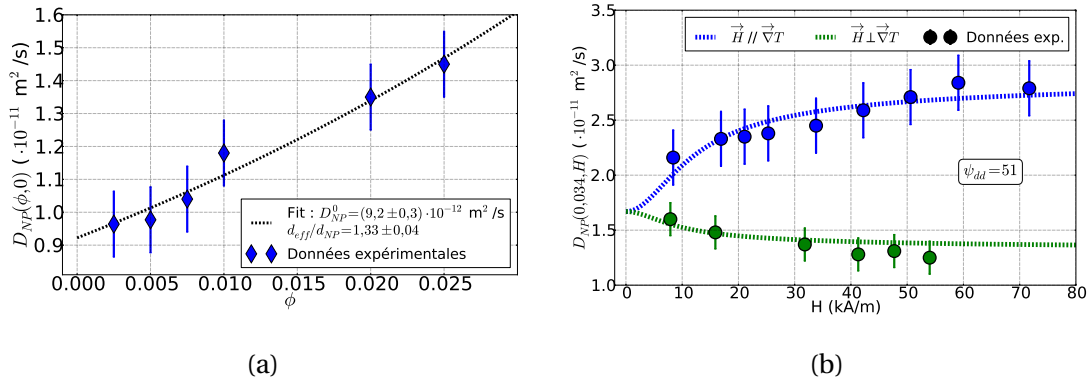


FIGURE 7.3 – (a) : coefficient de diffusion à champ nul en fonction de ϕ pour FF-DMSO en l'absence de couple redox. La ligne pointillée correspond à une régression linéaire de l'équation 7.13. Les deux paramètres variables étant D_{NP}^0 et $d_{\text{eff}}/d_{\text{NP}}$. (b) : coefficient de diffusion en fonction du champ magnétique perpendiculaire ou parallèle appliqué. Ferrofluide identique à FF-DMSO de fraction volumique $\phi = 3,4$ %, en l'absence de couple redox et pour une concentration en ions perchlorate de 29 mM. D'après Mansour Kouyaté et Régine Perzynski.

7.2.2.2 Charge effective

La charge effective des nanoparticules a été déterminée par E. Dubois au PHENIX par mesure de mobilité électrophorétique et vaut environ 30-e. Cette charge est très proche de la charge de 25-e déterminée par Huang et coauteurs[137] dans un ferrofluide similaire et en utilisant la même méthode.

7.2.2.3 Conductivité totale

La conductivité totale de la solution à 25 °C a été mesurée à l'aide des dispositifs présentés au chapitre 4. Cette conductivité est égale à $\sigma_{tot} = 65$ mS/m.

7.2.2.4 Paramètre d'interaction dipolaire : ψ_{dd}

Dans le cadre de notre modèle, le paramètre magnétique d'interaction dipolaire entre particules ψ_{dd} , intervenant dans l'équation 7.10, est complètement déterminé par la taille des nanoparticules, supposées monodisperses, et l'aimantation caractéristique du milieu m_s . En effet, ce paramètre s'écrit (voir l'équation 3.66) :

$$\psi_{dd} = \frac{\mu_0 m^2}{\nu_0 k_B T} = \frac{\mu_0 m_s^2 \nu_0}{k_B T} \quad (7.19)$$

Pour la maghémite, l'aimantation caractéristique est de $4 \cdot 10^5$ A/m[21] et le moment magnétique d'une particule de diamètre égal à 6,7 nm est alors de $6,3 \cdot 10^{-20}$ A·m². En réalité cependant, notre échantillon est polydisperse et il existe une proportion non nulle de particules bien plus grosses que 6,7 nm. Le paramètre d'interaction dipolaire doit donc être déterminé expérimentalement, par exemple par une régression linéaire de l'équation 7.1 sur des données expérimentales obtenues sous champ parallèle et perpendiculaire (figure 7.3b). On détermine alors :

$$\psi_{dd} = 51 \quad (7.20)$$

Cette valeur correspond à un diamètre de 12,6 nm, confirmant une contribution plus importante des grosses nanoparticules aux interactions magnétiques².

7.2.3 Résultats

Les mesures de coefficient Seebeck ont été réalisées à l'aide d'électrodes de platine polycristallin dans la cellule et selon le protocole introduits au chapitre 4. Le champ magnétique a été appliqué perpendiculairement au gradient de température à l'aide de l'électroaimant également présenté et étalonné dans ce dernier chapitre. Pour les mesures de coefficient Seebeck, deux fractions volumiques de nanoparticules ont été étudiées : $\phi = 0,28$ % et $\phi = 1$ %. Les mesures sont stables sur des durées de plusieurs semaines (figure 7.4) et ont été réalisées pour ces deux concentrations avec une différence de température égale à 10 ou 20 K et une température moyenne de 25 °C et 30 °C respectivement. La durée de chaque palier de température est comprise entre 8 et 24 h, selon le champ magnétique appliqué, de manière à atteindre l'état stationnaire (figure 7.4). Le champ magnétique H a été appliqué aux valeurs de 0, 20 (250), 40 (500), 80 (1000), 119 (1500), 240 (3000) et 360 (4500) kA/m (respectivement G).

7.2.3.1 Validation en l'absence de nanoparticules magnétiques

A $\phi = 0$, le coefficient Seebeck initial mesuré est négatif en accord avec les mesures réalisées par Tsierkezos pour le couple redox Fc/Fc⁺ dans un grand nombre de solvants non aqueux[284] et par Huang et coauteurs dans un système similaire[137]. Comme nous l'avons présenté au chapitre 4, en l'absence de nanoparticules aucun effet mesurable du

2. Cette contribution plus importante était attendue, les interactions magnétiques étant proportionnelles au volume et non au diamètre des nanoparticules.

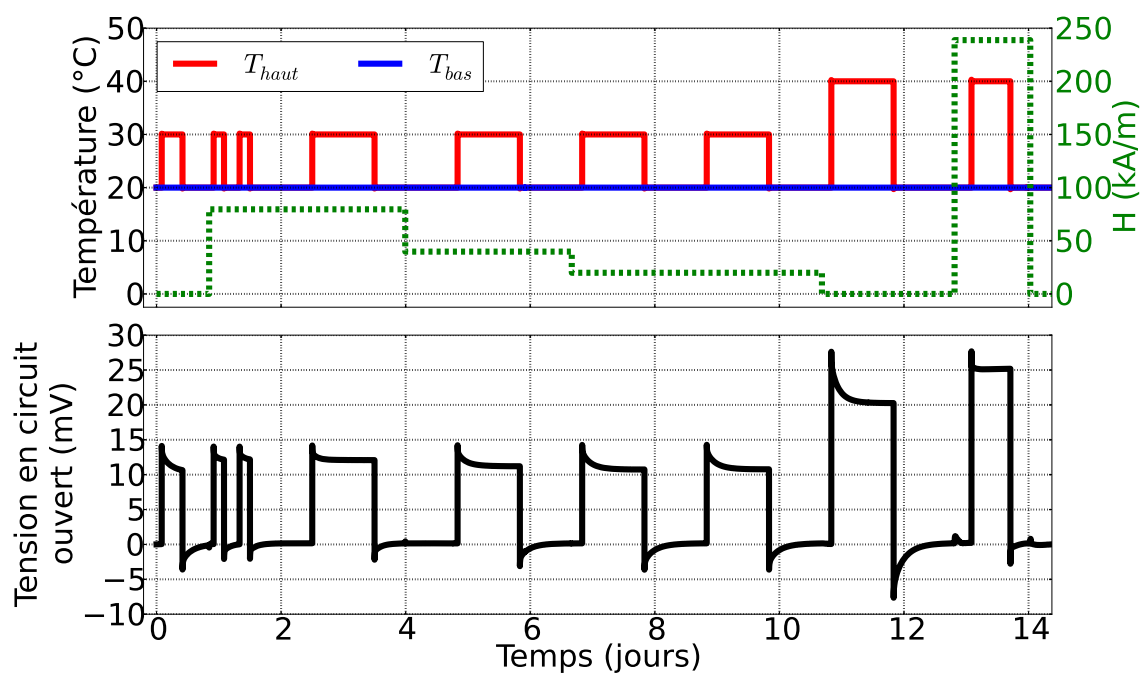


FIGURE 7.4 – Mesure de coefficient Seebeck sous champ magnétique pour FF-DMSO avec 3 mM de Fc/Fc^+ . La fraction volumique en NP est de 0,28 %. Sur la figure du haut, les courbes rouge et bleue représentent respectivement les températures des électrodes du haut et du bas. La courbe pointillée verte représente, quant à elle, le champ magnétique perpendiculaire appliqué. Sur la figure du bas, la courbe noire correspond à la différence de potentiel mesurée entre l'électrode du haut et l'électrode du bas.

champ magnétique perpendiculaire n'est observé sur les coefficients Seebeck et le système de mesure est validé (tableau 7.1). Par la suite, tous les effets du champ magnétique mesurés à $\phi \neq 0$ seront donc liés à la présence des nanoparticules.

H (kA/m)	Se^{ini} (mV/K)	Se^{st} (mV/K)
0	-1.43 ± 0.02	-1.33 ± 0.01
360	-1.44 ± 0.02	-1.33 ± 0.01

TABLEAU 7.1 – Coefficients Seebeck initiaux et stationnaires en l'absence de H et pour un champ magnétique de 360 kA/m. La température moyenne est de 35 °C avec $\Delta T = 30$ K. Les erreurs correspondent à un écart à la moyenne.

7.2.3.2 Coefficient Seebeck initial

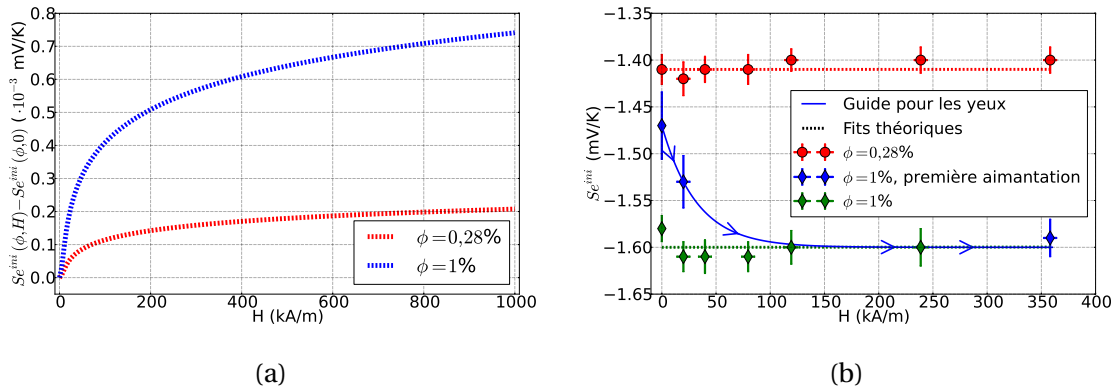


FIGURE 7.5 – (a) : variation théorique du coefficient Seebeck initial en fonction du champ magnétique homogène perpendiculaire appliqué pour FF-DMSO aux fractions volumiques $\phi = 0,28\%$ et $\phi = 1\%$. (b) : mesures expérimentales du coefficient Seebeck en fonction de H pour FF-DMSO. A la fraction volumique $\phi = 1\%$, un accroissement irréversible, en valeur absolue, du coefficient Seebeck est observé lors de la première aimantation du ferrofluide (courbe bleue). Après cette première aimantation, le coefficient Seebeck obtenu ne varie plus et est donné par la courbe verte. Le point bleu obtenu pour $H = 360$ kA/m est commun aux deux courbes. Les barres d'erreur correspondent à deux fois l'écart à la moyenne (intervalle de confiance de 95 %).

Variation théorique La variation théorique du coefficient Seebeck initial en fonction du champ magnétique a été tracée sur la figure 7.5a à partir de l'équation 7.9 pour les deux concentrations étudiées ici. Les nanoparticules étant positives, une très faible augmentation du coefficient Seebeck est prédite, de l'ordre de quelques dixièmes de $\mu V/K$. L'ordre de grandeur de cette variation est bien inférieur aux incertitudes expérimentales, de l'ordre de la dizaine de $\mu V/K$ et un coefficient Seebeck initial indépendant du champ est donc attendu sur la gamme de champ magnétique étudiée.

Mesures expérimentales Les mesures expérimentales de Se^{ini} pour ces deux concentrations sont tracées sur la figure 7.5b. A la plus faible concentration, le coefficient Seebeck initial est bien constant en fonction de H, aux incertitudes de mesure près, en accord avec la théorie. Le comportement observé à la fraction volumique de 1 % est plus étonnant. Lors de la première aimantation du ferrofluide, un phénomène irréversible est observé.

Le coefficient Seebeck initial s'accroît ainsi graduellement d'environ 9 % (en valeur absolue) lorsque le champ magnétique appliqué croît à 20 puis 360 kA/m. Si l'on revient à un champ magnétique nul, le coefficient Seebeck initial mesuré reste constant et égal à la valeur obtenue à 360 kA/m lors de la première aimantation. L'application subséquente à plusieurs reprises d'un champ magnétique non nul montre une absence de variation, aux incertitudes de mesure près, de Se^{ini} .

Origine du phénomène irréversible à $\phi = 1$ % Le phénomène irréversible ayant lieu lors de la première aimantation pour $\phi = 1$ % est remarquable : il n'apparaît pas à faible concentration et résulte en une augmentation en valeur absolue du coefficient Seebeck. Comme nous le verrons plus en détail ultérieurement, ce phénomène s'accompagne également d'un accroissement du temps caractéristique pour atteindre l'état stationnaire sous $H = 0$ kA/m qui passe d'environ 4,2 h lors de la première aimantation à près de 5,6 h pour les aimantations subséquentes. Cette augmentation de temps caractéristique tend à montrer un ralentissement de la diffusion des nanoparticules qui pourrait être expliqué par des phénomènes d'agrégation irréversibles ayant eu lieu sous champ. Afin de vérifier cette hypothèse, des mesures de température de blocage superparamagnétique T_B ³ d'une part, et de DLS d'autre part, ont été réalisées. Les mesures magnétiques de T_B donnent $T_B \approx 60$ K pour l'échantillon $\phi = 0,28$ % et $T_B \approx 90$ K pour $\phi = 1$ %, après aimantation. Sachant que la température de blocage est proportionnelle au volume moyen des nanoparticules, ce résultat met en évidence un accroissement d'environ 50 % du volume moyen magnétique des nanoparticules dans l'échantillon le plus concentré. Les mesures de DLS, réalisées au PHENIX par E. Dubois, mettent en évidence le même phénomène avec un accroissement du rayon hydrodynamique d'environ 80 %⁴ entre les deux échantillons. Ces deux mesures totalement indépendantes confirment donc qu'un phénomène irréversible d'agglomération des particules a eu lieu pour l'échantillon le plus concentré lors de la première application du champ magnétique. L'absence d'agglomération observée à 0,28 % est vraisemblablement liée à une distance moyenne entre particules plus importante, et donc à des interactions magnétiques plus faibles à cette concentration. Enfin, on notera que cette agglomération n'est pas observée pour les mesures d'effet Soret sous champ magnétique. Il semblerait donc que le couple redox ajouté pour les mesures de Se soit en partie responsable, par exemple via un écrantage des forces électrostatiques répulsives entre particules, de cet effet.

L'origine de l'accroissement de Se observé lors de cette agglomération n'est pas triviale. Les pistes envisagées pour le moment sont l'accroissement de l'entropie de transfert d'Eastman des nanoparticules du fait de leur augmentation de taille et la réduction effective du nombre de nanoparticules, à fraction volumique constante. Ce dernier effet peut notamment influencer le terme thermogalvanique du couple redox, via une réduction de la force ionique ou une variation de l'entropie standard de réaction.

7.2.3.3 Coefficient Seebeck stationnaire

Mesures expérimentales Les mesures du coefficient Seebeck à l'état stationnaire apparent en fonction du champ magnétique appliqué sont synthétisées sur la figure 7.6a. Ces mesures sont extrêmement reproductibles, comme présenté sur la figure 7.6b, et mettent en évidence un accroissement conséquent de Se^{st} , d'environ 25 % pour $\phi = 0,28$ % et 7

3. L'énergie d'interaction dipolaire est négligeable devant l'énergie d'anisotropie pour les concentrations étudiées.

4. Cela correspond à une augmentation du volume hydrodynamique d'environ 600 %.

% pour $\phi = 1$ %. A nouveau, pour la plus forte fraction volumique, le phénomène irréversible d'agglomération des NP est observé et résulte en une augmentation du coefficient Seebeck stationnaire d'environ 13 %. L'accroissement de Se^{st} pour les courbes rouge et verte présente une saturation vers 100 kA/m, une valeur de champ magnétique relativement faible pouvant être facilement atteinte à l'aide d'aimants permanents et donc très prometteuse pour d'éventuelles applications.

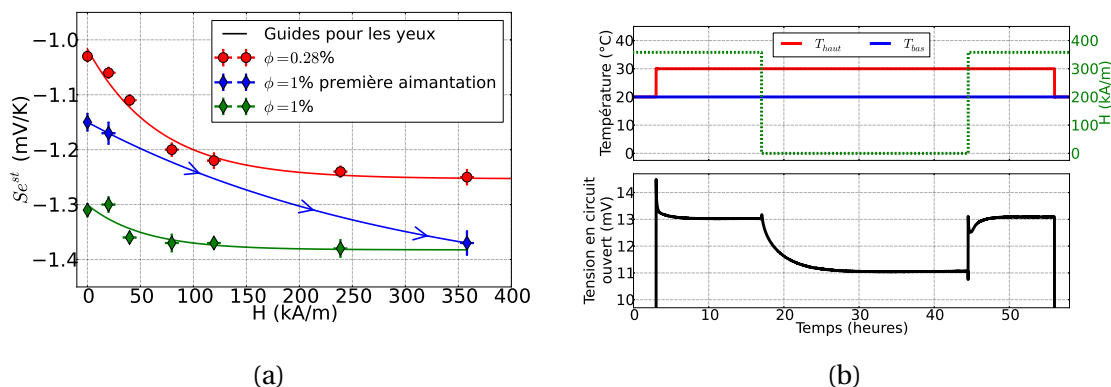


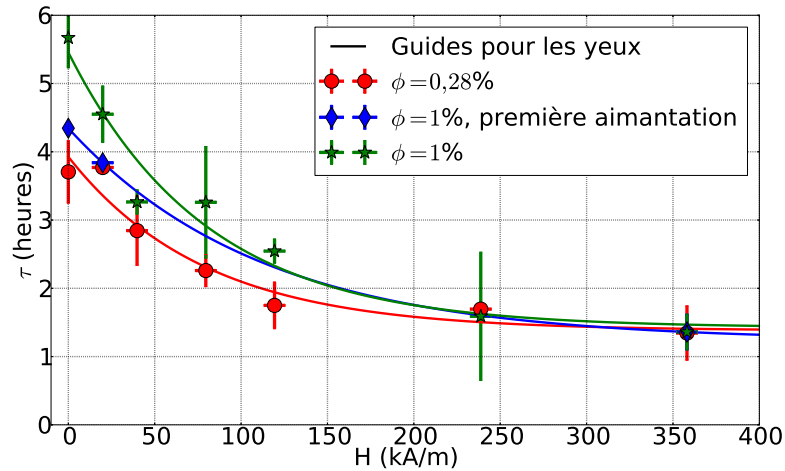
FIGURE 7.6 – (a) : mesures expérimentales du coefficient Seebeck stationnaire en fonction du champ magnétique homogène perpendiculaire appliqué pour FF-DMSO aux fractions volumiques $\phi = 0,28$ % et $\phi = 1$ %. Comme pour le coefficient Seebeck initial, à la fraction volumique $\phi = 1$ %, un accroissement irréversible, en valeur absolue, du coefficient Seebeck est observé lors de la première aimantation du ferrofluide (courbe bleue). Après cette première aimantation, toutes les mesures subséquentes suivent la courbe verte. Le point bleu obtenu pour $H = 360$ kA/m est commun aux deux courbes. Les barres d'erreur correspondent à deux fois l'écart à la moyenne (intervalle de confiance de 95 %) (b) : zoom sur une mesure de tension pour une température moyenne de 25 °C et une différence de température de 10 K. L'effet du champ magnétique sur la tension stationnaire est très nettement visible et reproductible.

Constantes de temps Les constantes de temps caractéristiques pour atteindre l'état stationnaire, présentées sur la figure 7.7a, démontrent qu'en l'absence de champ magnétique cet état est atteint en moins de 6 heures pour toutes les concentrations. Cependant, le temps caractéristique pour atteindre l'équilibre de Soret est calculé comme :

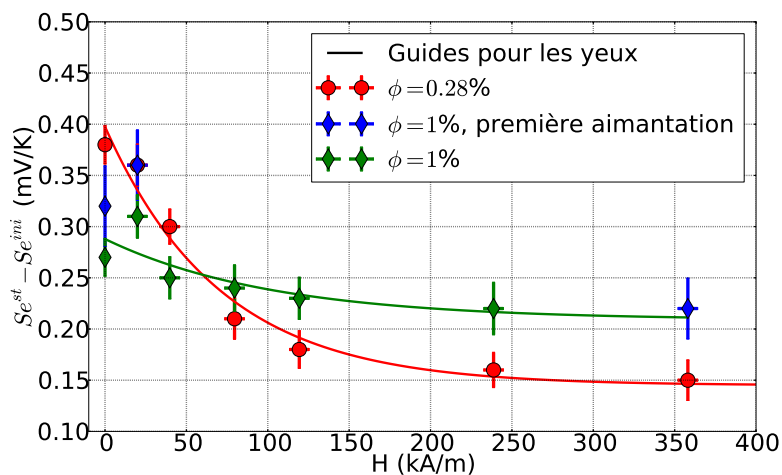
$$\tau^{Eq} = \frac{l^2}{\pi^2 \cdot D_{NP}} \quad (7.21)$$

avec l la distance entre les électrodes. Sachant que pour $\phi = 1$ %, $D_{NP} \approx 1,2 \cdot 10^{-11}$ m²/s, $\tau^{Eq} \approx 84$ heures à cette concentration et ≈ 100 h à 0,28 %. Ces temps sont bien supérieurs aux valeurs mesurées et à l'instar de ce que nous avons souligné pour le ferrofluide aqueux FF-TBuA au chapitre 6, l'état stationnaire apparent observé *n'est pas l'équilibre de Soret*. Cet état est à nouveau vraisemblablement lié à des phénomènes d'adsorption des nanoparticules au niveau des électrodes de platine alors que la cellule est encore à l'état initial. Ces phénomènes influencent la force ionique locale et donc l'entropie de réaction du couple redox.

Les résultats obtenus en fonction du champ magnétique démontrent un accroissement de Se^{st} en valeur absolue. Cet accroissement est également lié à une diminution de la différence, en valeur absolue, entre les coefficients initiaux et stationnaires (figure 7.7b). De plus, le temps caractéristique pour atteindre l'état stationnaire diminue fortement pour les deux concentrations, d'un facteur 2 à 3, lorsque le champ magnétique



(a)



(b)

FIGURE 7.7 – (a) : mesures expérimentales de la constante de temps caractéristique pour atteindre l'état stationnaire en fonction du champ magnétique homogène perpendiculaire appliqué pour FF-DMSO aux fractions volumiques $\phi = 0,28\%$ et $\phi = 1\%$. Comme pour les coefficients Seebeck, à la fraction volumique $\phi = 1\%$, un phénomène irréversible a lieu lors de la première aimantation (courbe bleue). Après cette première aimantation, toutes les mesures subséquentes suivent la courbe verte. (b) : différence entre les coefficients Seebeck initiaux et stationnaires en fonction de H. La différence tend à diminuer lorsque H augmente pour les deux fractions volumiques étudiées. Le point bleu obtenu pour $H = 360$ kA/m est commun aux courbes bleue et verte. Les barres d'erreur correspondent à deux fois l'écart à la moyenne (intervalle de confiance de 95 %).

augmente. Toutes ces observations tendent à montrer que l'application d'un champ magnétique limite l'adsorption des nanoparticules à la surface des électrodes. Un plus faible nombre de nanoparticules s'adsorbant, l'état de la cellule se rapproche de l'état initial. Cet effet et sa dynamique sont particulièrement visibles sur la figure 7.6b. Ainsi, si le champ magnétique est coupé lorsque l'état stationnaire est atteint, la tension diminue concomitamment avec l'adsorption des nanoparticules sur les électrodes en un temps caractéristique de l'ordre de 4 heures. Si le champ magnétique de 360 kA/m est réappliqué, on observe un accroissement quasi-immédiat de la tension lié vraisemblablement à une expulsion rapide des nanoparticules adsorbées. L'origine de cette désorption n'est pas encore établie mais pourrait provenir du mécanisme suivant : lors de l'application du champ magnétique conséquent la plupart des nanoparticules s'orientent dans le sens du champ magnétique. Il résulte de cette orientation que les interactions magnétiques entre deux particules voisines côte à côte vont être défavorables⁵ ce qui limitera le nombre de nanoparticules adsorbées.

7.2.4 Résumé

Nous avons étudié ici l'effet d'un champ magnétique homogène perpendiculaire au gradient de température sur les coefficients Seebeck à l'état initial et à l'état stationnaire apparent du FF-DMSO. A la plus forte concentration étudiée, $\phi = 1\%$, un phénomène irréversible d'agrégation des nanoparticules est observé. En accord avec les prédictions théoriques, pour les deux concentrations étudiées⁶, le coefficient Seebeck initial reste constant sur la gamme de champ magnétique étudiée. A l'état stationnaire apparent, qui n'est pas l'équilibre de Soret, l'application d'un champ magnétique permet d'accroître le coefficient Seebeck de 25 et 7 % respectivement pour les fractions volumiques de 0,28 et 1 %. Ce phénomène est vraisemblablement lié à une désorption des nanoparticules adsorbées à la surface des électrodes et semble très prometteur pour d'éventuelles applications. En effet, les champs magnétiques appliqués à saturation de l'ordre de 100 à 200 kA/m sont suffisamment faibles pour pouvoir être appliqués facilement à l'aide d'aimants permanents.

7.3 Ferrofluides aqueux : champs magnétiques parallèle et perpendiculaire

Dans cette seconde partie, nous nous intéresserons aux effets de l'application de champs magnétiques parallèle et perpendiculaire au gradient de température sur des ferrofluides aqueux déjà étudiés au chapitre 6 : FF-TBuA et FF-SSC/FF-Y1SC. Le couple redox retenu est à nouveau le couple $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ à la concentration de 3 mM. Ces deux ferrofluides sont moins polydisperses que FF-DMSO et nous supposerons donc toutes les propriétés magnétiques comme égales à celles de ferrofluides monodisperses de diamètre d_0 . Les champs magnétiques ont été appliqués à l'aide de l'électroaimant et des aimants permanents présentés dans le chapitre 4.

5. Des interactions magnétiques favorables auront cependant lieu pour des particules placées l'une derrière l'autre mais, pour une raison encore à éclaircir, les interactions défavorables semblent dominer ici.

6. On considérera les résultats obtenus après l'agrégation pour la concentration la plus élevée.

7.3.1 FF-TBuA

Afin de maximiser les effets magnétiques, la fraction volumique d'étude retenue pour le FF-TBuA est la fraction volumique maximale de $\phi = 0,99$ %. Toutes les mesures ont été réalisées pour une différence de température de 10 K. Les mesures sous champ magnétique perpendiculaire ont été réalisées à la température moyenne de 30 °C et celles sous champ parallèle à la température moyenne de 25 °C. Aucun effet irréversible n'est observé lors de la montée en champ magnétique et les mesures sont très stables sur plusieurs jours.

7.3.1.1 Coefficient Seebeck initial

A nouveau, il est possible de calculer, à l'aide de l'équation 7.9, la variation théorique attendue du coefficient Seebeck initial en fonction du champ magnétique appliqué (figure 7.8a). Ne disposant pas de mesures expérimentales de la variation du coefficient de diffusion des nanoparticules en fonction du champ pour ce FF, le paramètre ψ_{dd} a été considéré comme égal à celui d'un échantillon monodisperse de diamètre 7,6 nm⁷. On trouve ainsi $\psi_{dd} \approx 11$. La fonction $S2(\phi, H)$ étant très faible devant $S1(\phi, H)$ (figures 3.3 et 3.4), les deux courbes obtenues pour H parallèle et H perpendiculaire sont presque confondues. On remarque également pour ce ferrofluide que la variation attendue (~0,1 $\mu\text{V/K}$) est bien inférieure à la précision de notre dispositif. Cette observation théorique est effectivement vérifiée expérimentalement pour les deux types de champ appliqué (figure 7.8b).

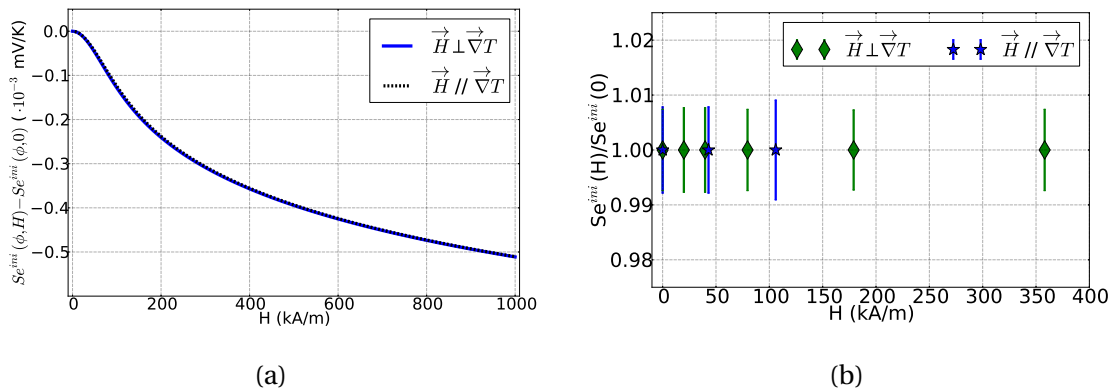


FIGURE 7.8 – (a) : coefficient Seebeck initial théorique en fonction du champ magnétique parallèle ou perpendiculaire appliqué. FF-TBuA à $\phi = 0,99$ %. (b) : Se^{ini} expérimental en fonction de H appliqué. FF-TBuA à $\phi = 0,99$ %. Les barres d'erreur correspondent à deux fois l'écart à la moyenne (intervalle de confiance de 95 %).

7.3.1.2 Coefficient Seebeck stationnaire

A l'état stationnaire apparent, Se^{st} est une combinaison du terme de thermodiffusion présent dans l'expression de Se^{ini} et d'effets d'adsorption des nanoparticules au niveau des électrodes qui influencent l'entropie de réaction du couple redox. Comme pour le FF-DMSO, on observe une augmentation du coefficient Seebeck lors de l'application d'un champ magnétique (figure 7.9). Les mêmes effets sont observés pour l'application d'un champ parallèle ou perpendiculaire au gradient de température et il semble donc que

7. Ce diamètre correspond au diamètre de plus grande probabilité de l'échantillon.

l'orientation du champ n'ait pas d'influence ici. Dans les deux cas, le temps caractéristique pour atteindre l'état stationnaire diminue, à l'instar de ce qui a été observé dans la section précédente pour le ferrofluide à base de DMSO, passant de 1,2 h en l'absence de champ à environ 0,9 h à 360 kA/m. L'orientation des nanoparticules dans le sens du champ semble donc prévenir, au moins en partie, l'adsorption des nanoparticules sur le métal. A nouveau, l'origine de ce phénomène n'est pas totalement établie mais pourrait provenir de répulsions magnétiques prédominantes entre particules au niveau de l'électrode. Il est intéressant de noter que le sens du champ magnétique appliqué par rapport à l'orientation de la surface des électrodes, toujours horizontale, ne semble pas avoir d'effet.

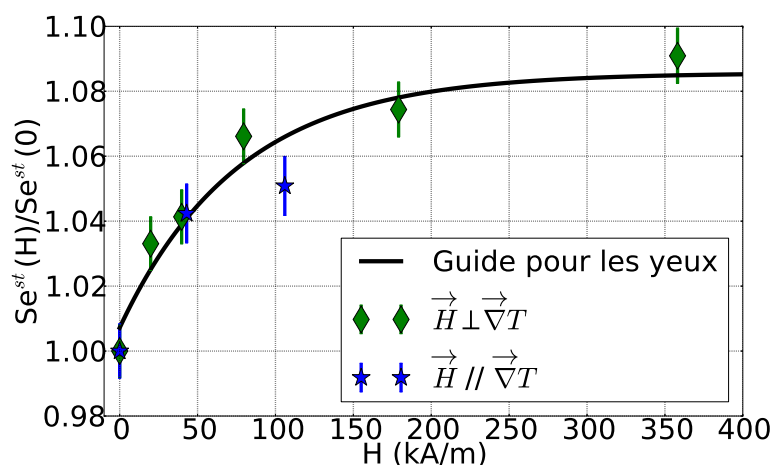


FIGURE 7.9 – Coefficient Seebeck stationnaire en fonction du champ magnétique parallèle ou perpendiculaire appliqué. FF-TBuA à $\phi = 0,99$ %. Les barres d'erreur correspondent à deux fois l'écart à la moyenne (intervalle de confiance de 95 %).

7.3.2 FF-SSC et FF-Y1SC

L'étude sur les ferrofluides aqueux recouverts de PAAMA a porté sur les deux tailles de nanoparticules étudiées au chapitre 6.4. Pour les particules les plus petites du FF-SSC, seule la concentration la plus élevée de 0,5 % a été étudiée sous champ magnétique parallèle. Pour les grosses particules de FF-Y1SC, les trois solutions les plus concentrées, 0,7, 0,9 et 1,05 % ont été mesurées sous champ magnétique parallèle et également sous champ perpendiculaire pour la plus forte fraction volumique. Toutes les mesures ont été réalisées à la température moyenne de 25 °C et pour une différence de température de 10 K. Chaque palier a une durée de 5,5h et les mesures sont stables pendant plus d'une semaine.

7.3.2.1 Conductivité

Comme nous l'avons mis en évidence théoriquement à l'équation 7.5, dans le cadre de notre modèle la conductivité électrique totale d'un ferrofluide ne doit pas varier sous champ magnétique parallèle ou perpendiculaire, le gain de coefficient de diffusion étant compensé par la diminution de charge effective dynamique. Afin de vérifier cette prédiction théorique, nous avons mesuré la conductivité de la solution de FF-Y1SC à $\phi = 1,05$ %

(figure 7.10a). A cette concentration, le coefficient de Hittorf des nanoparticules est d'environ 60 % et ces dernières sont donc l'espèce principale de conduction électrique. Les résultats expérimentaux sont en très bon accord avec la prédiction théorique et aucune variation de σ n'est observée en fonction du champ magnétique aux températures de 25 et 35 °C étudiées.

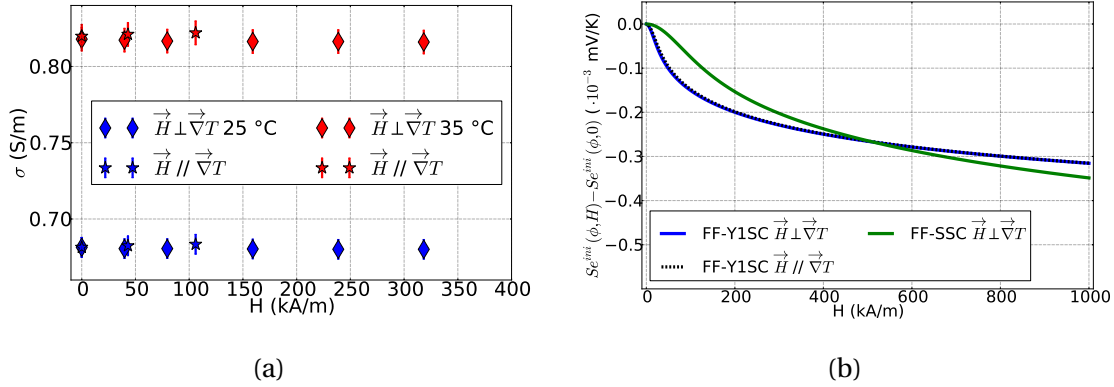


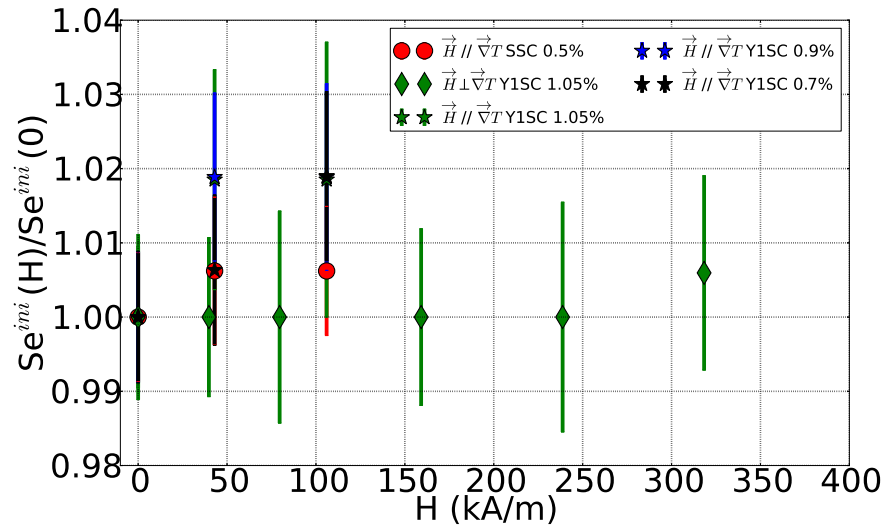
FIGURE 7.10 – (a) : mesures de conductivité en fonction du champ magnétique parallèle et perpendiculaire pour FF-Y1SC à $\phi = 1,05$ %. Les barres d'erreur correspondent à deux fois l'écart à la moyenne (intervalle de confiance de 95 %). (b) : tracé théorique de Se^{ini} en fonction du champ magnétique appliqué. Les fractions volumiques sont de 1,05 % pour FF-Y1SC et de 0,5 % pour FF-SSC.

7.3.2.2 Coefficient Seebeck initial

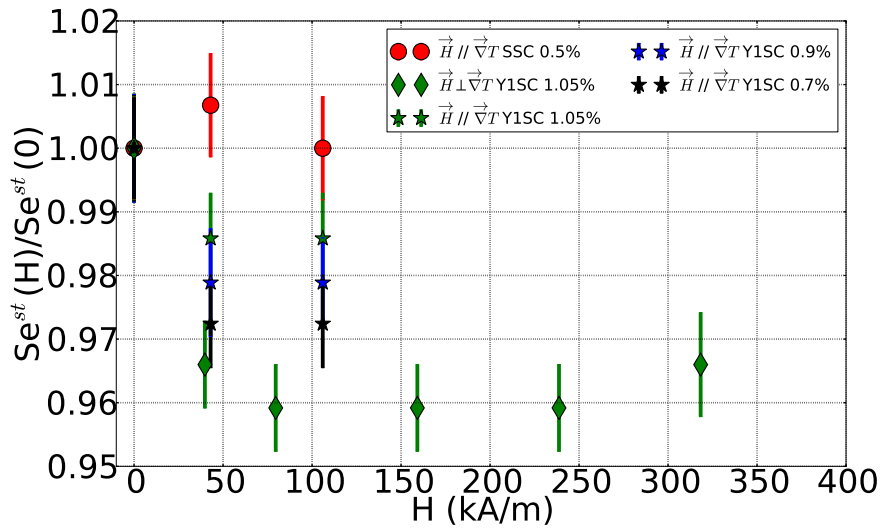
A nouveau, ψ_{dd} a été estimé à partir des données géométriques de l'échantillon supposé monodisperse. On trouve alors une valeur de $\psi_{dd} = 43$, pour $d = 11.9$ nm. La variation de coefficient Seebeck attendue pour les deux ferrofluides étudiés est, encore, très faible et n'est pas mesurable avec notre dispositif expérimental (figure 7.10b). Comme attendu, on observe une saturation en champ plus rapide pour les grosses nanoparticules, de moment magnétique important, que pour les plus petites. Les mesures expérimentales, réalisées sous champs magnétiques parallèle et perpendiculaire (figure 7.11a) tendent à confirmer le tracé théorique. On notera tout de même un léger accroissement du coefficient Seebeck initial mesuré sous champ magnétique parallèle pour FF-SSC et FF-Y1SC, de 1 à 2 %. Si cette variation ne sort pas des barres d'erreur pour FF-SSC et en sort très faiblement pour FF-Y1SC, son observation pour toutes les concentrations ainsi que son effet plus important pour les grosses particules soutiendraient l'existence d'un effet véritable. Si ce dernier est avéré, le signe de la variation, bien que prometteur pour les applications, est étonnant : les nanoparticules étant de charge négative, une diminution de Se^{ini} est attendue. Une explication envisageable de cet accroissement serait une variation de l'entropie de transfert d'Eastman \hat{S}_{NP}^0 avec le champ magnétique, liée par exemple à des phénomènes réversibles d'agrégation.

7.3.2.3 Coefficient Seebeck stationnaire

A l'état stationnaire, contrairement à ce qui avait été observé pour les deux autres ferrofluides étudiés, FF-DMSO et FF-TBuA, le coefficient Seebeck diminue nettement lorsqu'un champ magnétique est appliqué. L'origine de cette décroissance, tout comme la variation du coefficient Seebeck stationnaire présentée au chapitre 6, n'est pas encore



(a)



(b)

FIGURE 7.11 – (a) : Se^{ini} expérimental sous champ magnétique parallèle pour FF-SSC à $\phi = 0,5\%$ et FF-Y1SC à $\phi = 0,7$ et $0,9\%$, ainsi que FF-Y1SC à $\phi = 1,05\%$ sous champs parallèle et perpendiculaire. (b) : Se^{st} expérimental sous champ magnétique parallèle pour FF-SSC à $\phi = 0,5\%$ et FF-Y1SC à $\phi = 0,7$ et $0,9\%$, ainsi que FF-Y1SC à $\phi = 1,05\%$ sous champs parallèle et perpendiculaire. Les barres d'erreur correspondent à deux fois l'écart à la moyenne (intervalle de confiance de 95 %).

établie mais est vraisemblablement liée également à des phénomènes d'adsorption et de concentration au niveau des électrodes. Une partie de ces phénomènes semble, comme pour FF-DMSO et FF-TBuA, diminuer en présence d'un champ magnétique, probablement à cause d'interactions magnétiques entre les nanoparticules. Afin de mettre en évidence ces effets sous champ magnétique, plusieurs pistes sont envisagées. Tout d'abord, nous envisageons de modéliser les interactions entre les particules et les électrodes de platine à l'aide de simulations numériques utilisant la méthode de Monte-Carlo (cette méthode sera présentée au chapitre 9). Expérimentalement, nous sommes également en train de préparer des mesures de réflectivité de rayons X au synchrotron Soleil. Ces mesures expérimentales *in-situ* permettront de connaître plus en détail les phénomènes interfaciaux et leur dynamique.

Deuxième partie

Supercondensateurs à charge thermique à base de liquides ioniques

Chapitre 8

Supercondensateurs à charge thermique

Sommaire

8.1 Introduction	198
8.2 Interface électrode/liquide	198
8.2.1 Électrolytes dilués : double couche électrique	198
8.2.1.1 Modèle de Helmholtz	199
8.2.1.2 Théorie de Gouy-Chapman	199
Expression du potentiel	199
Expression de la capacité différentielle	200
8.2.1.3 Modèle de Gouy-Chapman-Stern	201
8.2.2 Liquides ioniques	203
8.2.2.1 Théories	204
8.2.2.2 Simulations	205
Modèles jouets	205
Modèles atomistiques	206
8.2.2.3 Résultats expérimentaux	207
8.2.2.4 Résumé	208
8.3 Supercondensateurs à charge thermique	208
8.3.1 Effets thermoélectriques en l'absence de couple redox	209
8.3.1.1 Dépendance de la double couche avec la température	209
8.3.1.2 Effet Soret	209
8.3.1.3 Effet Seebeck interne	209
8.3.1.4 Coefficient Seebeck en présence d'un gradient de température	209
8.3.2 Supercondensateurs à charge thermique	210
8.3.2.1 Avec gradient de température	211
Principe	211
Considérations énergétiques	212
TCS aqueux	212
TCS à base de liquides ou solides complexes	213
8.3.2.2 Charges / décharges isothermes	214
Récupération de l'énergie résiduelle	214
Cycle thermodynamique	215
8.3.2.3 Résumé	215

8.1 Introduction

Dans la seconde partie de ce manuscrit de thèse nous nous concentrerons sur les propriétés thermoélectriques des liquides complexes en l'absence de couple redox en solution. Dans de tels liquides, un courant électrique continu ne peut pas pénétrer dans la cellule¹ et les phénomènes thermoélectriques auront donc lieu aux interfaces électrode/liquide. Bien que les systèmes de mesure expérimentaux et les électrodes utilisés dans cette section soient les mêmes que ceux présentés dans la première partie de ce manuscrit, les systèmes considérés sont fondamentalement différents. Ainsi on considérera les électrodes de platine utilisées comme *idéalement polarisables*, c'est à dire qu'aucune charge électrique ne pourra transiter du métal vers la solution. Nous nous intéresserons tout d'abord dans ce chapitre aux propriétés des interfaces électrode/liquide, dans les électrolytes classiques et dans les liquides ioniques (section 8.2). Dans une seconde partie, l'état de l'art des supercondensateurs à charge thermique, capables de convertir une différence de chaleur en électricité en utilisant les propriétés des interfaces solide/liquide, sera présenté (section 8.3). Bien que les mécanismes sous-jacents soient foncièrement différents, pour une cellule thermogalvanique ou pour un supercondensateur à charge thermique, nous utiliserons, par abus de langage, toujours le terme coefficient Seebeck pour décrire l'accroissement du potentiel ΔV entre deux électrodes soumises à une différence de température ΔT selon la relation :

$$Se = - \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (8.1)$$

8.2 Interface électrode/liquide

La nature de l'interface entre une électrode conductrice et un liquide est un sujet complexe étudié depuis plus de deux cents ans. Si cette interface est relativement bien comprise pour des électrolytes liquides dilués avec la formation d'une *double couche électrique* dans le liquide, elle est encore assez mystérieuse pour les électrolytes très concentrés comme les liquides ioniques.

8.2.1 Électrolytes dilués : double couche électrique

Plusieurs modèles ont été proposés depuis le XIX^{ème} siècle pour comprendre la nature de l'interface entre une électrode conductrice et un électrolyte liquide[27]. A l'équilibre thermodynamique, une telle électrode est équipotentielle et aucun champ électrique interne n'existe dans son volume. Une éventuelle charge électrique en excès ne pourra donc se situer que sur la surface de l'électrode, au sein d'une couche d'épaisseur caractéristique inférieure à 10^{-11} m[27]. Lorsqu'une telle électrode est plongée dans un liquide, le potentiel de l'électrode V_{elec} et le potentiel au sein du liquide à une distance aussi grande que l'on voudra de l'électrode V_{liq} ne sont généralement pas égaux. Il se produit alors une organisation des molécules du liquide au voisinage de l'interface afin de permettre la continuité du potentiel entre ces deux valeurs extrêmes. Cette organisation peut être décrite dans le cadre du modèle de Gouy-Chapman-Stern détaillé ci-dessous.

1. Aucune processus faradique ne pourra donc avoir lieu.

8.2.1.1 Modèle de Helmholtz

Un des premiers modèles de l'interface électrode/liquide a été proposé par Helmholtz [305, 306] dans la seconde moitié du XIX^{ème} siècle. Ce modèle consiste à considérer que les ions présents dans le liquide de charges opposées à celle de l'électrode forment une couche compacte au voisinage de celle-ci et de même charge surfacique en valeur absolue. L'ensemble constitué de l'électrode et de la couche ionique forme donc un condensateur plan de charge surfacique égale à :

$$\sigma = \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot (V_{\text{elec}} - V_{\text{liq}})}{d} \quad (8.2)$$

avec ϵ_0 la permittivité du vide, ϵ_r la permittivité relative du milieu diélectrique et d la distance entre les deux couches chargées. On peut alors exprimer la capacité différentielle comme :

$$C_d = \frac{d\sigma}{d(V_{\text{elec}} - V_{\text{liq}})} = \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r}{d} \quad (8.3)$$

Cette capacité, sous l'hypothèse supposée ici que ni ϵ_r , ni d ne varient, est donc indépendante du potentiel, mettant en lumière une des principales limites de ce modèle. En effet, il a été démontré expérimentalement que la capacité différentielle dépend de manière conséquente du potentiel appliqué[27].

8.2.1.2 Théorie de Gouy-Chapman

Au début du XX^{ème} siècle, Gouy[111] et Chapman[59] ont proposé indépendamment la théorie éponyme. Leur théorie est basée sur la réflexion suivante : bien que les charges de l'électrode soient forcément surfaciques, il n'y a aucune raison pour qu'il en soit de même dans le liquide. Gouy et Chapman ont ainsi proposé que dans le liquide, à proximité de l'interface, les charges se répartissent dans une couche diffuse de taille caractéristique d variable selon la différence de potentiel appliquée ou la concentration en électrolyte. Ainsi, plus $|V_{\text{elec}} - V_{\text{liq}}|$ sera importante, plus la charge surfacique de l'électrode sera importante et la couche sera compacte au sein du liquide. De même, plus la concentration en ions sera importante dans la solution et plus la couche sera fine. Ces deux interprétations qualitatives impliquent un accroissement de la capacité différentielle avec la force ionique de la solution et le potentiel de l'électrode, en accord avec les résultats expérimentaux, par exemple sur électrode de mercure en solution aqueuse[112].

Expression du potentiel On considère désormais une électrode plane verticale dont l'interface se situe exactement dans le plan $x = 0$. Le liquide occupe alors le volume défini par $x > 0$. Dans le cadre de la théorie de Gouy-Chapman, il est possible d'exprimer le potentiel à l'équilibre thermodynamique dans la couche diffuse chargée selon l'équation de Poisson-Boltzmann, en considérant les charges ioniques comme ponctuelles :

$$\frac{d^2(V(x) - V_{\text{liq}})}{dx^2} = -\frac{e}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r} \sum_i n_i^0 \cdot z_i \cdot \exp\left(\frac{-z_i \cdot e \cdot (V(x) - V_{\text{liq}})}{k_B \cdot T}\right) \quad (8.4)$$

La somme porte sur tous les ions i en solution, avec $V(x)$ le potentiel dans le liquide à une distance x de l'électrode, e la charge élémentaire, n_i^0 la concentration en ion i à une distance arbitrairement grande de l'électrode et z_i le nombre de charge de l'ion i . On considérera par la suite le potentiel V_{liq} comme le potentiel de référence et on notera donc

$V_{\text{liq}} = 0$. L'équation 8.4 est une équation différentielle du second ordre dont la solution s'écrit, en utilisant l'annulation de $V(x)$ et de dV/dx lorsque $x \rightarrow \infty$ [27] :

$$\left(\frac{dV(x)}{dx}\right)^2 = \frac{2 \cdot k_B \cdot T}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r} \sum_i n_i^0 \cdot \left[\exp\left(-\frac{z_i \cdot e \cdot V(x)}{k_B \cdot T}\right) - 1 \right] \quad (8.5)$$

Électrolyte symétrique Cette équation se simplifie considérablement pour un électrolyte symétrique, c'est à dire de la forme $A^{z+}B^{z-}$ de concentration infiniment loin de l'électrode égale à n^0 . Pour un tel électrolyte, l'équation différentielle du première ordre s'écrit² :

$$\frac{dV(x)}{dx} = -\sqrt{\frac{8 \cdot k_B \cdot T \cdot n^0}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r}} \cdot \sinh\left(\frac{z \cdot e \cdot V(x)}{2 \cdot k_B \cdot T}\right) \quad (8.6)$$

Cette équation peut être intégrée entre $x = 0$, $V(0) = V_{\text{elec}}$ et x . Le potentiel est alors donné par l'équation suivante :

$$\tanh\left(\frac{z \cdot e \cdot V(x)}{4 \cdot k_B \cdot T}\right) = \tanh\left(\frac{z \cdot e \cdot V_{\text{elec}}}{4 \cdot k_B \cdot T}\right) \cdot e^{-\frac{x}{\lambda_D}} \quad (8.7)$$

avec λ_D la longueur de Debye qui s'écrit dans le cas général comme :

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot k_B \cdot T}{\sum_i n_i^0 \cdot z_i^2 \cdot e^2}} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot k_B \cdot T}{2 \cdot I}} \quad (8.8)$$

avec I la force ionique de la solution, et

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot k_B \cdot T}{2 \cdot n^0 \cdot z^2 \cdot e^2}} \quad (8.9)$$

pour un électrolyte symétrique. Si le potentiel de l'électrode est faible, c'est-à-dire que $|z \cdot e \cdot V_{\text{elec}}| \ll k_B \cdot T$, il est possible de réécrire l'équation 8.7 en effectuant un développement limité au premier ordre pour obtenir le potentiel à une distance x de l'électrode :

$$V(x) = V_{\text{elec}} \cdot e^{-\frac{x}{\lambda_D}} \quad (8.10)$$

La longueur de Debye est donc, en première approximation, la taille caractéristique de la couche diffuse de Gouy et Chapman. Cette longueur diminue continûment lorsque la force ionique de la solution augmente. Pour un électrolyte symétrique de nombre de charge $z = 1$ à 25 °C, cette longueur varie de quelques angströms pour une concentration de l'ordre de 1 M à quelques dizaines de nanomètres pour une concentration de l'ordre de 0,1 mM.

Expression de la capacité différentielle Afin d'exprimer la capacité différentielle de l'interface électrode/liquide dans le cadre de la théorie de Gouy-Chapman, il nous faut tout d'abord exprimer la charge surfacique de l'électrode.

2. On aura utilisé la relation bien connue de trigonométrie hyperbolique suivante : $\cosh(x) - 1 = 2 \cdot \sinh^2\left(\frac{x}{2}\right)$.

Charge surfacique En appliquant le théorème de Gauss entre $x = 0^+$ et $x \rightarrow \infty$, la charge surfacique ionique σ_i contenue devant une surface unitaire d'électrode s'écrit :

$$\sigma_i = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \left(\frac{dV}{dx} \right)_{x=0} \quad (8.11)$$

D'où, en utilisant l'équation 8.5 :

$$|\sigma_i| = \sqrt{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot 2 \cdot k_B \cdot T \sum_i n_i^0 \cdot \left[\exp\left(-\frac{z_i \cdot e \cdot V_{\text{elec}}}{k_B \cdot T}\right) - 1 \right]} = |\sigma_M| \quad (8.12)$$

avec $\sigma_M = -\sigma_i$ la charge surfacique de l'électrode. Dans le cas d'un électrolyte symétrique, cette charge s'écrit plus simplement comme :

$$\sigma_M = \sqrt{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot 8 \cdot k_B \cdot T \cdot n^0} \cdot \sinh\left(\frac{z \cdot e \cdot V_{\text{elec}}}{2 \cdot k_B \cdot T}\right) \quad (8.13)$$

On remarque que la charge portée par l'électrode s'annule lorsque $V_{\text{elec}} = 0$, c'est à dire lorsque le potentiel de l'électrode est identique à celui de la solution à l'infini. Ce potentiel particulier sera appelé potentiel de charge nulle (ou potential of zero charge, PZC).

Capacité différentielle La capacité différentielle d'un électrolyte symétrique est donc :

$$C_d = \frac{d\sigma_M}{dV_{\text{elec}}} = \underbrace{\frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r}{\lambda_D}}_{\text{Condensateur plan}} \cdot \underbrace{\cosh\left(\frac{z \cdot e \cdot V_{\text{elec}}}{2 \cdot k_B \cdot T}\right)}_{\text{Terme dépendant de } V_{\text{elec}}} \quad (8.14)$$

La capacité différentielle de la couche diffuse est donc égale à la capacité d'un condensateur plan d'écart entre les armatures égal à la longueur de Debye, modifiée par un cosinus hyperbolique dépendant du rapport entre l'énergie électrique d'un ion à l'électrode et de l'énergie thermique (à un facteur 2 près). Le modèle de couche diffuse proposé par Gouy et Chapman présente donc une variation de la capacité différentielle avec le potentiel appliqué. Si cette capacité reproduit bien l'allure des mesures expérimentales pour des potentiels proches du PZC et à faible concentration ionique, la capacité décrite par l'équation 8.14 croît à l'infini avec le potentiel appliqué, contrairement à la saturation observée expérimentalement à forts potentiels. De plus, il a été montré que, quantitativement, les valeurs prédites par cette théorie sont beaucoup plus importantes que les valeurs mesurées[27]. L'origine de ces limitations provient notamment de l'hypothèse forte selon laquelle les ions peuvent être considérés comme des charges ponctuelles et peuvent donc s'approcher arbitrairement près de la surface de l'électrode conductrice ce qui n'est pas le cas en réalité. De plus, ce modèle ne prend en compte que les interactions électrostatiques de longue portée et non les interactions de plus courte portée, par exemple de type Van der Waals.

8.2.1.3 Modèle de Gouy-Chapman-Stern

Stern a proposé en 1924[280] de résoudre cette difficulté en ajoutant à la théorie de Gouy-Chapman un plan de plus proche approche des ions appelé *plan de Helmholtz externe* (outer Helmholtz plane, OHP). Ce plan est situé à une distance x_{OHP} , typiquement de l'ordre du rayon d'un ion entouré de sa couche de solvation soit quelques angströms,

de la surface de l'électrode. Dans ces conditions, le potentiel $V(x)$ à une distance $x > x_{\text{OHP}}$ de l'électrode est donné, toujours pour un électrolyte symétrique (voir équation 8.7), par :

$$\tanh\left(\frac{z \cdot e \cdot V(x)}{4 \cdot k_B \cdot T}\right) = \tanh\left(\frac{z \cdot e \cdot V_{\text{OHP}}}{4 \cdot k_B \cdot T}\right) \cdot e^{-\frac{x-x_{\text{OHP}}}{\lambda_D}} \quad (8.15)$$

avec V_{OHP} le potentiel du plan de Helmholtz externe.

A fort potentiel appliqué, la charge de l'électrode sera telle que des ions de charge opposée seront très fortement attirés par l'électrode tandis que les ions de même charge que l'électrode seront repoussés. Dans ce cas, il est possible que les ions de charge opposée à celle de l'électrode perdent leur couche de solvatation et s'adsorbent spécifiquement à la surface de l'électrode. Cette adsorption peut également avoir lieu même en l'absence d'interactions électrostatiques favorables avec l'électrode à cause de l'existence de forces non électrostatiques très fortes et de courte portée entre la surface de l'électrode et certains ions en solution. Il a ainsi été démontré que les ions chlorure, bromure et iodure s'adsorbent spécifiquement sur une électrode de mercure tandis que cette adsorption n'a pas lieu pour les ions fluorure, pourtant de même charge électrique[112].

Le plan formé par le centre des ions spécifiquement adsorbés, situé à la distance $x_{\text{IHP}} < x_{\text{OHP}}$, est appelé le *plan de Helmholtz interne* (inner Helmholtz plane, IHP). La structure de l'interface électrode/liquide est alors constituée d'un ensemble de deux couches : une couche compacte similaire au modèle du condensateur plan initialement proposé par Helmholtz et une couche diffuse, de taille caractéristique égale à la longueur de Debye, telle que proposée par Gouy et Chapman (figure 8.1). On parlera alors de *double couche électrique*. Cette double couche se comporte comme deux condensateurs mis en série dont la capacité différentielle totale est donnée par :

$$\frac{1}{C_d} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_D} \quad (8.16)$$

avec C_H la capacité de la couche de Helmholtz et C_D la capacité de la couche diffuse.

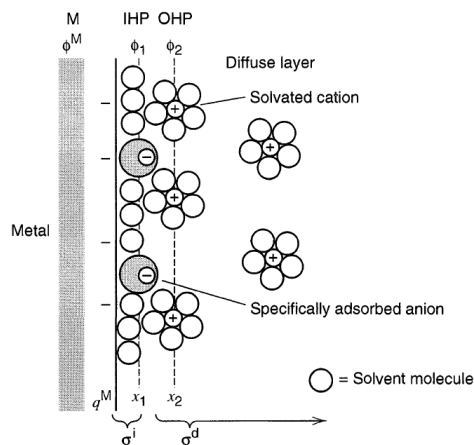


FIGURE 8.1 – Double couche électrique à l'interface entre un métal et une solution électrolytique dans le cadre du modèle de Gouy-Chapman-Stern. Les distances x_1 et x_2 correspondent respectivement aux plans interne et externe de Helmholtz. Les disques vides représentent les molécules du solvant, les disques grisés sont des espèces ioniques spécifiquement adsorbées à la surface de l'électrode et les disques contenant le signe + sont solvatés et forment la couche diffuse. Reproduit de [27], avec autorisation.

Il a été mis en évidence dans certains cas, lorsque l'électrode est électriquement chargée, qu'un excès d'ions de charges opposées s'adsorbe spécifiquement au niveau de l'IHP. Dans ce cas, la couche diffuse est constituée d'ions de même charge que l'électrode écrantant les charges en excès de l'IHP[27]. Dans tous les cas, la somme des charges surfaciques de ces deux couches est strictement égale, à l'équilibre, à l'opposé de la charge surfacique de l'électrode.

8.2.2 Liquides ioniques

Le modèle de Gouy-Chapman-Stern (GCS) introduit dans la section précédente est, bien que vieux d'environ un siècle, toujours le modèle de référence pour les interfaces électrode conductrice/liquide. Ce modèle donne de très bons résultats qualitatifs et quantitatifs, comme par exemple l'apparition d'un minimum de la capacité différentielle au PZC, pour les électrolytes dilués lorsque la tension appliquée est faible. Il repose cependant sur plusieurs hypothèses qui ne sont plus vérifiées pour les liquides ioniques, sels fondus à température ambiante et donc constitués uniquement d'ions[91] :

- Les ions ne peuvent plus être considérés comme des charges ponctuelles dans les liquides ioniques. En effet, il a été montré qu'une des raisons principales du point de fusion très bas de ces sels est la grande dissymétrie de taille et de forme entre le cation et l'anion[16]. De plus, dans la plupart des liquides ioniques, notamment ceux contenant des cations imidazolium, la charge est délocalisée sur plusieurs atomes, par exemple 5 pour l'EMIM, et n'est donc pas ponctuelle.
- La concentration en ions dans un liquide ionique, de l'ordre de 10 M, est telle que la longueur de Debye dans ces systèmes est inférieure à l'angström³, c'est-à-dire inférieure à la taille des ions et des atomes présents dans le milieu. Elle ne peut donc plus être considérée comme la taille caractéristique de la couche diffuse au sein du liquide.
- Le modèle GCS implique qu'à forte densité de charge sur l'électrode le nombre d'ions spécifiquement adsorbés dans la couche compacte (IHP) est tel que la compacité devient supérieure à 1, c'est à dire que la distance moyenne entre les ions devient inférieure à leur diamètre. Cela n'est bien entendu pas possible et avait été souligné bien avant le récent développement de l'intérêt pour les liquides ioniques, notamment par Freise dans les années 1950[97]. Cependant, dans les solvants traditionnels (eau ou solvants organiques) la tension à appliquer pour faire apparaître ces limitations est généralement supérieure à la tension maximale permise par le liquide et ces effets étaient alors uniquement théoriques. Au contraire, la large fenêtre électrochimique des liquides ioniques, qui peut être deux à trois fois plus importante que celle de l'eau, permet l'apparition d'effets inexpliqués dans le cadre de la théorie GCS à hauts potentiels.
- Enfin, la théorie GCS ne prend pas en compte les interactions non électrostatiques de courte portée entre ions ainsi que les interactions à plusieurs ions, pourtant fondamentales dans les liquides ioniques.

Le modèle GCS ne semble donc pas applicable aux liquides ioniques, ce qui a effectivement été confirmé numériquement et expérimentalement. Une des premières preuves numériques de ces limites a été apportée à la fin des années 1990 par Boda et coauteurs[40]. Leur simulation de Monte-Carlo d'un sel fondu à haute température a mis en évidence

3. Ainsi, pour de l'EMIMBF₄ pur de concentration égale à 6,5 M la longueur de Debye est de 10 pm.

un comportement qualitatif ne pouvant être reproduit avec la théorie GCS. Plus récemment, des mesures expérimentales de capacité différentielle ont souligné un comportement opposé à celui prédit par la théorie, à savoir qu'à l'interface entre une électrode d'or monocristalline (111) et du BMIMBF₄, C_d présente un maximum au point de charge nulle[183] (figure 8.2b). Depuis les années 2000, un travail de recherche conséquent a ainsi été développé pour comprendre plus finement les caractéristiques d'une interface entre un métal et un liquide ionique. Ce travail de recherche s'est articulé selon trois axes : recherche théorique, notamment à la suite de l'article pionnier de Kornyshev[170], recherche expérimentale (mesures électrochimiques, AFM, réflectivité de rayons X, spectroscopie RMN, ...) et simulations numériques, permises grâce au développement exponentiel des moyens de calcul au cours des dernières décennies.

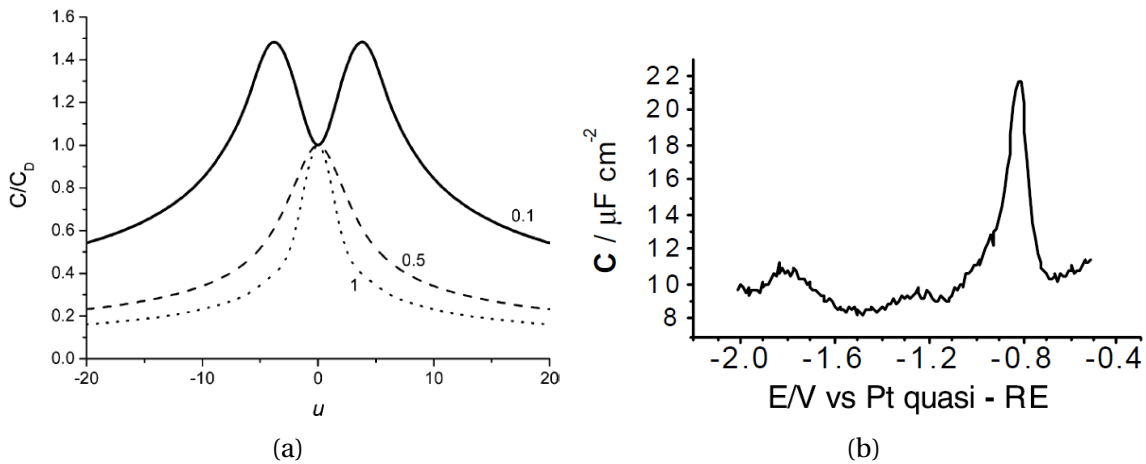


FIGURE 8.2 – (a) : capacité différentielle normalisée par la capacité de condensateur plan $C_D = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r / \lambda_D$ en fonction du potentiel appliqué réduit $u = z \cdot e \cdot V / (k_B \cdot T)$ pour $\gamma = 0, 1, 0,5$ et 1 d'après le modèle de Kornyshev. $u = 0$ correspond donc au PZC. Une courbe à deux bosses est observée pour $\gamma < 1/3$ alors qu'une unique bosse est observée pour $\gamma > 1/3$. Reproduit de [170] avec autorisation. Copyright 2007 American Chemical Society. (b) : capacité expérimentale en fonction du potentiel appliqué pour une électrode d'or monocristalline (111) en contact avec du BMIMBF₄. Un maximum apparaît nettement. Reproduit avec autorisation de [183].

8.2.2.1 Théories

La plupart des théories actuelles décrivant l'interface électrode/LI sont des théories de champ moyen. La première théorie en ce sens a été proposée par Kornyshev en 2007[170]. Afin de prendre en compte les effets stériques des ions, cette théorie impose une concentration maximale en ions (les cations et anions sont supposés de taille identique) et introduit un facteur de compacité γ représentant la fraction de volume occupée par le liquide ionique. Ainsi, $\gamma = 1$ correspond à un liquide ionique pur et $\gamma < 1$ signifie que le liquide ionique contient une fraction volumique non nulle de solvant (eau, solvant organique, ...). Dans le cadre de cette théorie, la capacité différentielle s'écrit :

$$C_d = C_d^{\text{GC}} \cdot \frac{1}{1 + 2 \cdot \gamma \cdot \sinh^2\left(\frac{z \cdot e \cdot V_{\text{IHP}}}{2 \cdot k_B \cdot T}\right)} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot \gamma \cdot \sinh^2\left(\frac{z \cdot e \cdot V_{\text{IHP}}}{2 \cdot k_B \cdot T}\right)}{\ln\left[1 + 2 \cdot \gamma \cdot \sinh^2\left(\frac{z \cdot e \cdot V_{\text{IHP}}}{2 \cdot k_B \cdot T}\right)\right]}} \quad (8.17)$$

avec C_d^{GC} la capacité différentielle de Gouy-Chapman obtenue à l'équation 8.14 et V_{IHP} le potentiel mesuré au niveau de la couche compacte. Ainsi, lorsque le facteur de compa-

cité tend vers zéro, c'est-à-dire que le liquide ionique devient infiniment dilué, la théorie GCS est retrouvée. À l'inverse, lorsque γ tend vers l'unité, la capacité différentielle présente un maximum au PZC et non un minimum (figure 8.2a). De même, à fort potentiel, la capacité décroît et ne croît plus exponentiellement. Enfin, le modèle de Kornyshev a mis en évidence une fraction volumique critique égale à 1/3 en dessous de laquelle la courbe présente deux bosses (figure 8.2a). On remarquera que la taille caractéristique de la double couche de Kornyshev croît avec le potentiel appliqué. À fort potentiel, elle s'écrit notamment :

$$\lambda_{\text{eff}} \approx \lambda_D \cdot \sqrt{2 \cdot \gamma \left| \frac{z \cdot e \cdot V_{\text{IHP}}}{k_B \cdot T} \right|} \quad (8.18)$$

Enfin, on notera que les équations du modèle de Kornyshev ont été reportées simultanément par Kilic dans le contexte différent des électrolytes dilués en présence de fortes tensions appliquées[161]. De plus, Oldham a retrouvé une équation similaire à celle obtenue pour le cas $\gamma = 1$ en introduisant une répulsion sphérique au modèle GCS[226].

8.2.2.2 Simulations

Bien que de nouveaux modèles théoriques en accord qualitatif avec les résultats expérimentaux aient été proposés ces dernières années, ces modèles présentent des limites difficiles à dépasser[91] telle la prise en compte correcte des interactions à plusieurs corps, des effets liés à la structure moléculaire des ions et de la géométrie et composition des électrodes. Si les premières simulations datent des années 1980 dans des sels fondus à haute température[132], la concomitance de l'intérêt pour les liquides ioniques avec le développement de moyens de calcul puissants dans les dernières décennies a permis le développement rapide de simulations numériques performantes avant même l'obtention de résultats expérimentaux. Ces simulations sont ainsi utilisées de manière prédictive plutôt qu'explicative. Deux classes de simulations numériques peuvent être distinguées : les modèles jouets, utilisant une représentation simplifiée des ions en solution, et les modèles atomistiques décrivant plus précisément les distributions de charge et géométries des molécules en jeu.

Modèles jouets Les modèles jouets utilisent des représentations grossières des molécules. Chaque molécule est ainsi représentée par une sphère chargée (deux ou trois sphères pour les modèles les plus développés[88, 106, 213, 212]) de taille éventuellement différente pour le cation et l'anion[89, 90]. Ces modèles visent donc à mettre en évidence les comportements les plus flagrants des liquides ioniques dans leur ensemble sans se concentrer sur les aspects liés à un liquide ionique en particulier, qui seront étudiés par des modèles atomistiques. De tels modèles ont ainsi réussi à mettre en évidence la forme en cloche de la capacité différentielle proposée par le modèle de Kornyshev. Un des principaux résultats de ces modèles a également été de démontrer l'existence de deux régimes de double couche distincts dans les liquides ioniques : le *surécrantage* (overscreening) et l'*encombrement* (crowding).

Lorsque le potentiel est relativement faible, les corrélations entre ions entraînent un surécrantage (figure 8.3a) : les ions de la première couche, de signe opposé à celui de la charge de l'électrode, sont présents en quantité plus importante que la charge de l'électrode, les ions de la seconde couche, de même signe que l'électrode sont présents en quantité plus importante que la charge additionnelle ajoutée à la première couche, etc... On observe ainsi une structure oscillante pouvant s'étendre sur plusieurs nanomètres. Lorsque le potentiel est très important, les ions de la première couche ne peuvent pas

compenser la charge électrique de l'électrode même à compacité maximale. La seconde couche présente alors également un excès d'ions de signe opposé à celui de l'électrode. Seule la troisième couche est composée d'ions de même signe que l'électrode (figure 8.3b). Cet effet, appelé encombrement, a été mis en évidence numériquement par Fedorov et coauteurs[90] et analytiquement par Bazant et coauteurs[29].

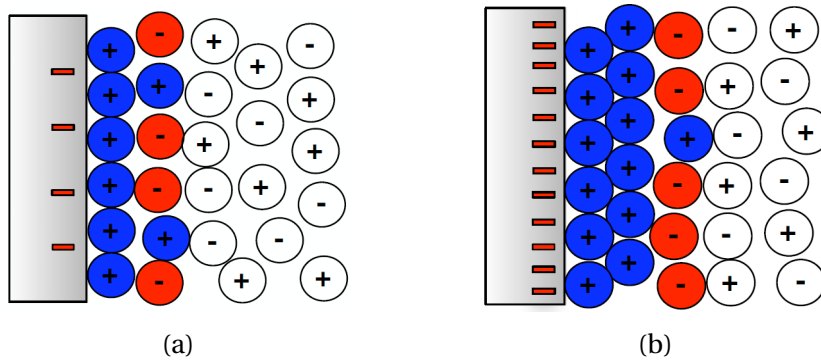


FIGURE 8.3 – (a) : surcrantage à faible potentiel, $V = 10 \cdot k_B \cdot T / e$. La charge surfacique de l'électrode est surcrantée par la première couche ionique de cations, ce qui est corrigé par un excès d'anions dans la seconde couche. (b) : encombrement à potentiel élevé $V = 100 \cdot k_B \cdot T / e$. La première couche de cations, à saturation, ne peut pas contrebalancer la charge de l'électrode et la seconde couche est alors également composée de cations. Reproduit de [29] avec autorisation.

Modèles atomistiques Dans les modèles atomistiques, les molécules des cations et anions sont décrites au niveau atomique et les interactions entre atomes sont prises en compte[186]. Ces modèles permettent de décrire plus précisément les comportements d'un liquide ionique donné et d'obtenir des valeurs comparables avec les données expérimentales (capacité différentielle en fonction du potentiel par exemple) ou de faire des prédictions. Ainsi Vatamanu et coauteurs[296] se sont intéressés aux propriétés de l'interface entre une électrode de graphite et le PMPyrTFSI. Leurs résultats ont démontré l'existence de courbes de capacité en fonction du potentiel à deux bosses aux basses températures et à une seule bosse aux hautes. L'apparition de ces maxima a été reliée à une réorganisation spatiale des molécules au voisinage de l'électrode et souligne l'importance de l'asymétrie géométrique entre le cation et l'anion. Plus récemment, Paek et coauteurs[231] se sont intéressés au BMIMPF6 à une interface avec du graphène. Leurs résultats ont démontré que ce liquide présentait bien une succession de couches alternant cations et anions sur environ 3 nm (5 à 6 couches). Le phénomène de surcrantage a également été mis en évidence pour des charges surfaciques modérées. Enfin, Feng et coauteurs[92] ont démontré dans le BMIMPF6 et le BMIMTFSI que la présence de faibles quantités d'eau dans les liquides ioniques, ce qui est souvent le cas expérimentalement, modifie légèrement les propriétés de l'interface : les molécules d'eau s'adsorbent préférentiellement sur l'électrode.

Les simulations numériques atomistiques ont également pu mettre en évidence les effets importants de la géométrie de l'électrode et notamment la présence de nanopores⁴. La présence de ces pores permet d'obtenir des capacités simulées très importantes, via un confinement plus important des ions à proximité de la surface et une destruction du phénomène de surcrantage lié au confinement dans le pore qui ne permet la présence que d'une unique couche ionique[211].

4. De telles électrodes sont prometteuses, du fait de leur grande surface massique, pour la fabrication de supercondensateurs.

8.2.2.3 Résultats expérimentaux

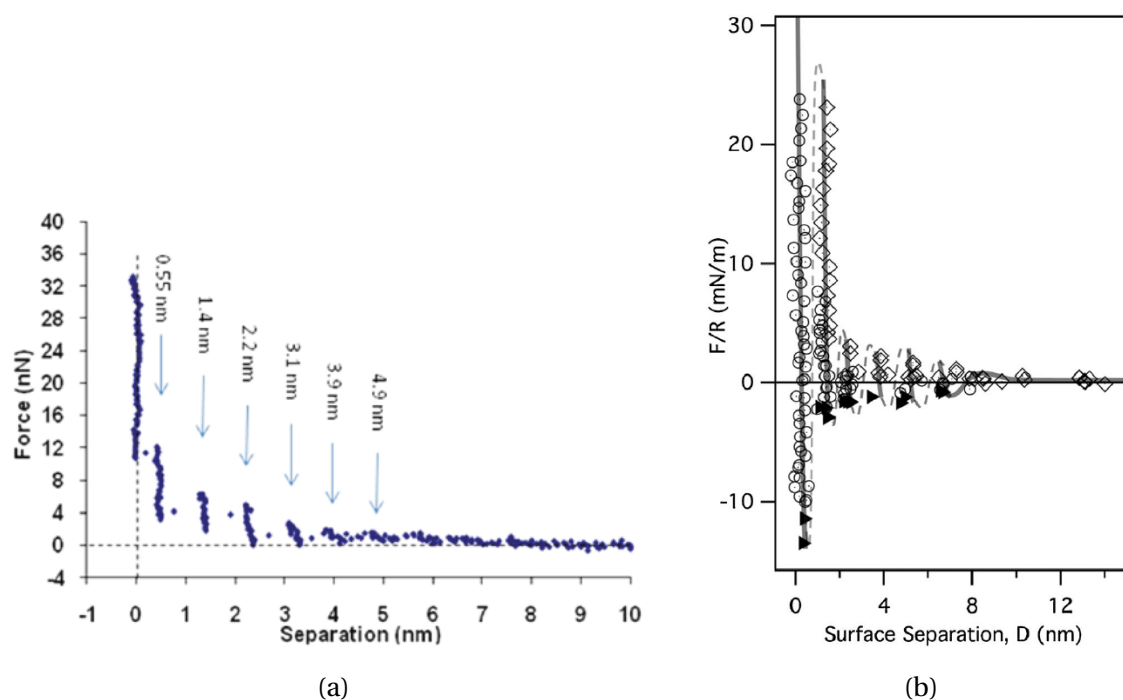


FIGURE 8.4 – (a) : mesures AFM de la force en fonction de la distance à l'électrode pour une interface entre une électrode d'or monocristalline (111) et de l'EMIMFAP. Reproduit avec autorisation de [124]. Copyright 2011 American Chemical Society. (b) : mesures avec un appareil à force de surface de la force en fonction de la distance au solide pour une lame de mica en contact avec du BMIMTFSI. Reproduit de [234] avec autorisation.

Depuis les années 2000, l'interface entre un liquide ionique et une électrode a été étudiée expérimentalement au moyen de nombreux dispositifs expérimentaux : spectrométrie SFG[23], spectroscopie d'impédance[270], AFM[124], appareil à force de surface[234], microscopie à effet tunnel (STM)[75], spectroscopie Raman[185] ou encore la combinaison de plusieurs de ces techniques[55, 20]. Afin de pouvoir observer les multiples couches formées au niveau de l'interface, les techniques expérimentales doivent pouvoir observer l'interface sur plusieurs nanomètres avec une précision de l'ordre de l'angström. Ces résultats expérimentaux ont, d'une part, apporté des preuves expérimentales à la théorie de champ moyen introduite par Kornyshev avec l'observation de courbes de capacité différentielle en fonction de la tension appliquée présentant un (figure 8.2b) ou deux maxima. Ces mesures expérimentales ont également mis en évidence une forte dépendance de la forme de la courbe obtenue avec la nature de l'électrode. Ainsi, certains liquides ioniques présentent une courbe de capacité en fonction du potentiel « en U » pour une électrode en carbone vitreux mais en forme de cloche pour une électrode en platine ou en or ([91] ou figure 8.2b). D'autre part, les résultats numériques de la formation de structures en couches compactes à proximité d'une électrode ont également été confirmés expérimentalement[125]. Ainsi, des mesures AFM à l'interface entre une électrode d'or monocristalline (111) et une solution d'EMIMFAP ont mis en évidence la formation de sept couches au voisinage de l'électrode (figure 8.4a). De même, Perkin et coauteurs[234] ont publié des résultats similaires à l'interface entre une surface de mica et du BMIMTFSI. Une succession de six couches ioniques sur une distance d'environ 8 nanomètres est très nettement visible sur la figure 8.4b. Enfin, une étude combinant des analyses AFM et STM

in-situ à l'interface entre une électrode d'or monocristalline (111) et du HMIMFAP a démontré une forte dépendance du nombre de couches ioniques avec le potentiel appliqué à l'électrode[55].

8.2.2.4 Résumé

L'interface entre un liquide ionique et une électrode conductrice est un sujet particulièrement complexe. Le modèle classique de double couche de Gouy-Chapman-Stern n'est plus valable, notamment à cause des corrélations entre ions résultant de leur concentration extrêmement élevée et des interactions stériques des molécules qui ne peuvent plus être considérées comme ponctuelles. Depuis la fin des années 2000, avec notamment le travail pionnier de Kornyshev, plusieurs modèles théoriques de champ moyen ont été développés. Ces modèles relativement simples ont été confirmés qualitativement récemment par un grand nombre de simulations numériques et de mesures expérimentales. Ces travaux mettent en évidence une structure en couches compactes à l'interface qui pénètre assez profondément à l'intérieur du liquide (sur plusieurs nanomètres). Cette structure est fortement dépendante du potentiel appliqué à l'électrode. Ainsi, des phénomènes de surcrantage sont présents aux potentiels faibles à modérés, et à forts potentiels des phénomènes d'encombrement apparaissent.

8.3 Supercondensateurs à charge thermique

En l'absence de couple redox et en conditions isothermes, le potentiel d'une électrode métallique idéalement polarisable plongée dans un électrolyte dépendra donc de la formation d'une double couche électrique à son interface. La configuration de la double couche et donc le potentiel de l'électrode dépendent de la température. Cet effet peut alors être mis à profit pour convertir l'énergie thermique en énergie électrique et a été proposé pour la première fois en 2007 par Qiao et coauteurs[240]. Dans le dispositif initialement proposé par Qiao, deux électrodes sont placées dans une solution aqueuse de chlorure de sodium à 37 % et portées à différentes températures. Initialement, lorsque les deux électrodes sont isothermes, la différence de potentiel mesurée est nulle. Au fur et à mesure que la température de l'électrode chaude croît la double couche se trouve modifiée et une différence de potentiel apparaît entre les deux électrodes. Cette différence de potentiel est d'environ 9 mV/K pour la solution de chlorure de sodium étudiée avec des électrodes en monel nanoporeux. Qiao et coauteurs ont nommé ce type de systèmes des supercondensateurs à charge thermique⁵ (TCS).

Depuis 2007, plusieurs études ont été réalisées concernant les supercondensateurs à charge thermique, en milieu aqueux par le groupe de Qiao[180, 179, 181, 182, 239, 240], dans des liquides ou solides complexes, liquides ioniques par Bonetti et coauteurs[41] et polymères solides ou liquides par le groupe de Crispin[328, 310] et Kim et coauteurs[162] ou encore à partir de supercondensateurs commerciaux[122, 311]. Plus récemment, Alzubaidi et coauteurs[10] ont publié un article de synthèse sur la technologie prometteuse que sont les supercondensateurs à charge thermique. Ces recherches ont ainsi mis en évidence plusieurs mécanismes à l'œuvre dans les processus de conversion d'énergie thermique en énergie électrique.

5. Ces condensateurs à charge thermique utilisent le même type de cellule et les mêmes phénomènes physiques de stockage que les supercondensateurs à double couche électrique classiques, permettant de stocker et de libérer rapidement de grandes quantités d'énergie. Ils seront donc appelés également supercondensateurs.

8.3.1 Effets thermoélectriques en l'absence de couple redox

En l'absence de couple redox, la différence de potentiel entre deux électrodes idéalement polarisables *identiques* soumises à deux températures différentes dépend d'au moins trois phénomènes : la dépendance de la double couche avec la température, l'effet Seebeck interne au sein du liquide et l'effet Soret.

8.3.1.1 Dépendance de la double couche avec la température

Le premier effet, mis en évidence par les travaux pionniers du groupe de Qiao, est la dépendance de la double couche électrique et donc du potentiel de l'électrode avec la température. Cet effet dépend uniquement de la température de l'électrode et du liquide environnant. Ainsi, si on place deux électrodes identiques dans une solution parfaitement homogène et qu'une des électrodes est chauffée par rapport à l'autre, la double couche électrique de l'électrode chaude sera modifiée ce qui se traduira par l'apparition d'une tension entre les deux électrodes. Le coefficient Seebeck de cette cellule sera alors défini comme :

$$Se = - \frac{\phi_{\text{chaud}}^{dl} - \phi_{\text{froid}}^{dl}}{\Delta T} \quad (8.19)$$

avec ϕ_{chaud}^{dl} et ϕ_{froid}^{dl} les potentiels électrostatiques interfaciaux de l'électrode chaude et de l'électrode froide respectivement et ΔT la différence de température entre les deux électrodes. On notera qu'en présence d'électrodes idéalement polarisables non identiques, une différence de potentiel est susceptible d'être présente même en l'absence de potentiel. Ce décalage sera alors à soustraire lors du calcul du coefficient Seebeck.

8.3.1.2 Effet Soret

L'effet proposé au paragraphe précédent peut encore être accru en considérant l'effet Soret des différentes espèces en solution. En effet, sous l'effet d'un gradient de température entre les deux électrodes, les espèces en solution vont migrer. Si l'effet Soret d'au moins une des espèces est suffisamment important (par exemple pour des ferrofluides) et que l'on attend suffisamment longtemps pour atteindre l'équilibre de Soret, les concentrations ioniques à proximité de l'une et de l'autre électrode seront modifiées ce qui influencera également les deux doubles couches électriques, ne serait-ce qu'en faisant varier la force ionique locale. En choisissant une solution adaptée, il est donc possible de mettre à profit l'effet Soret pour accroître le coefficient Seebeck mesuré entre les deux électrodes.

8.3.1.3 Effet Seebeck interne

Enfin, comme nous l'avons vu au chapitre 3, en présence d'un gradient de température une solution ionique présentera un champ électrique interne dans le volume de la solution. Ce champ électrique est associé à un coefficient Seebeck interne donné par les équations 3.152 et 3.161 aux états initiaux et finaux respectivement. Cet effet Seebeck interne s'ajoute à la variation de la double couche et à l'effet Soret lorsque la cellule est soumise à un gradient de température[41].

8.3.1.4 Coefficient Seebeck en présence d'un gradient de température

Le coefficient Seebeck total d'un supercapaciteur à charge thermique en présence d'un gradient de température entre les deux électrodes est la somme des trois effets pré-

cédents et s'écrit :

$$Se = -\frac{\Delta V}{\Delta T} = \underbrace{\text{Volume de la solution}}_{Se_{\text{int}}} - \underbrace{\text{Contribution surfacique du potentiel de double couche}}_{\frac{d\phi^{dl}}{dT}} \quad (8.20)$$

avec ΔV la différence de potentiel entre l'électrode chaude et l'électrode froide. Le premier terme du membre de droite de cette équation est ainsi un terme purement volumique lié au champ électrique interne dans la solution. Le second terme de l'équation est quant à lui purement surfacique. Il dépend de la variation du potentiel de double couche avec la température et inclut deux effets : la variation du potentiel de double couche générée par la variation de température, toutes choses étant égales par ailleurs, et la variation du potentiel de double couche liée à la variation de concentration due à la thermodiffusion des ions. Dans le cas général ce terme peut ainsi s'écrire, à l'équilibre de Soret :

$$\frac{d\phi^{dl}}{dT} = \left(\frac{\partial\phi^{dl}}{\partial T}\right)_{n_i} + \sum_i \left(\frac{\partial\phi^{dl}}{\partial n_i}\right)_T \cdot \frac{dn_i}{dT} \quad (8.21)$$

où la somme porte sur toutes les espèces en solution et n_i est la concentration de l'espèce i au voisinage de l'électrode.

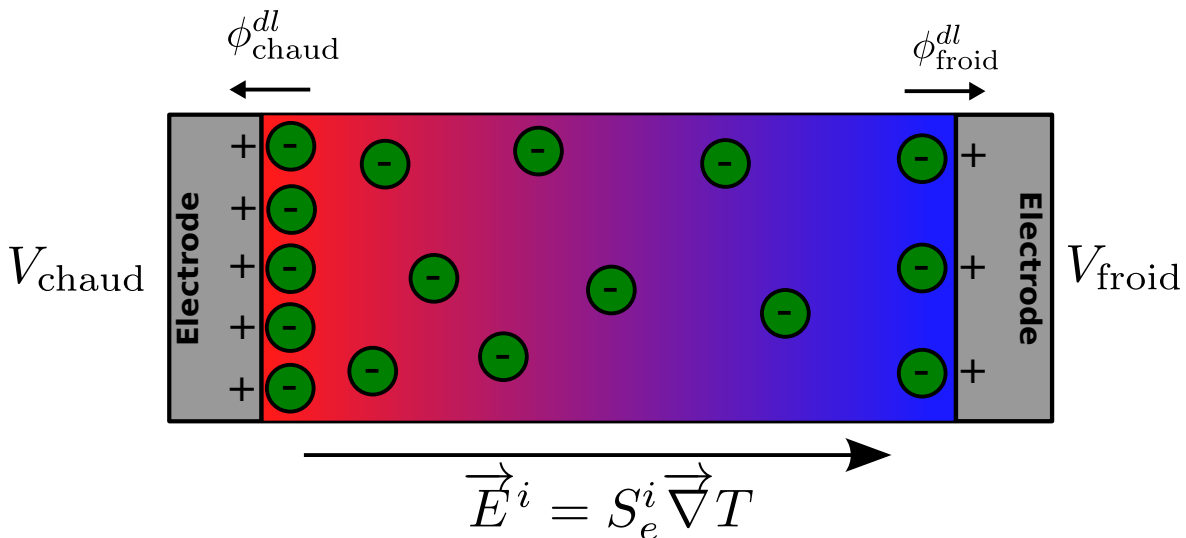


FIGURE 8.5 – Schéma des effets thermoélectriques dans un supercondensateur. Pour une lecture plus simple, seuls les anions ont été représentés. Les trois effets thermoélectriques principaux sont présents en l'absence de couple redox. L'effet Soret des anions thermophiles crée un gradient de concentration dans la cellule. Ce gradient, combiné à la variation de la température des électrodes entraîne un réarrangement des doubles couches et une modification des potentiels interfaciaux ϕ^{dl} . Au sein du volume de la cellule, la thermodiffusion génère une champ électrique interne qui s'ajoute aux phénomènes surfaciques.

8.3.2 Supercondensateurs à charge thermique

Depuis le premier article du groupe de Qiao en 2007, plusieurs concepts de supercondensateurs à charge thermique ont été proposés. Ces concepts peuvent se distinguer en deux groupes : ceux pour lesquels un gradient de température est appliqué et ceux pour lesquels la température est appliquée de manière isotherme.

8.3.2.1 Avec gradient de température

En présence d'un gradient de température, le principe de fonctionnement du TCS ne nécessite pas d'apport d'énergie électrique. Contrairement aux cellules thermogalvaniques, le courant ne pouvant pas traverser la cellule, le fonctionnement d'un tel supercondensateur doit être cyclique, utilisant par exemple l'énergie solaire avec l'alternance jour/nuit pour fonctionner.

Principe Le principe de fonctionnement d'un supercondensateur à charge thermique en présence d'un gradient de température a été mis en évidence par les travaux récents du groupe de Crispin [330, 310]. Ce principe est le suivant (figure 8.6) :

- (i) Initialement la cellule est isotherme et la différence de potentiel en circuit ouvert entre les deux électrodes identiques est nulle. Une électrode est alors chauffée et une différence de potentiel apparaît aux bornes du supercondensateur jusqu'à atteindre un état stationnaire.
- (ii) Une fois l'état stationnaire atteint, la cellule est connectée à une résistance de charge. Un courant est mesuré entre les deux électrodes jusqu'à annulation de la différence de potentiel. Le supercondensateur est alors chargé et l'intégration du courant en fonction du temps permet de calculer la charge électrique stockée.
- (iii) Le supercondensateur est passé en circuit ouvert et l'électrode chaude est refroidie jusqu'à retrouver une cellule isotherme. Une différence de potentiel de signe opposé à celle de l'étape (i) est alors observée, résultant de l'accumulation des charges transférées lors de l'étape (ii).
- (iv) La cellule est de nouveau connectée à une résistance et un courant en sens opposé à celui de l'étape (ii) est observé jusqu'à annulation du potentiel. Le supercondensateur a ainsi été déchargé et le cycle peut recommencer.

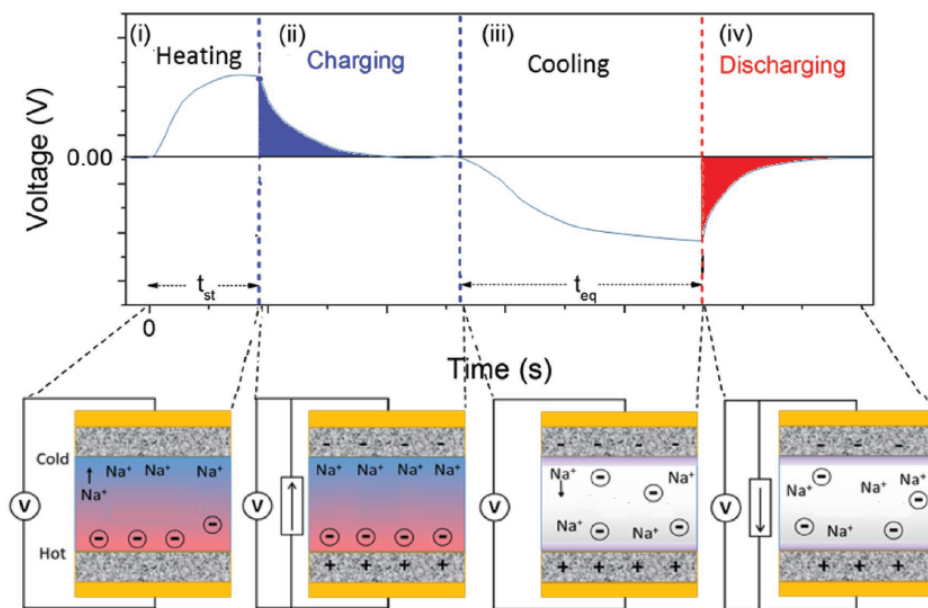


FIGURE 8.6 – Principe de fonctionnement d'un supercondensateur à charge thermique en présence d'un gradient de température. L'électrolyte est composé de poly(styrène sulfonate) de sodium. Reproduit de [310] avec autorisation.

Considérations énergétiques L'énergie stockée dans un tel supercondensateur à l'équilibre sera, comme pour les condensateurs classiques, proportionnelle au carré de la tension selon l'équation bien connue :

$$E = \frac{C \cdot \Delta V^2}{2} = \frac{Q^2}{2 \cdot C} \quad (8.22)$$

avec C la capacité du supercondensateur et Q la charge totale stockée à l'équilibre sur chacune des électrodes. Cette dernière s'écrit[310] :

$$Q = C \cdot \Delta V = C \cdot S_e \cdot \Delta T \quad (8.23)$$

La capacité du condensateur et la charge Q sont toutes deux proportionnelles à la surface de l'électrode en contact avec le liquide. Afin de maximiser l'énergie électrique récupérable à chaque cycle, il sera donc particulièrement intéressant d'utiliser des électrodes présentant une surface spécifique très importante comme du carbone nanoporeux.

TCS aqueux Des études systématiques de TCS aqueux ont été portées par le groupe de Qiao ces dernières années. Ces études se sont ainsi intéressées aux effets de la taille du cation[181], de la taille de l'anion[179], de la force ionique de la solution[180], et du matériau utilisé pour les électrodes[182]. Les électrolytes utilisés pour ces expériences sont des solutions aqueuses de sels monovalents A^+B^- de concentration variant de 100 mM à 3,7 M.

Effet du matériau des électrodes Une forte dépendance du coefficient Seebeck d'un supercondensateur contenant 37 %m de chlorure de lithium⁶ a été mesurée en fonction du matériau utilisé pour les électrodes. Ainsi, pour les métaux étudiés (In, Cu, Ni, Pt), un coefficient Seebeck positif a été mesuré et ce coefficient Seebeck est d'autant plus important que le travail de sortie du métal est grand. Se croît ainsi de 0,5 mV/K pour des électrodes en indium à près de 7 mV/K pour des électrodes de platine[182].

Afin de maximiser l'énergie récupérable, ces travaux se sont également intéressés, en solutions aqueuses, à l'utilisation d'électrodes en carbone nanoporeux de grande surface spécifique. Pour de telles électrodes, le coefficient Seebeck mesuré est négatif et d'environ 0,8 mV/K pour une solution de 0,1 M de LiCl[181].

Effets de la taille des ions L'effet de la taille du cation a été étudié dans des solutions aqueuses de LiCl, NaCl, KCl et CsCl de concentration égale à 0,1, 1 ou 3,7 M sur électrodes de platine et électrodes de carbone nanoporeux. Cette étude met en évidence une croissance monotone du coefficient Seebeck avec la taille du cation pour les deux matériaux étudiés. |Se| tend donc à croître pour le platine et à décroître pour le carbone, d'environ 50 % [181].

A l'inverse, l'étude de solutions de 1 M de NaF, NaCl, NaBr et NaI a mis en évidence une décroissance du coefficient Seebeck avec la taille de l'anion. |Se| croît donc d'environ 30 % pour les électrodes en carbone nanoporeux et décroît de près de 85 % pour les électrodes en platine[179]. Les auteurs ont ainsi mis en évidence qualitativement que la taille des ions influence fortement la double couche au niveau de l'électrode pour ces solutions. L'effet opposé observé pour ces deux matériaux pourrait provenir de l'adsorption spécifique des anions sur le platine et des cations sur le carbone nanoporeux[180].

6. Le solvant est ici le formamide et non l'eau.

Effet de la concentration L'effet de la concentration a été étudié pour une solution aqueuse de LiCl de concentration comprise entre 0,1 M et 3,7 M. Si aucun effet n'est observé sur le coefficient Seebeck avec des électrodes en carbone nanoporeux, une diminution importante de la valeur absolue du coefficient Seebeck est observée pour des électrodes de platine. Se varie ainsi d'environ -1,5 mV/K pour 0,1 M à -0,5 mV/K pour 3,7 M. En utilisant l'isotherme de Temkin, les auteurs proposent un modèle permettant de relier la variation du nombre d'ions adsorbés à la surface du platine en fonction de la température. Dans le cadre de ce modèle, la valeur absolue du coefficient Seebeck est inversement proportionnelle à la concentration en sel.

TCS à base de liquides ou solides complexes Plusieurs liquides ou solides complexes ont été étudiés dans les trois dernières années : liquide ionique (EMIMTFSI[41]), polymère liquide (PEG[330]) ou solide (poly(styrène sulfonate)[162, 310]).

Liquide ionique : l'EMIMTFSI L'utilisation de liquides ioniques pour des TCS présente les avantages déjà introduits des liquides ioniques : faible pression de vapeur saturante et larges fenêtres de température et électrochimique. Ces liquides peuvent donc soutenir de grandes différences de températures et donc de grandes tensions. Comme nous l'avons vu à l'équation 8.22, l'énergie électrique récupérable est proportionnelle à la tension au carré et ces systèmes pourraient donc générer une importante énergie électrique rapidement utilisable. Cette étude s'est concentrée sur une solution d'EMIMTFSI diluée à 2 M dans l'acétonitrile en contact avec des électrodes de platine ou de carbone nanoporeux. Les coefficients Seebeck mesurés, respectivement -1,7 mV/K et -0,3 mV/K, sont de même signe pour les deux matériaux contrairement à ce qui avait été observé par Lim et coauteurs en solutions aqueuses. Les capacités mesurées pour les deux électrodes sont de 5 μF (0,17 F/m²) pour chaque électrode de platine et de 36 mF (1270 F/m²) pour le carbone nanoporeux de surface spécifique beaucoup plus importante. Un effet bénéfique de la convection naturelle sur le temps de charge du condensateur a également été mis en évidence. La preuve de concept de l'utilisation de liquides ioniques pour des TCS est ainsi démontrée, bien que le rendement calculé soit encore très faible : environ 10⁻⁹ fois le rendement de Carnot[41].

Polymères : PEG et PSS Les polymères étudiés sont chargés négativement et la neutralité électrique est assurée par des cations de charge positive : sodium ou hydronium. Ces supercondensateurs sont donc constitués, d'une part d'une matrice polymérique peu mobile et chargée négativement, et d'autre part de cations mobiles. Ces systèmes présentent de forts coefficients Seebeck, d'environ -8 à -10 mV/K en conditions humides. Afin d'obtenir les capacités les plus grandes possibles, des nanotubes de carbone ont été ajoutés à la surface des électrodes pour deux des études[330, 162]. Les capacités mesurées sont très importantes : 10300 F/m² pour la cellule à base de PEG et 1200 F/m² pour celle à base de PSS. Ces études ont ainsi démontré la possibilité d'utiliser les polymères chargés pour la confection de TCS.

Enfin, une étude très récente de Wang et coauteurs[310] s'est intéressée à l'effet de l'humidité sur les propriétés thermoélectriques d'un TCS à base de PSS. En effet, la mobilité des cations est très fortement dépendante dans ce système du taux d'humidité et la conductivité électrique et le coefficient Seebeck varient ainsi sur deux ordres de grandeur entre 50 et 100 % d'humidité relative. De même, la conductivité thermique double sur cette même gamme. Les auteurs ont réussi à corréliser quantitativement sur ce système

l'efficacité d'un tel générateur avec le facteur de mérite habituel des matériaux thermo-électriques ZT . Sous l'hypothèse forte que l'énergie nécessaire au chauffage initial des électrodes et de l'électrolyte est négligeable devant l'énergie thermique transitant par le condensateur pendant la charge, l'efficacité du générateur est alors exprimée simplement à partir du facteur de mérite[310], :

$$\eta = \eta_C \cdot \frac{ZT}{2 \cdot ZT + \frac{10 \cdot T_{\text{moy}}}{T_{\text{chaud}}} - \frac{ZT \cdot \eta_C}{2}} \quad (8.24)$$

Ces résultats ouvrent une voie prometteuse pour procéder à l'étude systématique des matériaux utilisables pour les TCS, à l'instar de ce qui est observé actuellement dans les thermoélectriques solides. Il convient cependant de noter que, dans le système étudié dans cet article, la quasi intégralité de la conductivité est portée par les cations dont la mobilité est fortement influencée par la présence d'eau. Le coefficient Seebeck, dont l'origine est vraisemblablement l'adsorption spécifique des cations aux électrodes couplée à leur thermodiffusion (section 8.3.1), est de même fortement dépendant de cette mobilité. Des études additionnelles dans des systèmes présentant plusieurs espèces ioniques mobiles seraient particulièrement intéressantes pour confirmer ces résultats novateurs⁷.

8.3.2.2 Charges / décharges isothermes

En 2015, Wang et coauteurs[311] et Härtel et coauteurs[122] ont proposé deux concepts pour récupérer l'énergie de supercondensateurs commerciaux en utilisant des cycles de charges / décharges isothermes. Le premier concept vise à récupérer l'énergie résiduelle d'un supercondensateur commercial après un cycle de charge/décharge. Le second concept propose un cycle thermodynamique alternant charges à faible température et décharges à température élevée. Dans ces deux expériences, aucun gradient de température n'est appliqué entre les deux électrodes des supercondensateurs qui sont, à chaque phase, en conditions isothermes.

Récupération de l'énergie résiduelle L'expérience proposée par Wang et coauteurs[311] consiste à effectuer un cycle de charge/décharge d'un supercondensateur commercial à l'aide d'une source de courant externe à 24°C. La tension aux bornes du condensateur est ensuite mesurée au cours du temps, le système étant soit chauffé à 65 °C, soit à 24°C. Les auteurs observent alors, dans les deux situations, un accroissement de la tension qui passe de 0 mV à environ 130 mV. Cette tension peut être récupérée, sans diminution de la capacité du supercondensateur. La constante de temps correspondant à ce chargement est d'environ 6 heures à température ambiante et d'environ 30 minutes à 65 °C. Les auteurs expliquent ce résultat par le mécanisme suivant : lors de la charge du condensateur à 2,5 V, des réactions d'oxydoréduction ont lieu sur les différents groupes (phénols, lactones, ketones, ...) présents à la surface des carbones nanoporeux constituant les électrodes. Lors de la décharge, certaines de ces réactions inverses n'ont pas le temps de se

7. On peut faire ici un parallèle avec les cellules thermogalvaniques. En effet, pour de telles cellules, comme nous l'avons vu au chapitre 2, le facteur de mérite classique peut être utilisé sous la condition de remplacer la conductivité totale de la solution par la conductivité portée par les espèces du couple redox à fréquence nulle. Pour une solution hypothétique modèle ne contenant comme espèce ionique que l'espèce du couple redox le facteur de mérite calculé avec la conductivité électrique de la solution serait exact mais ne pourrait être généralisé à toutes les cellules thermogalvaniques. Dans les TCS, il s'agit non seulement de la conductivité mais également du coefficient Seebeck, les deux paramètres étant influencés par la mobilité du ou des ions adsorbés.

faire, une partie de l'énergie stockée n'est pas récupérée et les systèmes sont alors dans un état métastable. La cinétique de ces réactions étant accélérée par la chaleur, en chauffant le supercondensateur, une partie de cette énergie peut être récupérée rapidement, ce qui améliore le rendement du condensateur. Ce concept ne peut cependant pas être considéré au sens strict comme un phénomène thermoélectrique car l'énergie thermique n'est pas convertie en énergie électrique mais accélère la vitesse de récupération de l'énergie résiduelle.

Cycle thermodynamique Härtel et coauteurs[122] ont proposé de mettre à profit la variation de la double couche électrique d'une électrode chargée en fonction de la température pour convertir l'énergie thermique en énergie électrique. Le principe proposé est le suivant : le supercondensateur commercial est chargé à 0 °C jusqu'à $U(0\text{ °C}) = 2,5\text{ V}$ à l'aide d'une source de tension. Après la charge, l'électrode positive présente donc une charge de Q et l'électrode négative une charge de $-Q$ et les doubles couches électriques dans le liquide sont donc différentes à l'une et l'autre des électrodes. Les potentiels électrostatiques interfaciaux de la double couche de l'électrode positive et de l'électrode négative seront notés respectivement $\phi_+^{dl}(T)$ et $\phi_-^{dl}(T)$. Ces potentiels sont tels que :

$$U(0\text{ °C}) = \phi_+^{dl}(0\text{ °C}) - \phi_-^{dl}(0\text{ °C}) = 2,5\text{ V} \quad (8.25)$$

Une fois chargé, le condensateur est placé en circuit ouvert et chauffé jusqu'à la température de 65 °C. La variation du potentiel interfacial avec la température n'est pas identique pour les deux électrodes de charges différentes et la tension entre les électrodes s'écrit alors :

$$U(65\text{ °C}) = \phi_+^{dl}(65\text{ °C}) - \phi_-^{dl}(65\text{ °C}) = U(0\text{ °C}) + \underbrace{0,04\text{ V}}_{\Delta U} \quad (8.26)$$

Le condensateur peut alors être déchargé de manière isotherme et ensuite refroidi à 0 °C de manière à recommencer un cycle. L'énergie électrique obtenue lors de ce cycle est la différence entre l'énergie électrique stockée dans le condensateur à 0 °C et l'énergie électrique obtenue lors de la décharge du condensateur à 65 °C. En prenant en compte la variation de la capacité entre les deux températures, cette énergie s'exprime comme :

$$E = \frac{Q \cdot (U(0\text{ °C}) + \Delta U)}{2} - \frac{Q \cdot U(0\text{ °C})}{2} = \frac{C(0\text{ °C}) \cdot U(0\text{ °C}) \cdot \Delta U}{2} \quad (8.27)$$

avec $C(T)$ la capacité du supercondensateur à la température T donnée. Le rendement relatif expérimental obtenu est alors de $\eta_r = 3,7 \cdot 10^{-1}\%$, ce qui fait de ce dispositif un système prometteur pour la conversion d'énergie thermoélectrique. Les auteurs soulignent cependant que l'autodécharge du condensateur pendant le temps de chauffe risque de limiter les performances.

8.3.2.3 Résumé

Dans la dernière décennie, plusieurs concepts de supercondensateurs à charge thermique ont été proposés et ouvrent des perspectives prometteuses pour la conversion d'énergie thermique en énergie électrique aux interfaces électrode/liquide en l'absence de couple redox. Si on néglige les phénomènes de thermodiffusion⁸, les concepts fonctionnant sur l'établissement d'un gradient de température entre les deux électrodes permettent de découpler les flux thermique et électrique et laissent présager la possibilité de

8. Par exemple en travaillant à l'état initial.

rendements plus importants en diminuant, par exemple géométriquement, la conductivité thermique de la cellule. L'utilisation de liquides ou solides complexes, à base de liquides ioniques ou de polymères semble prometteuse pour les applications : large fenêtre de tension et de température pour les premiers et coefficients Seebeck particulièrement importants pour les seconds. Enfin, des systèmes non optimisés à l'aide de supercondensateurs commerciaux présentent également des rendements prometteurs à moindre coûts.

Chapitre 9

Simulation de l'interface Pt/EMIMBF4

Sommaire

9.1 Introduction	219
9.2 Méthode de Monte-Carlo	219
9.2.1 Système physique dans l'ensemble canonique	220
9.2.2 Bilan détaillé	220
9.2.3 Algorithme de Metropolis-Hasting	221
9.3 Principe et caractéristiques des simulations	222
9.3.1 Principe	222
9.3.1.1 Différence de potentiel entre les deux électrodes	223
Ensemble de densités de charge constantes	223
Méthode des charges images	223
Ensemble de potentiel constant	224
9.3.1.2 Température et recuit parallèle	224
9.3.2 Caractéristiques physiques	225
9.3.2.1 Caractéristiques géométriques	225
Électrodes	225
BF_4^-	226
EMIM^+	227
9.3.2.2 Interactions de courte portée	228
Potentiel de Lennard-Jones	228
Méthode de calcul	228
9.3.2.3 Interactions coulombiennes	229
Méthode d'Ewald	229
Méthode de Lekner-Sperb	230
Méthode de calcul	231
9.3.2.4 Calcul de l'énergie d'une configuration	232
Intramoléculaires	232
Intermoléculaires	232
9.3.3 Parallélisation et déroulement d'une simulation	233
9.3.3.1 Parallélisation	233
Mémoire partagée	233
Mémoire distribuée	233
9.3.3.2 Déroulement d'une simulation	233
Recalages et recuit parallèle	234

État d'équilibre	234
9.4 Résultats et discussions	235
9.4.1 EMIMBF4 pur	236
9.4.1.1 Double couche électrique : surécrantage	236
Fonctions de distribution radiale	237
Organisation géométrique des ions EMIM	239
Densité de charge électrique	241
9.4.1.2 Influence de la différence de potentiel	242
Modification des doubles couches	242
Capacité différentielle	243
9.4.2 EMIMBF4 4 M dans l'acétonitrile	244
9.4.2.1 Double couche électrochimique : encombrement	245
Fonctions de distribution radiale	245
Organisation géométrique des ions EMIM ⁺	248
Densité de charge électrique	248
9.4.2.2 Influence de la différence de potentiel	249
Modification des doubles couches	249
Capacité différentielle	251
9.4.3 Discussions et perspectives	254

9.1 Introduction

La plupart des simulations atomistiques récentes de l'interface entre une électrode métallique et un liquide ionique l'ont été par simulations de dynamique moléculaire (MD) [186, 244, 195, 56, 206, 207, 28, 231, 211, 92, 247, 327]. Ces simulations utilisent généralement des logiciels éprouvés et disponibles et permettent de simuler l'évolution d'un système de particules au cours du temps. Elles sont cependant limitées par les capacités de calcul actuelles à des tailles de cellule de l'ordre de la dizaine de nm³ et des durées de simulation de l'ordre de la centaine de nanosecondes [195]. Étant donnée la grande viscosité des liquides ioniques, de l'ordre de 40 à 800 fois plus visqueux que l'eau à 25 °C [91], ces durées simulées peuvent ne pas être suffisantes pour atteindre l'état d'équilibre thermodynamique. À l'inverse, les méthodes de simulation de Monte-Carlo (MC) ne sont pas soumises à suivre la dynamique déterministique des simulations MD et peuvent atteindre l'état d'équilibre beaucoup plus rapidement. Ainsi, comme souligné récemment par Maginn [195], « there is a tremendous opportunity for the development and use of new Monte Carlo simulation methods in the area of ionic liquids ». Jusqu'au développement du code Cassandra publié en avril 2017 [266], il n'existait cependant pas de code Monte-Carlo commercial disponible pour les liquides ioniques et un faible nombre de simulations MC ont été réalisées dans ces milieux jusqu'à présent.

Dans ce chapitre nous avons donc réalisé des simulations de Monte-Carlo d'une cellule constituée de deux interfaces de platine monocristallin prenant en sandwich une solution d'EMIMBF₄. Nous avons réalisé ces simulations dans le cadre de l'étude des supercondensateurs à charge thermique à base de liquides ioniques et plusieurs paramètres physiques ont été étudiés : différence de potentiel appliquée entre chacune des électrodes et concentration en liquide ionique. Nous détaillerons dans un premier temps le principe d'une simulation de Monte-Carlo (section 9.2) et les différentes caractéristiques des simulations réalisées ici (section 9.3). Dans un second temps, nous décrirons et discuterons les résultats obtenus pour deux concentrations en EMIMBF₄ : liquide ionique pur et dilué à 4 M dans l'acétonitrile. Pour ces deux solutions une étude en fonction de la différence de potentiel appliquée a été réalisée et sera détaillée (section 9.4).

9.2 Méthode de Monte-Carlo

La méthode de Monte-Carlo trouve son origine dans le projet Manhattan poursuivi aux États-Unis pendant la seconde guerre mondiale. Cette méthode est généralement associée aux travaux de John von Neumann, Stanislaw Ulam et Nicholas Metropolis, ce dernier étant à l'origine du nom de « Monte-Carlo » [215]. Initialement soumise au secret dans le cadre du développement de la bombe atomique, cette méthode a été publiée pour la première fois en 1949 par Metropolis et Ulam [217]. Elle utilise la génération de nombres quasi-aléatoires pour résoudre des problèmes présentant un grand nombre de degrés de liberté : intégrales de grande dimension, systèmes physiques présentant un nombre conséquent de particules en interaction, ... L'application initiale de cette idée pour le développement de la bombe atomique à fission est la suivante : on souhaite simuler l'état à l'équilibre d'un cœur fissile constitué de différents matériaux (plutonium, uranium, ...) entouré d'une coquille de matériaux non fissiles. À cette fin on simule le parcours d'un neutron donné : sa vitesse et sa position initiales sont choisies aléatoirement. Le parcours du neutron est ensuite simulé de manière statistique, c'est-à-dire qu'à chaque pas de temps, la probabilité de fission, de diffusion ou d'adsorption est calculée en fonction des paramètres du neutron (position et vitesse) et de son environnement. L'état du neutron

au pas $n + 1$ est alors choisi aléatoirement selon une distribution de probabilité calculée, et l'histoire complète du neutron est ainsi déterminée. En simulant un nombre statistiquement grand de neutrons et en procédant à des moyennes, on peut alors calculer les différentes valeurs macroscopiques d'intérêt pour la configuration étudiée, tel le facteur de multiplication effectif des neutrons k_{eff} .

9.2.1 Système physique dans l'ensemble canonique

Considérons un système physique dans le cadre de l'ensemble canonique, c'est-à-dire contenant un nombre N de particules fixé et pouvant échanger librement de l'énergie avec un thermostat à la température T . A l'équilibre thermodynamique, la probabilité que ce système soit dans un microétat défini par les variables x ¹ à dx près s'écrit[245]² :

$$dP(x) = \frac{\exp\left[-\frac{E(x)}{k_B \cdot T}\right]}{Z} dx \quad (9.1)$$

avec $E(x)$ l'énergie totale de l'état considéré et Z la fonction de partition du système définie par :

$$Z = \int \exp\left[-\frac{E(x)}{k_B \cdot T}\right] dx \quad (9.2)$$

On déduit de l'équation 9.1 que la valeur moyenne d'une grandeur physique macroscopique \mathcal{G} quelconque est donnée par :

$$\langle \mathcal{G} \rangle = \int \mathcal{G}(x) \cdot \frac{\exp\left[-\frac{E(x)}{k_B \cdot T}\right]}{Z} dx \quad (9.3)$$

Toute simulation visant à approcher ce système physique devra donc reproduire cette loi de probabilité, c'est-à-dire que la probabilité d'obtenir une configuration dans l'état x à dx près devra être obtenue selon une probabilité vérifiant l'équation 9.1.

9.2.2 Bilan détaillé

Lors d'une simulation de Monte-Carlo, le système simulé est une succession de variables aléatoires X_n constituant une chaîne de Markov, c'est-à-dire que la probabilité d'être dans l'état X_{n+1} ne dépend que de l'état X_n et non des états antérieurs $X_i, i \in [0; n - 1]$. Par la suite, nous supposerons la chaîne de Markov homogène, c'est à dire que la loi de probabilité de passer d'un état X_n à un état X_{n+1} est indépendante de n et sera appelée loi de transition . Nous noterons la densité de probabilité conditionnelle d'obtenir l'état Y au pas $n + 1$ sachant qu'on était à l'état X au pas n comme $p(x \rightarrow y)$. En utilisant l'équation de Chapman-Kolmogorov et le théorème de Perron-Frobenius, on peut montrer que, sous une hypothèse d'ergodicité³, la loi de probabilité d'être dans l'état X_n au pas n converge vers une loi invariante unique.

1. x représente ici un vecteur composé d'au moins $3 \cdot N$ variables correspondant aux positions et vitesses de toutes les particules.

2. On peut, de manière équivalente, écrire que la densité de probabilité de la variable aléatoire X est $f(x) = \frac{\exp\left[-\frac{E(x)}{k_B \cdot T}\right]}{Z}$.

3. Cette hypothèse, généralement vérifiée, suppose que l'on peut passer de n'importe quel état X à n'importe quel état Y en un nombre fini d'étapes.

Il nous reste alors à nous assurer que cette loi unique est celle définie par l'équation 9.1. Cela peut-être réalisé, par analogie avec la physique statistique faiblement hors-équilibre, en satisfaisant au *principe du bilan détaillé*, également appelé *condition de microréversibilité*[245]. Cette condition stipule que la probabilité d'être dans l'état X et de passer à l'état Y est égale à la probabilité du processus inverse, à savoir être dans l'état Y et passer à l'état X. Mathématiquement, si $f(x)$ est la densité de probabilité d'être dans l'état X, cette condition s'écrit :

$$f(x) \cdot p(x \rightarrow y) = f(y) \cdot p(y \rightarrow x) \quad (9.4)$$

Si cette condition est vérifiée, pour une fonction f donnée, alors la chaîne de Markov converge vers la loi de probabilité proportionnelle à f^4 . Pour nous assurer que le système généré à chaque pas de temps lors de la simulation reproduise bien le système physique dans l'état canonique il suffit donc d'imposer la condition de microréversibilité avec une fonction f de la forme :

$$f(x) = A \cdot \exp \left[-\frac{E(x)}{k_B \cdot T} \right] \quad (9.5)$$

avec A une constante d'intégration. Cette dernière est égale à l'inverse de la fonction de partition Z pour le système physique mais se simplifie dans l'équation 9.4 et il n'est donc pas nécessaire de calculer Z.

9.2.3 Algorithme de Metropolis-Hasting

L'algorithme le plus utilisé permettant de générer une simulation composée d'une suite d'états satisfaisant au bilan détaillé introduit dans la section précédente est l'algorithme de Metropolis-Hasting[216, 123]. Cet algorithme fonctionne de la manière suivante :

- 1) Initialement, le système est dans l'état X d'énergie $E(x)$. On tire alors une nouvelle configuration Y, par exemple en déplaçant une ou plusieurs particules aléatoirement, et on calcule l'énergie de cette nouvelle configuration $E(y)$.
- 2) Cette nouvelle configuration est alors acceptée selon la loi de probabilité :

$$p(x, y) = \min \left(1, \exp \left[-\frac{E(y) - E(x)}{k_B \cdot T} \right] \right) \quad (9.6)$$

La configuration Y est donc acceptée dans tous les cas si son énergie est plus faible que celle de la configuration X et avec la probabilité $\exp \left[-\frac{E(y) - E(x)}{k_B \cdot T} \right]$ si son énergie est plus élevée. En pratique, dans ce dernier cas, un nombre aléatoire η sera tiré entre 0 et 1 et la configuration est acceptée si ce nombre est plus faible que $\exp \left[-\frac{E(y) - E(x)}{k_B \cdot T} \right]$.

Cet algorithme permet d'assurer la condition de microréversibilité. En effet, quitte à échanger x et y , on peut supposer que $E(x) < E(y)$ et alors :

$$p(x \rightarrow y) = \underbrace{p(y \rightarrow x)}_{=1 \text{ car } E(x) < E(y)} \cdot \exp \left[-\frac{E(y) - E(x)}{k_B \cdot T} \right] \quad (9.7)$$

Ce qui vérifie bien les équations 9.4 et 9.5.

4. Par définition, une loi de probabilité est normalisée et son intégration sur l'ensemble des configurations doit donc être égale à l'unité.

Il est donc possible de simuler numériquement un système physique dans le cadre de l'ensemble canonique en réalisant une chaîne de Markov d'états choisis aléatoirement selon une loi de transition vérifiant la condition de microréversibilité. Dans une telle simulation, les valeurs des grandeurs physiques macroscopiques d'intérêt peuvent être obtenues en moyennant, lorsque l'équilibre est atteint, les valeurs calculées sur un grand nombre de simulations (de l'ordre de plusieurs milliers). Il est important de noter que, contrairement aux simulations de dynamique moléculaire, les simulations de Monte-Carlo ne permettent pas d'obtenir la dynamique des variables et ne donnent accès qu'aux grandeurs à l'équilibre thermodynamique. Cet inconvénient est également leur principal avantage : les simulations MC peuvent utiliser des biais⁵, par exemple en choisissant astucieusement les différentes configurations, pour atteindre l'état d'équilibre beaucoup plus rapidement que pour les simulations MD. Ainsi, la méthode de Monte-Carlo est particulièrement adaptée aux systèmes très visqueux, comme les polymères pour lesquels des biais très performants ont été proposés[269, 205], ou les liquides ioniques.

9.3 Principe et caractéristiques des simulations

9.3.1 Principe

Les simulations de Monte-Carlo détaillées ici sont des simulations atomistiques classiques et ont été réalisées à l'aide d'un code développé pour l'occasion en langage C. Les simulations ont été lancées sur deux supercalculateurs : le calculateur Curie du TGCC, dans le cadre du projet GENCI A0010910141 dirigé par Michel Roger, et le calculateur Phénix du SPEC. La cellule simulée est constituée de deux électrodes de platine monocristallin enfermant un volume d'EMIMBF₄. Nous avons souhaité, à l'aide de ces simulations, reproduire les effets de double couche ayant lieu aux interfaces d'un supercondensateur thermiquement chargeable et nous nous sommes donc intéressés à la variation de plusieurs paramètres physiques :

- La différence de potentiel entre les deux électrodes
- La concentration en liquide ionique. Les dilutions ont été réalisées à l'aide d'un solvant organique couramment utilisé[41] : l'acétonitrile. Le code est cependant facilement adaptable à n'importe quel solvant neutre.
- La température de la cellule. Par construction, il est difficile d'appliquer un gradient de température dans une simulation de Monte-Carlo. Il est cependant tout à fait possible de modifier la température de la cellule en faisant varier l'énergie thermique $k_B \cdot T$ utilisée pour accepter ou refuser une configuration dans l'algorithme de Metropolis-Hasting. La variation de double couche en fonction de la température pourra ainsi être étudiée. On notera cependant que l'influence de l'effet Soret des ions n'est pas prise en compte. Enfin, nous verrons à la section 9.3.1.2, que l'étude en température, en plus de son intérêt du point de vue théorique, permet une convergence plus rapide des simulations à l'aide d'algorithmes de « recuit parallèle » (parallel tempering en anglais). L'analyse des résultats obtenus en température étant encore à son stade préliminaire, elle ne sera pas présentée ici.

5. Ces biais peuvent être choisis arbitrairement tant que les conditions d'ergodicité et de microréversibilité sont conservées.

9.3.1.1 Différence de potentiel entre les deux électrodes

S'il est relativement aisé de simuler des cellules de concentrations (en variant le nombre de particules) et de températures différentes, la prise en compte de la différence de potentiel entre les deux électrodes est plus complexe.

Ensemble de densités de charge constantes Une méthode couramment utilisée dans la littérature consiste à charger électriquement chacune des deux électrodes avec une charge surfacique uniforme $\pm\sigma$ constante, de telle sorte qu'une électrode soit de charge positive et l'autre de charge négative[219, 218, 74]. Cette méthode est équivalente à appliquer un champ électrique constant entre les deux électrodes[321]. Si elle est assez facile à implémenter, cette méthode présente l'inconvénient de ne pas pouvoir facilement relier la charge surfacique choisie des électrodes à la différence de potentiel entre ces dernières et donc de tracer aisément des courbes de capacité différentielle en fonction du potentiel.

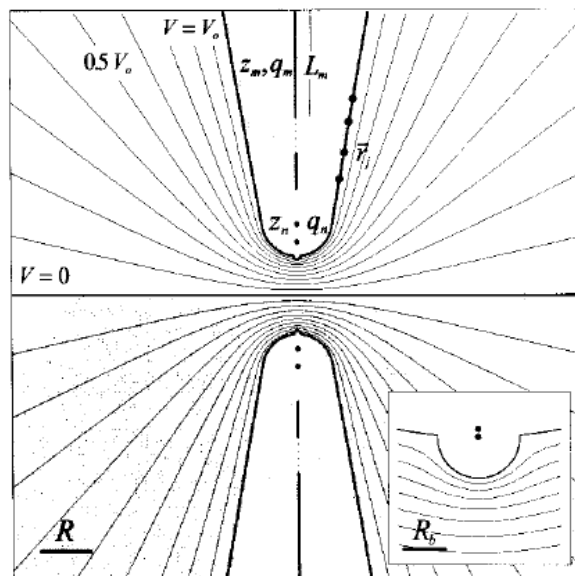


FIGURE 9.1 – Schéma de principe de la méthode des charges images pour simuler un microscope à effet tunnel. La plan du matériau à étudier est supposé au potentiel nul et un potentiel V_0 est imposé sur la pointe. Encart : zoom sur l'extension à la pointe. Reproduit de [214] avec autorisation.

Méthode des charges images Une deuxième méthode, permettant d'assurer un potentiel fixé sur une électrode, est celle dite des « charges images ». Cette méthode consiste à imposer à la surface de chacune des électrodes un potentiel constant en construisant une distribution de charges images fictives dans le volume des électrodes. Sans perte de généralité, on peut imposer à l'une des électrodes un potentiel nul et un potentiel V_0 à l'autre. C'est notamment ce qu'ont fait Mesa et coauteurs[214] pour simuler la pointe d'un microscope à effet tunnel (figure 9.1). Dans leurs simulations, le potentiel de la surface conductrice plate placée en $z = 0$ est supposé nul. Cette condition peut être assurée en symétrisant toutes les charges du demi espace $z > 0$ par rapport au plan de la surface conductrice. La pointe est quant à elle supposée au potentiel V_0 . Afin d'assurer cette condition dans la simulation, des charges fictives sont simulées à la surface et dans le volume de la pointe. Les positions et charges électriques de ces charges fictives sont ensuite ajustées à chaque pas de la simulation de telle sorte que le potentiel sur la surface de la pointe soit égal à

V_0 ⁶. Cette méthode, développée depuis plusieurs décennies, permet bien d'imposer les potentiels désirés sur les surfaces souhaitées mais est très gourmande en temps de calcul, notamment pour des milieux contenant un grand nombre de charges. En effet, d'une part, il faudra réaliser l'optimisation à chaque pas de temps des distributions de charges images et, d'autre part, le calcul des interactions entre les nombreuses charges images et les nombreuses charges réelles croît rapidement avec le nombre de ces dernières.

Ensemble de potentiel constant Une troisième méthode, qui a été retenue ici, consiste à se placer dans « l'ensemble de potentiel constant » (constant voltage ensemble). Cet ensemble, proposé par Kiyohara et coauteurs en 2007[164], vise à modifier l'ensemble canonique en introduisant la différence de potentiel entre les deux électrodes comme un champ externe. Dans ce cadre, un mouvement de Monte-Carlo supplémentaire consistant à transférer une quantité finie de charge d'une électrode à l'autre doit être ajouté. A l'équilibre thermodynamique, la charge de chacune des électrodes peut alors être calculée comme la moyenne sur un grand nombre de simulations de la charge simulée. Cette méthode permet d'assurer la neutralité électrique de la cellule à chaque instant et d'imposer une différence de potentiel extérieure, en accord avec les mesures expérimentales. De plus, son temps de calcul est relativement raisonnable. Ce modèle a été utilisé dans un certain nombre de simulations de Monte Carlo publiées ces dernières années [164, 165, 166, 167, 46, 237]. Si pour la plupart de ces simulations, la charge surfacique σ de chaque électrode est supposée uniforme, dans le cadre des simulations présentées ici, nous avons choisi pour plus de réalisme d'autoriser, dans une certaine mesure, des fluctuations locales de charge au niveau d'une électrode. Ces fluctuations permettent par exemple à l'électrode de s'adapter à son environnement ionique proche. La mise en place pratique de cette méthode sera détaillée à la section 9.3.2.1.

9.3.1.2 Température et recuit parallèle

Enfin, afin de simuler différentes températures et d'aider à la convergence des simulations de plus faible température, la méthode de recuit parallèle (parallel tempering) a été appliquée. Cette méthode, initialement développée pour les simulations de Monte Carlo dans des verres sous la température de transition vitreuse[203], consiste à considérer v groupes de processeurs travaillant chacun à la température :

$$T_v = T_0 + v \cdot \Delta T \quad (9.8)$$

Périodiquement, on envisage d'échanger les configurations de deux groupes de processeurs travaillant à des températures voisines. Pour plus de simplicité, considérons deux simulations⁷ d'un même système mais de températures T_{chaud} et T_{froid} . Après un nombre de pas de simulation préalablement défini, les deux simulations sont momentanément arrêtées et leur énergie E_{chaud} et E_{froid} calculée. On procède alors à l'échange des configurations avec la probabilité[224] :

$$p = \begin{cases} \exp \left[-\frac{1}{k_B} \left(\frac{1}{T_{\text{froid}}} - \frac{1}{T_{\text{chaud}}} \right) \cdot (E_{\text{chaud}} - E_{\text{froid}}) \right] & \text{si } E_{\text{chaud}} > E_{\text{froid}} \\ 1 & \text{sinon} \end{cases} \quad (9.9)$$

Cette règle d'échange des configurations suit un algorithme de Metropolis-Hasting satisfaisant à la condition de microréversibilité. Le recuit parallèle permet d'éviter que les

6. Cet ajustement s'effectue tout en prenant en compte la présence des charges symétriques par rapport au plan $z=0$, pour assurer le potentiel nul sur le plan d'étude.

7. Cette méthode s'étend facilement à v températures.

simulations aux températures les plus basses ne se trouvent piégées dans des minima d'énergie locaux pour lesquels la barrière de potentiel à passer est trop importante devant l'énergie thermique de la simulation. Si une telle situation se produit, la simulation de température plus élevée, à même de passer la barrière de potentiel, permettra la sortie de la simulation de température faible. D'un point de vue algorithmique, il est équivalent d'échanger les deux configurations ou d'échanger la température des deux groupes de processeurs. Cette dernière méthode permet un gain de temps conséquent, ne nécessitant que l'échange d'un nombre et donc un taux de parallélisation de près de 100 %. Grâce à l'application du recuit parallèle, il est désormais possible de mettre à profit l'étude de notre système à plusieurs températures pour accélérer la convergence des simulations de plus faibles températures.

9.3.2 Caractéristiques physiques

9.3.2.1 Caractéristiques géométriques

La cellule simulée est parallélépipédique et s'étend sur 4,31595 nm dans les directions x et y et sur 4,48 nm dans la direction z . Afin de nous affranchir au maximum des effets de bord liés à la taille finie de la cellule, des conditions aux limites périodiques ont été imposées en x et y et seront détaillées par la suite.

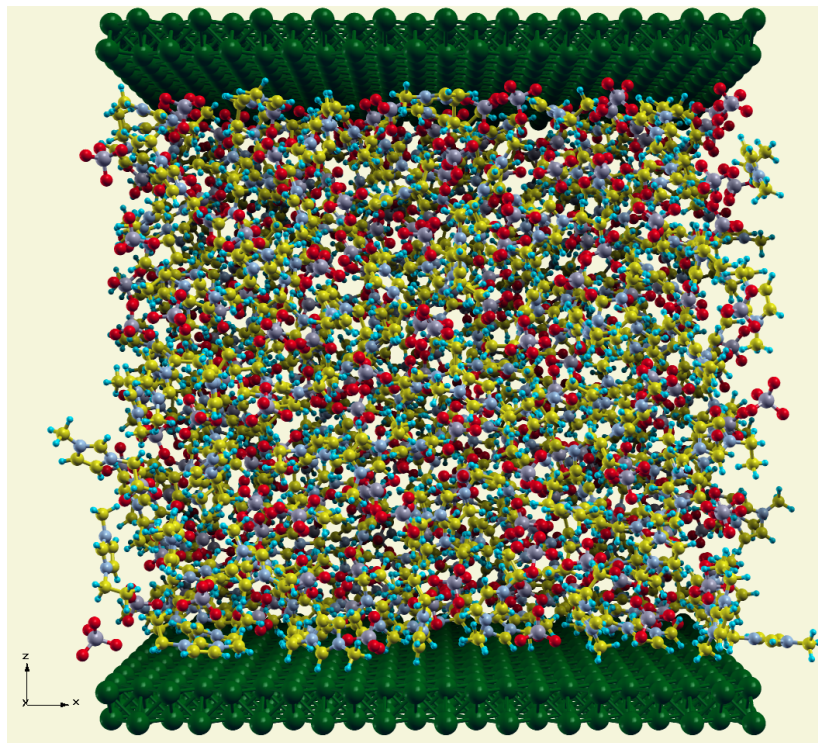


FIGURE 9.2 – Exemple de configuration simulée. Les deux électrodes de platine sont visibles en haut et en bas et la cellule contient 300 couples EMIMBF4. Ses dimensions sont 4,31595 nm selon x et y et 4,48 nm selon z .

Électrodes Chaque électrode est constituée de 484 atomes de platine fixes formant deux couches d'un cristal cubique à faces centrées selon la direction (100). L'épaisseur de chacune des électrodes est égale à 0,1962 nm correspondant à un demi paramètre de maille[127] (figure 9.3a). Les électrodes sont placées horizontalement en $z = 0$ et $z = 4,2838$ nm (figure

9.2). Le volume total de la cellule est donc $\sim 83,5 \text{ nm}^3$ et le volume de liquide ionique est de $\sim 76,1 \text{ nm}^3$.

Dans le cadre de l'ensemble de potentiel constant détaillé précédemment, le potentiel de chaque électrode est imposé. Chaque atome de platine porte une charge électrique q_i variable au cours de la simulation lorsque des transferts de charge ont lieu entre les deux électrodes ou au sein d'une même électrode. Pour plus de simplicité, nous avons imposé que la charge portée par l'électrode du haut soit positive et celle portée par l'électrode du bas négative. De plus, afin d'éviter des effets de concentration de la charge sur quelques atomes, un atome de platine i donné ne peut porter une charge plus élevée, en valeur absolue, que :

$$|q_{i,\max}| = \frac{e}{400} + 10 \cdot |\bar{q}_{j \neq i}| \quad (9.10)$$

avec e la charge élémentaire et $\bar{q}_{j \neq i}$ la charge moyenne de tous les atomes de l'électrode à l'exception de l'atome considéré. Cette condition permet d'accorder une liberté supplémentaire par rapport aux travaux imposant une charge surfacique uniforme [164, 165, 166, 167, 46, 237] tout en limitant les fluctuations à dix fois la charge moyenne. Dans ces conditions, les potentiels V_+ et V_- des électrodes positive et négative sont définis par rapport au potentiel de charge nulle des électrodes comme représenté sur la figure 9.3b. On notera que seule la différence de potentiel entre les deux électrodes est ici importante. La condition selon laquelle l'électrode du haut ne peut porter qu'une charge positive et l'électrode du bas qu'une charge négative entraîne cependant une brisure de symétrie entre les deux électrodes à différence de potentiel nulle ou faible. A ces différences, cet effet peut être assimilé à l'application d'une pseudo-différence de potentiel non nulle, vraisemblablement de l'ordre de quelques centaines de mV. Par la suite, on parlera donc de différence de potentiel 0^+ V lorsque $\Delta V = 0$. Des travaux ultérieurs sont considérés afin de s'affranchir de cette brisure de symétrie pour les futures simulations.

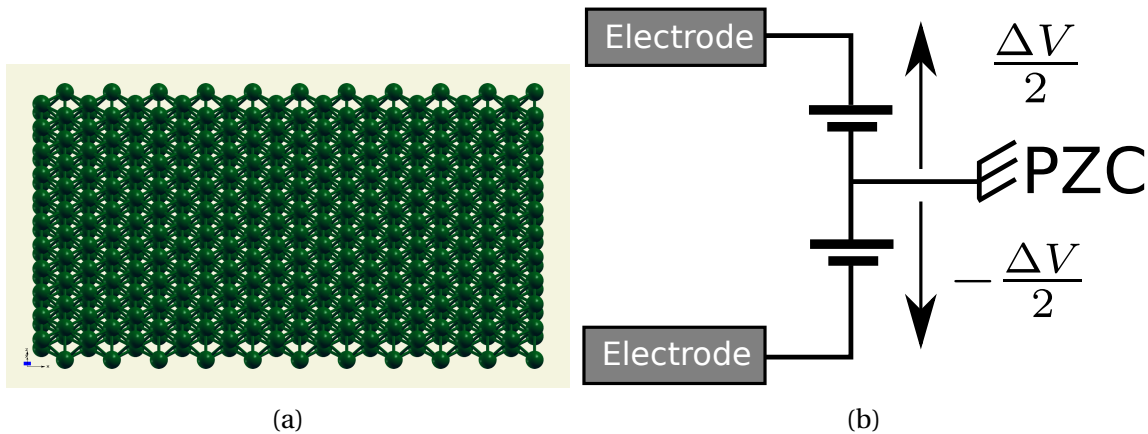


FIGURE 9.3 – (a) : électrode de platine carrée de 11 paramètres de maille de côté (4,31595 nm) et d'un demi paramètre de maille d'épaisseur (0,1962 nm). L'électrode est de cristallisation cubique à faces centrées et orientée selon le plan (100). (b) : principe de l'application d'une différence de potentiel ΔV entre les deux électrodes.

BF₄⁻ Les molécules de tétrafluoroborate sont supposées indéformables dans le cadre des simulations présentées ici. La longueur de la liaison entre un atome de fluor et le bore central est fixée à 0,1389 nm tel que mesuré par diffraction de rayon X [127] et du fait des symétries de la molécule, les angles $\widehat{\text{FBF}}$ sont égaux à $109,47^\circ$ (figures 9.4a et 9.4c).

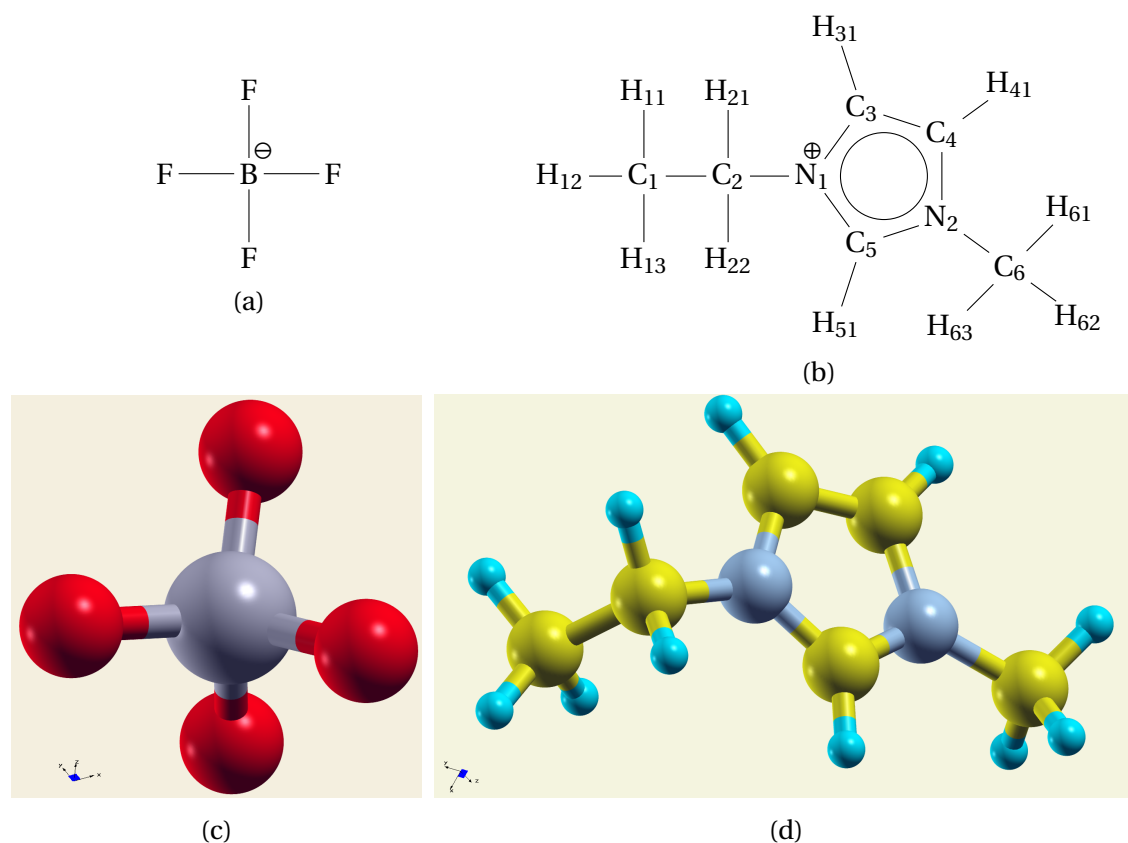


FIGURE 9.4 – (a) et (c) : anion tétrafluoroborate. (b) et (d) : cation EMIM

EMIM⁺ De même que pour les molécules de tétrafluoroborate, les liaisons entre atomes au sein des molécules d'EMIM seront supposées de longueurs fixes. Pour aider à la compréhension, les différents atomes d'une molécule d'EMIM ont été numérotés (voir figure 9.4b). Les longueurs entre atomes et les angles retenus sont ceux calculés par Liu et co-auteurs[186] et utilisés pour la simulation MD du BMIMBF4 par Wu et coauteurs[319]. Ces données sont basées sur le champ de force AMBER et ajustées en fonction de résultats de calculs *ab-initio* et d'expériences. Elles sont synthétisées dans le tableau 9.1. Contrairement à la molécule de tétrafluoroborate pour laquelle la géométrie est fixée par la longueur de la liaison brome-fluor et les angles, une molécule d'EMIM possède trois degrés de liberté géométriques. Ainsi, les carbones tétraédriques C₁, C₂ et C₆ pourront effectuer des rotations libres autour des liaisons C₁ – C₂, C₂ – N₁ et N₂ – C₆, respectivement.

TABLEAU 9.1 – Longueurs des liaisons et angles de l'ion EMIM[186]

Liaison	<i>d</i> (pm)	Angle	θ (°)
N ₁ C ₅ / N ₂ C ₅	132,5	N ₁ -C ₅ -N ₂	109,9
N ₁ C ₃ / N ₂ C ₄	137,8	C ₅ -N ₁ -C ₃	108
C ₃ C ₄	134,3	N ₁ -C ₃ -C ₄	107,1
C ₅ H ₅₁ / C ₃ H ₃₁ / C ₄ H ₄₁	107,0	N ₁ -C ₅ -H ₅₁ / N ₂ -C ₅ -H ₅₁	125,7
N ₁ C ₂ / N ₂ C ₆	147,2	N ₁ -C ₃ -H ₃₁ / N ₂ -C ₄ -H ₄₁	122,1
C ₁ H ₁₁ / C ₁ H ₁₂ / C ₁ H ₁₃	109,0	C ₃ -C ₄ -H ₄₁ / C ₄ -C ₃ -H ₃₁	130,7
C ₁ C ₂	152,6	C ₂ -N ₁ -C ₅	126,3
C ₂ H ₂₁ / C ₂ H ₂₂ / C ₆ H ₆₁ / C ₆ H ₆₂ / C ₆ H ₆₃	108,0	Carbone tétraédrique	109,47

9.3.2.2 Interactions de courte portée

Dans le cadre de ces simulations les interactions de courte portée attractives, de type Van der Waals, et répulsives, de type Pauli, ont été prises en compte via un potentiel de Lennard-Jones.

Potentiel de Lennard-Jones Le potentiel de Lennard-Jones s'écrit, dans le cas général, comme[156] :

$$E_{LJ} = 4 \cdot E_0 \left[\underbrace{\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12}}_{\text{Interactions répulsives}} - \underbrace{\left(\frac{\sigma}{r}\right)^6}_{\text{Interactions attractives}} \right] \quad (9.11)$$

avec r la distance entre les deux atomes. Ce potentiel s'annule en $r = \sigma$ et sa valeur minimale est $-E_0$ atteinte pour $r = 2^{1/6} \cdot \sigma$. Lorsque $r \rightarrow 0$, le terme répulsif entre les deux atomes devient prépondérant et diverge. A l'inverse, lorsque $r > \sigma$, le terme attractif domine. Les paramètres σ et E_0 sont caractéristiques de chaque atome et résumés dans le tableau 9.2. Pour les interactions entre deux atomes de nature différente, X et Y, les σ_{XY} et $E_{0,XY}$ ont été calculés selon la règle de Lorentz-Berthelot[187, 34] :

$$\sigma_{XY} = \frac{\sigma_X + \sigma_Y}{2} \quad ; \quad E_{0,XY} = \sqrt{E_{0,X} \cdot E_{0,Y}} \quad (9.12)$$

TABLEAU 9.2 – Paramètres de Lennard-Jones et nombres de charge électrique pour les différents atomes de la simulation. Le nombre de charge est défini comme $z=q/e$, avec q la charge électrique de l'atome et e la charge élémentaire. Les données sont reproduites de [186] pour les ions BF_4^- et EMIM^+ et de [130] pour le platine.

Ion	Atome	σ (pm)	E_0 (meV)	Nombre de charge z
BF_4^-	B	358,1	4,120	1,1504
	F	311,8	2,645	-0,5376
EMIM^+	N_1	325,0	7,372	0,0095
	N_2	325,0	7,372	0,0618
	C_1	340,0	4,744	-0,0531
	C_2	340,0	4,744	0,0234
	C_3	340,0	3,729	-0,2094
	C_4	340,0	3,729	-0,1353
	C_5	340,0	3,729	0,0213
	C_6	340,0	4,744	-0,0808
	$\text{H}_{11} / \text{H}_{12} / \text{H}_{13}$	265,0	0,681	0,0487
	$\text{H}_{21} / \text{H}_{22}$	247,1	0,681	0,0906
	H_{31}	251,1	0,651	0,2616
	H_{41}	251,1	0,651	0,2320
	H_{51}	178,2	0,651	0,2189
$\text{H}_{61} / \text{H}_{62} / \text{H}_{63}$	247,1	0,681	0,1076	
/	Pt	253,5	338,2	variable

Méthode de calcul Par définition, les interactions de Lennard-Jones sont de très courte portée et diminuent avec les puissances 6 et 12 du rayon. Dépassée une certaine distance, ces interactions deviennent donc négligeables et bien que nécessitant un temps de calcul

conséquent pour des tailles de cellule importantes, n'apportent pas d'information. Afin d'optimiser le temps de calcul des simulations les interactions de Lennard-Jones ne sont donc calculées que sur des sous-volumes parallélépipédiques de la cellule. La cellule est ainsi divisée en n^3 sous-volumes et pour un volume donné, les interactions ne sont calculées que sur les 27 sous-volumes adjacents et non sur la cellule entière.

Pour les simulations avec l'EMIMBF4 pur, la cellule a ainsi été découpée en 125 sous-volumes de 863 pm de côté dans les directions x et y et de 818 pm de hauteur selon la direction z . Pour les simulations avec l'EMIMBF4 dilué à 4 M dans l'acétonitrile, de densité plus faible, la cellule a été divisée en 64 sous-volumes de 1079 pm de côté dans les directions x et y et de 1022 pm de hauteur dans la direction z . Dans les deux cas, l'erreur avec le calcul exact est au maximum de l'ordre de 10^{-2} % après 10^5 pas.

9.3.2.3 Interactions coulombiennes

La prise en compte des interactions coulombiennes n'est pas triviale et est un problème récurrent des simulations numériques. En effet, généralement on voudra s'affranchir des effets de bord en imposant des conditions aux limites périodiques et le comportement des interactions coulombiennes vis à vis de ces conditions aux limites est particulièrement complexe. Le potentiel d'interaction coulombienne entre deux ions i et j de charge électrique q et $-q$ s'écrit :

$$E = -\frac{q^2}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot r_{ij}} \quad (9.13)$$

avec r_{ij} la distance entre les deux ions. Si on considère maintenant une succession périodique unidimensionnelle infinie de ces ions (c'est-à-dire des conditions aux limites périodiques), l'énergie totale de la cellule vaut :

$$E_{\text{tot}} = \frac{q^2}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot r_{ij}} + \frac{q^2}{\pi \cdot \epsilon_0 \cdot r_{ij}} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \quad (9.14)$$

Le terme de droite fait intervenir la série harmonique alternée qui non seulement converge très lentement mais est semi-convergente⁸. Une troncature de la somme à un certain terme n entraînera donc une erreur conséquente, de l'ordre de $1/n$, chaque terme annulant partiellement le précédent, et il faudra notamment considérer et calculer un grand nombre de répétitions de la cellule pour obtenir une erreur acceptable. Le temps de calcul nécessaire, en particulier pour une cellule tri-dimensionnelle contenant plusieurs centaines d'atomes, peut devenir très rapidement dissuasif.

Méthode d'Ewald Cette méthode a été introduite en 1921 par Paul Ewald[87]. Elle consiste à séparer une série infinie coulombienne, très lentement convergente, en la somme de deux séries de convergence rapide, une dans l'espace réel et l'autre dans l'espace de Fourier. Les grandes lignes de la méthode sont les suivantes :

- (i) On sépare la somme infinie en deux termes, un de courte portée $E_{\text{court}}(r) = E(r) \cdot W(r)$ et un de longue portée $E_{\text{long}}(r) = E(r) \cdot [1 - W(r)]$, avec $W(r)$ une fonction quelconque pour le moment. Par construction :

$$E(r) = E_{\text{court}}(r) + E_{\text{long}}(r) \quad (9.15)$$

8. On sait notamment que $\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} = -\ln(2)$. A trois dimensions, il n'existe cependant pas de solution analytique de cette somme.

- (ii) On choisit ensuite $W(r)$ de telle sorte que $W(r)$ décroisse très rapidement et que $E_{\text{court}}(r)$ soit négligeable pour r grand et qu'à l'inverse, $E_{\text{long}}(r)$ soit négligeable pour $r \rightarrow 0$ et ne prenne une valeur significative que pour r grand. Ces propriétés entraînent que $E_{\text{court}}(r)$ converge très rapidement dans l'espace réel et que $E_{\text{long}}(r)$ converge très rapidement dans l'espace de Fourier. En règle générale, la fonction $W(r)$ retenue est la fonction d'erreur complémentaire erfc :

$$\text{erfc}(\alpha \cdot x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\alpha \cdot x}^{\infty} \exp(-t^2) dt \quad (9.16)$$

α est appelé le paramètre de séparation d'Ewald, il est homogène à l'inverse d'une distance et permet de modifier le rayon de séparation entre la somme directe et la somme réalisée dans l'espace réciproque.

- (iii) On calcule ensuite les deux termes dans leur espace respectif sur quelques centaines de termes et on somme les résultats obtenus. La précision ainsi réalisée par cette méthode aurait nécessité une sommation sur plusieurs centaines de millions de termes en utilisant la somme directe uniquement.

Méthode de Lekner-Sperb En 1991, Lekner a proposé, pour un système neutre, une méthode alternative au calcul des interactions coulombiennes par les sommes d'Ewald et convergeant plus rapidement, nécessitant une sommation sur quelques dizaines de termes pour obtenir une précision convenable[177]. Dans la seconde moitié des années 1990, Sperb étendit cette méthode et proposa la méthode connue désormais sous le nom de Lekner-Sperb[275, 276, 281]. Cette méthode converge très rapidement et est particulièrement adaptée au cas bidimensionnel qui nous intéresse ici, la cellule étant fermée en haut et en bas par les deux électrodes de platine. C'est cette méthode qui a donc été retenue pour les calculs présentés ici.

Expression de l'énergie coulombienne Considérons, pour plus de simplification, que notre cellule est cubique, de côté L , soumise à des conditions aux limites périodiques en x et y et que les ions sont dans le vide. Pour une telle cellule, Lekner a montré que l'énergie d'interaction électrostatique entre deux ions i et j distincts séparés d'un vecteur $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j = x \cdot \vec{u}_x + y \cdot \vec{u}_y + z \cdot \vec{u}_z$ ⁹ s'écrit :

$$E = \frac{q_i \cdot q_j}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot L} \cdot v_L \left(\underbrace{\left| \frac{x}{L} \right|}_{\xi}, \underbrace{\left| \frac{y}{L} \right|}_{\eta}, \underbrace{\left| \frac{z}{L} \right|}_{\zeta} \right) \quad (9.17)$$

La fonction v_L est, au facteur $\frac{q_i}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot L}$ près, le potentiel auquel est soumis l'ion j ¹⁰. Ce potentiel s'écrit :

$$v_L(\xi, \eta, \zeta) = C - \ln(\cosh(2 \cdot \pi \cdot \xi) - \cos(2 \cdot \pi \cdot \eta)) + s_L(\xi, \eta, \zeta) \quad (9.18)$$

avec C une constante que l'on peut abandonner par la suite, sans perte de généralité. s_L est une série introduite par Lekner :

$$s_L = 4 \cdot \sum_{l=1}^{+\infty} \cos(2 \cdot \pi \cdot l \cdot \xi) \cdot \sum_{m=-\infty}^{+\infty} K_0 \cdot \left(2 \cdot \pi \cdot l \cdot \underbrace{\sqrt{(\eta + m)^2 + \zeta^2}}_{\rho} \right) \quad (9.19)$$

9. \vec{r}_i et \vec{r}_j sont les vecteurs position des ions i et j . \vec{u}_x , \vec{u}_y et \vec{u}_z sont ici les vecteurs unitaires selon les directions x , y et z .

10. On peut, sans perte de généralité, inverser les indices i et j ici.

Cette série converge extrêmement rapidement pour ρ assez grand (typiquement $\rho > 1/3$), K_0 étant la fonction de Bessel de seconde espèce d'ordre 0 qui décroît de manière exponentielle. Cette fonction diverge cependant pour $\rho \rightarrow 0$ et la convergence devient alors très lente. Spurb proposa alors la transformation qui porte désormais son nom :

$$4 \cdot \sum_{l=1}^{+\infty} \cos(2 \cdot \pi \cdot l \cdot \xi) \cdot K_0(2 \cdot \pi \cdot l \cdot \rho) = 2 \cdot \ln\left(\frac{\rho}{2}\right) + G_S(\xi, \rho) \quad (9.20)$$

avec :

$$G_S(\xi, \rho) = \frac{1}{\sqrt{\xi^2 + \rho^2}} - \Psi(1 + \xi) - \Psi(1 - \xi) + \sum_{l=1}^{+\infty} \binom{-1/2}{l} \cdot \rho^{2 \cdot l} \cdot [Z(2 \cdot l + 1, 1 + \xi) + Z(2 \cdot l + 1, 1 - \xi)] \quad (9.21)$$

où $\binom{n}{p}$ est le coefficient binomial, Ψ est la fonction digamma et Z la fonction zêta de Hurwitz. Cette série converge très rapidement pour ρ faible si $\xi < 1/2$. Sachant que $G_S(\xi, \rho) = G_S(1 - \xi, \rho)$, cette relation est donc toujours vérifiée, quitte à effectuer la transformation $\xi \rightarrow 1 - \xi$. Le calcul du potentiel coulombien dans une cellule 2D périodique converge donc très rapidement pour toutes les valeurs de ρ par la méthode de Lekner-Sperb.

Nous venons de montrer que le terme d'interaction entre un ion i et un ion distinct j et toutes ses images périodiques se calcule facilement dans ce cadre. Le terme d'auto-énergie lié à l'interaction d'un ion i avec toutes ses images se calcule tout aussi aisément :

$$E_{\text{auto}} = \frac{q_i^2}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot L} \cdot \hat{Q}_0 \quad (9.22)$$

avec

$$\hat{Q}_0 = 4 \cdot \sum_{l,p=1}^{+\infty} K_0(2 \cdot \pi \cdot p \cdot l) + \gamma - \ln(4 \cdot \pi) \approx -1.95013246000098 \quad (9.23)$$

Extension à une cellule parallélépipédique La méthode de Lekner-Sperb peut facilement être étendue à une cellule parallélépipédique de côtés L et de hauteur $H \neq L$. Dans ce cas, ζ s'écrit toujours $\zeta = \left| \frac{z}{L} \right|$ mais peut être supérieur à 1. Le reste des calculs est inchangé.

Extension à un milieu diélectrique Si les particules chargées ne sont plus dans le vide mais dans un milieu diélectrique de permittivité relative ϵ_r , il suffit de faire la transformation suivante dans la méthode décrite précédemment : $\epsilon_0 \rightarrow \epsilon_0 \cdot \epsilon_r$.

Méthode de calcul Pratiquement, les interactions coulombiennes des simulations présentées ici ont été calculées par la méthode de Lekner-Sperb à l'aide de la bibliothèque GSL (GNU Scientific Library) selon les critères retenus par Moreira et Netz[218]. Ce calcul suit l'algorithme suivant, pour un triplet (ξ, η, ζ) donné :

- (i) Du fait des symétries selon x et y , les termes ξ et η sont échangés ou non de sorte que ξ soit le plus petit des deux.
- (ii) La série s_L est sommée sur 5 termes m : $s_L = \sum_{m=-2}^2 \dots$
- (iii) Le terme $\rho = \sqrt{(\eta + m)^2 + \zeta^2}$ est calculé pour chaque valeur de m .

(a) Si $\rho > 1/3$, le calcul est réalisé sur 11 termes l :

$$s_{L+} = 4 \cdot \sum_{l=1}^{11} \cos(2 \cdot \pi \cdot l \cdot \xi) \cdot K_0 \cdot (2 \cdot \pi \cdot l \cdot \rho) \quad (9.24)$$

(b) Si $\rho < 1/3$, la transformation de Sperb est utilisée et la fonction G_S est estimée par une somme sur 8 termes l :

$$s_{L+} = 2 \cdot \ln\left(\frac{\rho}{2}\right) + G_S(\xi, \rho) \quad (9.25)$$

Pour une plus grande rapidité de calcul lors des simulations, cette méthode a été appliquée pour générer une table de valeurs pré-calculées de $\nu_L(\xi, \eta, \zeta)$ pour $(\xi, \eta) \in [0; 1]^2$ et $\zeta \in [0; 1, 5]$. Cette table a été calculée pour $200 \cdot 200 \cdot 200 = 8 \cdot 10^6$ valeurs de (ξ, η, ζ) équiréparties. Le calcul de $\nu_L(\xi, \eta, \zeta)$ pour un triplet quelconque est ensuite réalisé à l'aide d'une interpolation :

$$\nu_L(\xi, \eta, \zeta) = \nu_L\left(\underbrace{\frac{[\xi \cdot 200]}{200}}_{\xi_0}, \underbrace{\frac{[\eta \cdot 200]}{200}}_{\eta_0}, \underbrace{\frac{[\zeta \cdot 200]}{200}}_{\zeta_0}\right) + \frac{\partial \nu_L}{\partial \xi} \cdot (\xi - \xi_0) + \frac{\partial \nu_L}{\partial \eta} \cdot (\eta - \eta_0) + \frac{\partial \nu_L}{\partial \zeta} \cdot (\zeta - \zeta_0) \quad (9.26)$$

avec $[x]$ la partie entière de x .

9.3.2.4 Calcul de l'énergie d'une configuration

L'énergie totale d'une configuration donnée est calculée en prenant en compte les interactions intramoléculaires et intermoléculaires. Cette énergie peut être calculée soit de manière exacte, soit, pour les interactions de Lennard-Jones, sur les 27 sous-volumes adjacents.

Intramoléculaires Les interactions intramoléculaires coulombiennes et de Lennard-Jones sont prises en compte de la manière suivante :

- Aucune interaction entre atomes d'une même molécule séparés de deux liaisons ou moins car celles-ci sont déjà prises en compte dans le calcul des distances et angles, fixés ici, entre atomes de ces liaisons.
- Pour les atomes d'une même molécule séparés par exactement trois liaisons, les interactions de Lennard-Jones sont réduites d'un facteur 0,5 et les interactions coulombiennes d'un facteur 1,2[186]. Le calcul des interactions coulombiennes est effectué de manière classique, sans prise en compte des conditions aux limites périodiques.
- Pour les atomes d'une même molécule séparée de quatre liaisons ou plus, les potentiels de Lennard-Jones et coulombiens s'appliquent sans modification. A nouveau, les conditions aux limites périodiques ne sont pas prises en compte.

L'énergie intramoléculaire des ions BF_4^- pour lesquels tous les atomes sont à moins de trois liaisons les uns des autres est donc ignorée car constante. A l'inverse, elle est calculée et varie selon les différentes rotations des carbones tétraédriques pour les ions EMIM^+ .

Intermoléculaires Les interactions intermoléculaires sont calculées pour tous les atomes de platine et les ions BF_4^- et EMIM^+ , dans le cadre de conditions aux limites périodiques. La charge des ions étant constante, les termes d'auto-énergie (équation 9.22) correspondant le sont aussi et ne sont donc pas calculés. Au contraire, pour les atomes de platine de charge variable, ces termes varient et sont donc pris en compte.

9.3.3 Parallélisation et déroulement d'une simulation

9.3.3.1 Parallélisation

Afin d'optimiser le temps de calcul de la simulation, le code utilise une parallélisation hybride, d'une part en utilisant une parallélisation à mémoire partagée via l'interface OPENMP (Open Multi-Processing) et d'autre part en utilisant une parallélisation à mémoire distribuée via l'interface MPI (Message Passing Interface).

Mémoire partagée Le calcul exact de l'énergie d'une configuration de la cellule doit prendre en compte les interactions coulombiennes et de Lennard-Jones entre tous les couples d'atomes de la simulation ainsi que les conditions aux limites périodiques. Le nombre de calculs nécessaires est donc proportionnel à N^2 avec N le nombre d'atomes considérés. Ce dernier est d'environ 8000 pour les simulations avec l'EMIMBF4 pur, et il faut donc calculer plus de 10^8 interactions. Ces interactions ne nécessitent cependant nullement d'être calculées dans l'ordre et le temps de simulation peut être grandement optimisé si les calculs peuvent être répartis entre plusieurs processeurs accédant à la configuration. Pour toutes les simulations, ces calculs ont ainsi été répartis sur 6 processeurs à l'aide de l'interface OPENMP.

Mémoire distribuée Dans le cadre du recuit parallèle deux simulations à des températures différentes n'interagissent que très ponctuellement pour comparer leur énergie. Ces simulations possèdent chacune leur propre mémoire permettant de stocker l'état de la configuration et ne doivent échanger que deux nombres (énergie et température) périodiquement. Ces systèmes peuvent donc être lancés sur différents groupes de processeurs en interaction à l'aide de l'interface MPI, chaque groupe de processeur étant à une température différente. Pour une simulation à quatre températures, le code a ainsi été lancé sur

$$\underbrace{4}_{\text{Mémoire distribuée}} \cdot \underbrace{6}_{\text{Mémoire partagée}} = 24 \text{ processeurs.}$$

9.3.3.2 Déroulement d'une simulation

Avant de débiter une simulation, la différence de potentiel entre les deux électrodes, la température et la concentration en ions sont fixées. Initialement, les ions EMIM⁺ et BF₄⁻ sont générés aléatoirement dans la cellule, entre les deux électrodes alors neutres. L'énergie initiale est ensuite calculée exactement et est généralement très conséquente du fait des interactions répulsives de Lennard-Jones à courte portée. Le système évolue ensuite pendant le nombre de pas de Monte-Carlo désiré. Chaque pas est constitué d'un mouvement élémentaire choisi aléatoirement suivant les probabilités suivantes :

40 % BF₄⁻ : une molécule de tétrafluoroborate est choisie aléatoirement.

50 % La molécule est translaturée dans l'espace selon un vecteur \vec{n} de direction aléatoire. Sa norme est tirée de façon équiprobable sur l'intervalle [0; 13 pm]. La borne supérieure de l'intervalle est augmentée sporadiquement à 100 pm afin de permettre des mouvements plus larges et ainsi de sortir de minima locaux d'énergie.

50 % La molécule effectue une rotation globale de centre placé sur l'atome de bore. Le vecteur unitaire autour duquel la rotation est réalisée est tiré aléatoirement et l'angle de rotation est choisi de façon équiprobable sur l'intervalle [-8,5° ;

8,5°]. La valeur absolue des bornes inférieure et supérieure est sporadiquement augmentée à 180 °, de nouveau pour aider à sortir de minima locaux d'énergie.

- 40 % EMIM⁺ : une molécule d'EMIM est choisie aléatoirement.
 - 20 % La molécule est translatée selon un vecteur de direction aléatoire et de norme tirée sur l'intervalle [0; 12 pm]. La borne supérieure de l'intervalle est augmentée sporadiquement à 100 pm pour la même raison que précédemment.
 - 20 % La molécule effectue une rotation globale autour de l'atome N₁. Le vecteur unitaire autour duquel la rotation est réalisée est tiré aléatoirement et sa norme est obtenue de façon équiprobable sur l'intervalle [-3,6°; 3,6°] (sporadiquement modifié en [-180°; 180°]).
 - 20 % Le groupe méthyle composé de C₆ et de ses trois hydrogènes effectue une rotation autour de l'axe N₂C₆ d'angle choisi aléatoirement dans [-28°; 28°] (sporadiquement [-180°; 180°]).
 - 20 % Le groupe éthyle composé de C₂, C₁ et des cinq hydrogènes effectue une rotation autour de l'axe N₁C₂ d'angle choisi aléatoirement dans [-11°; 11°] (sporadiquement [-180°; 180°]).
 - 20 % Le groupe méthyle composé de C₁ et de ses trois hydrogènes effectue une rotation autour de l'axe C₂C₁ d'angle choisi aléatoirement dans [-28°; 28°] (sporadiquement [-180°; 180°]).
- 20 % Atome de platine : transfert de charge électrique entre deux atomes.
 - 33 % Une charge électrique tirée aléatoirement sur l'intervalle [-0,05·e; 0,05·e] est transférée entre deux atomes de l'électrode du haut choisis au hasard.
 - 33 % Une charge électrique tirée aléatoirement sur l'intervalle [-0,05·e; 0,05·e] est transférée entre deux atomes de l'électrode du bas choisis au hasard.
 - 33 % Une charge électrique tirée aléatoirement sur l'intervalle [-0,015·e; 0,015·e] est transférée entre un atome de l'électrode du haut et un atome de l'électrode du bas choisis au hasard.

Après chaque pas, l'énergie de la nouvelle configuration est calculée¹¹ et la configuration est acceptée ou rejetée selon l'algorithme de Metropolis-Hasting. Avec les paramètres présentés ci-dessus, le pourcentage de configurations acceptées est d'environ 50 %.

Recalages et recuit parallèle L'énergie de la simulation est recalée par un calcul exact sur toute la cellule tous les 10⁵ pas. L'erreur est alors calculée et est inférieure à 10⁻² % avec les sous-volumes utilisés.

Tous les 10⁶ pas, les énergies des différentes simulations à températures différentes sont comparées selon la méthode décrite à la section 9.3.1.2 et les configurations sont potentiellement échangées entre deux températures adjacentes.

État d'équilibre Il faut un certain nombre de pas de stabilisation pour que la configuration aléatoire du début atteigne l'état d'équilibre. Ce nombre de pas a été fixé pour les présentes simulations à 10⁸, après lequel l'énergie de la simulation oscille autour de sa valeur moyenne (figure 9.5). Pour chaque triplet de paramètres (ΔV , T, c)¹² plusieurs simulations indépendantes (entre 2 et 4) sont réalisées afin de vérifier que l'état stationnaire

11. Ce calcul est effectué, pour le potentiel de Lennard-Jones, sur les sous-volumes préalablement définis.

12. ΔV est la différence de potentiel entre les deux électrodes, T la température de la simulation et c la concentration en liquide ionique.

atteint est bien l'état d'équilibre. Ainsi si toutes les simulations de configuration initiale aléatoire convergent vers la même valeur de l'énergie (figure 9.5), l'état stationnaire atteint sera probablement bien l'état d'équilibre (minimum global de l'énergie) et non un état métastable (minimum local de l'énergie).

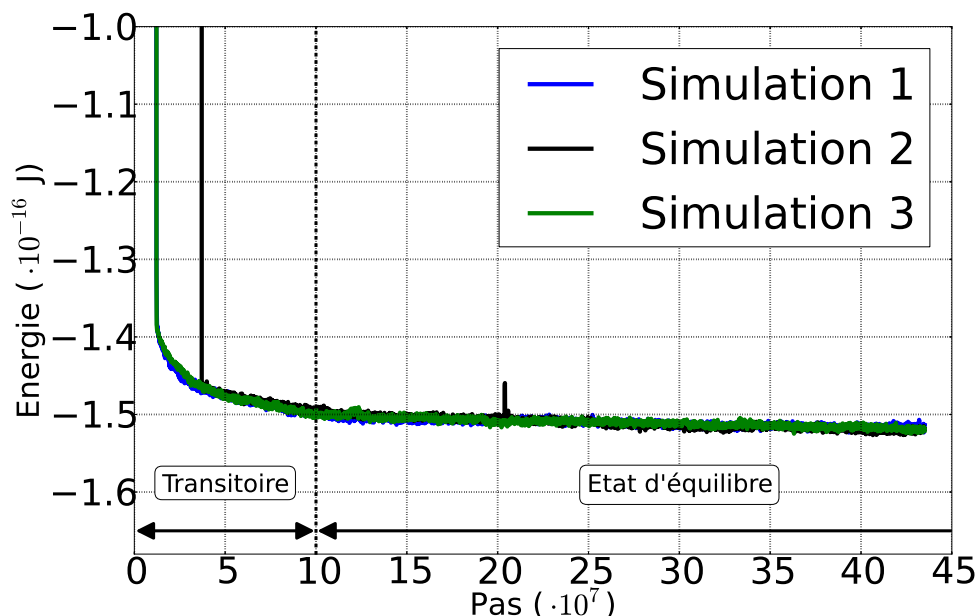


FIGURE 9.5 – Evolution de l'énergie de trois simulations en fonction du nombre de pas de Monte-Carlo. Les trois simulations convergent vers le même minimum d'énergie. L'état d'équilibre est donc vraisemblablement bien atteint. Simulations d'EMIMBF4 pur à la température de 320 K pour une différence de potentiel de 0⁺ V entre les deux électrodes.

Pour calculer les moyennes statistiques des grandeurs physiques d'intérêt, la configuration de la simulation est sauvegardée périodiquement et des analyses sont réalisées sur ces configurations. Afin d'obtenir des états réellement indépendants, le nombre de pas entre deux sauvegardes ne doit pas être trop faible. Pour des raisons évidentes de temps de calcul, il ne doit pas être trop important non plus. Dans le cadre des simulations présentées ici ce nombre de pas a été fixé à 10^5 , correspondant à environ 70 déplacements acceptés de chaque ion et 17 variations de charge acceptées par atome de platine. Le nombre de pas réalisés à l'équilibre pour un triplet (ΔV , T, c) est supérieur ou égal à 10^9 soit 10^4 configurations sauvegardées sur lesquelles les moyennes sont effectuées.

9.4 Résultats et discussions

Dans cette quatrième partie nous présenterons les résultats numériques obtenus pour deux concentrations en liquide ionique : 6,54 M ou 3,94 couples par nm³ (ce qui correspond à de l'EMIMBF4 pur) et 4 M ou 2,4 couples par nm³ dilués dans l'acétonitrile. Par la suite nous utiliserons le terme de « double couche électrique » couramment utilisé dans la littérature pour nous référer aux couches ioniques ordonnées créées dans le liquide à la surface des électrodes, bien que celles-ci puissent comporter un nombre bien supérieur de couches.

9.4.1 EMIMBF4 pur

A cette concentration, la cellule simulée contient 300 ions BF_4^- et 300 ions EMIM^+ . On se concentrera dans un premier temps sur les résultats obtenus pour une différence de potentiel de 0^+ V et à la température de 300 K avant de nous intéresser aux effets de l'application d'une tension.

9.4.1.1 Double couche électrique : surécranage

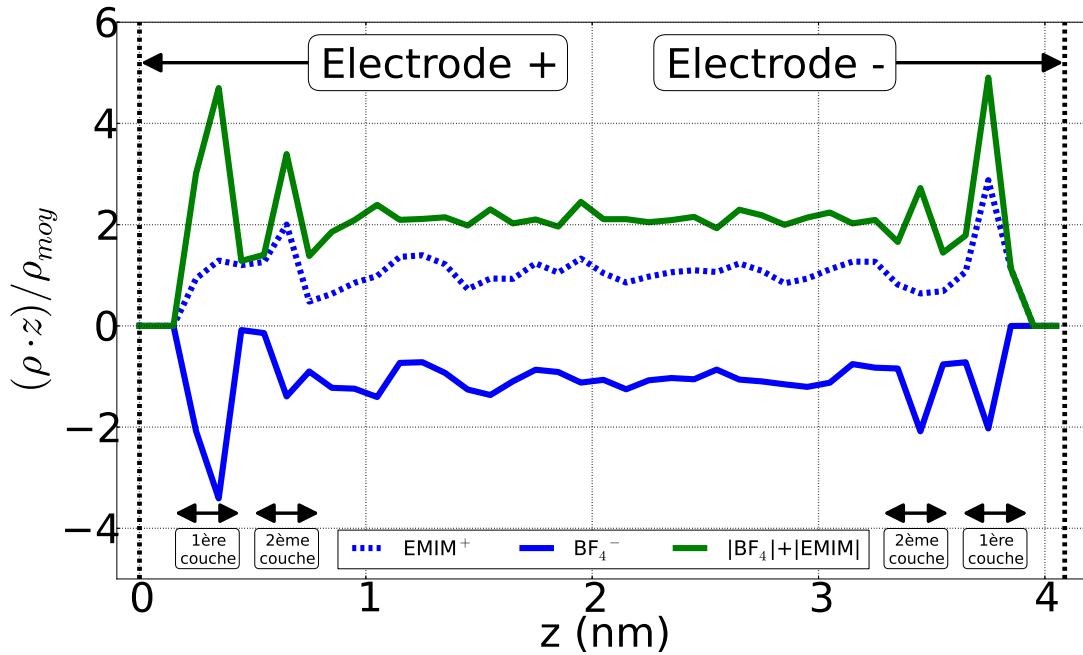


FIGURE 9.6 – Densités d'ions rapportées à la densité moyenne en fonction de la distance à l'électrode du haut. Les densités ont été multipliées par le nombre de charge z des ions considérés : $z_{\text{BF}_4^-} = -1$ et $z_{\text{EMIM}^+} = 1$. La distance retenue entre l'électrode et une molécule de BF_4^- est la distance entre l'électrode et l'atome de bore. Pour les ions EMIM^+ , il s'agit de la distance entre l'électrode et le barycentre du cycle qui porte la charge électrique. Les doubles couches apparaissent nettement à proximité des électrodes, en particulier sur la courbe verte représentant la densité moyenne tous ions confondus.

A 300 K et pour une différence de potentiel entre les deux électrodes de 0^+ V, la charge électrique surfacique moyenne de chacune des électrodes est non nulle : $|\sigma| = 0,56 \text{ e/nm}^2$. Ce résultat découle de la brisure de symétrie entre les deux électrodes à faible tension appliquée de part la condition de charge positive sur l'électrode du haut et de charge négative sur celle du bas.

A l'état d'équilibre, il nous est possible de tracer le profil de concentration des anions et cations en fonction de leur distance par rapport à l'électrode du haut chargée positivement (figure 9.6). Sans surprise, une concentration plus importante d'anions est observée à l'électrode positive et une concentration plus importante de cations est observée à l'électrode négative. Au centre de la cellule, entre 1 et 3 nm, la concentration moyenne est vérifiée. Du fait des répulsions de Lennard-Jones de courte portée importantes avec les atomes de platine, ces premières couches aux interfaces solide/liquide sont situées à une distance d'environ 350 pm de chacune des électrodes.

Les résultats présentés sur la figure 9.6 mettent en évidence un phénomène déjà décrit théoriquement et numériquement dans la littérature et que nous avons présenté au chapitre 8 : le surécrantage. En effet, à proximité de chacune des électrodes, deux couches ioniques sont observées : la première couche est constituée d'un excès d'ions de signe opposé à celui de l'électrode (BF_4^- en $z = 0,35$ nm et EMIM^+ en $z = 3,7$ nm). Du fait des corrélations à plusieurs corps entre ions, cet excès d'ions génère une charge, en valeur absolue, supérieure à la charge portée par l'électrode : typiquement $0,8 \text{ e/nm}^2$. Une seconde couche présentant un excès d'ions de même charge que l'électrode est alors nécessaire pour assurer l'égalité, en valeur absolue, des charges de l'électrode et de la double couche. Du fait des interactions répulsives entre ions de même signe, les premières couches ne sont pas constituées uniquement d'ions de charge opposée à celle de l'électrode mais présentent une concentration non nulle, et même excédentaire par rapport à la moyenne, d'ions de même signe que l'électrode. Ainsi, à proximité de l'électrode positive, la première couche est constituée, non seulement d'un excès de 240 % d'anions, mais également d'un excès de cation d'environ 30 % par rapport à la moyenne. Du côté de l'électrode négative, on observe des excès respectifs de 200 et 100 % pour les cations et les anions. La densité d'ions dans la première couche est donc considérablement plus importante que dans le volume de la solution.

Fonctions de distribution radiale Afin d'analyser plus en détail ces effets d'ordonnement à proximité des électrodes, nous avons tracé les fonctions de distribution radiale (FDR) des ions. Pour deux espèces X et Y, une telle fonction, notée $f_{\text{DR}}^{\text{XY}}(r)$ est une mesure de la probabilité de trouver une molécule de l'espèce Y à une distance r d'une molécule de l'espèce X (ou inversement). L'aspect des fonctions $f_{\text{DR}}(r)$ permet de déterminer quantitativement l'existence d'un ordre local dans un système considéré (par exemple solide cristallin, liquide ou gaz). Concrètement, dans le cadre de ces simulations, nous avons calculé les fonctions de distribution radiale entre deux anions BF_4^- , deux cations EMIM^+ et les fonctions mixtes entre un anion et un cation.

Mode de calcul Ici, nous nous sommes intéressés aux fonctions de distribution radiale mesurées à une distance z arbitraire des électrodes. A cette fin, la cellule a été découpée en 41 tranches horizontales de hauteur égale à 100 pm. Au sein de chaque tranche, la fonction de distribution radiale est calculée en moyennant sur toutes les molécules de toutes les configurations considérées. Pour cela, la fonction est calculée à partir du nombre de molécules de Y situées dans un cylindre creux de rayon interne égal à $r - \Delta r/2$ et de rayon externe égal à $r + \Delta r/2$, centré sur une molécule de X, selon l'équation[267] :

$$f_{\text{DR}}^{\text{XY}}(r) = \frac{1}{\rho_{\text{moyen}}} \cdot \frac{\langle \Delta n_Y \rangle}{2 \cdot \pi \cdot r \cdot \Delta r \cdot \Delta z} \quad (9.27)$$

avec $\Delta r = 10$ pm, $\Delta z = 100$ pm la hauteur de la tranche considérée, r le rayon moyen du cylindre creux, $\langle \Delta n_Y \rangle$ la valeur moyenne du nombre de molécules de Y¹³ situées dans le cylindre creux centré en X, et ρ_{moyen} la densité moyenne de Y dans la cellule.

Discussion Les FDR ont été calculées entre deux anions, deux cations (figure 9.7a) et un anion et un cation (figure 9.7b). Ces fonctions de corrélation mettent un évidence,

13. Cette valeur moyenne est calculée sur tous les atomes de X de la tranche considérée et sur toutes les simulations.

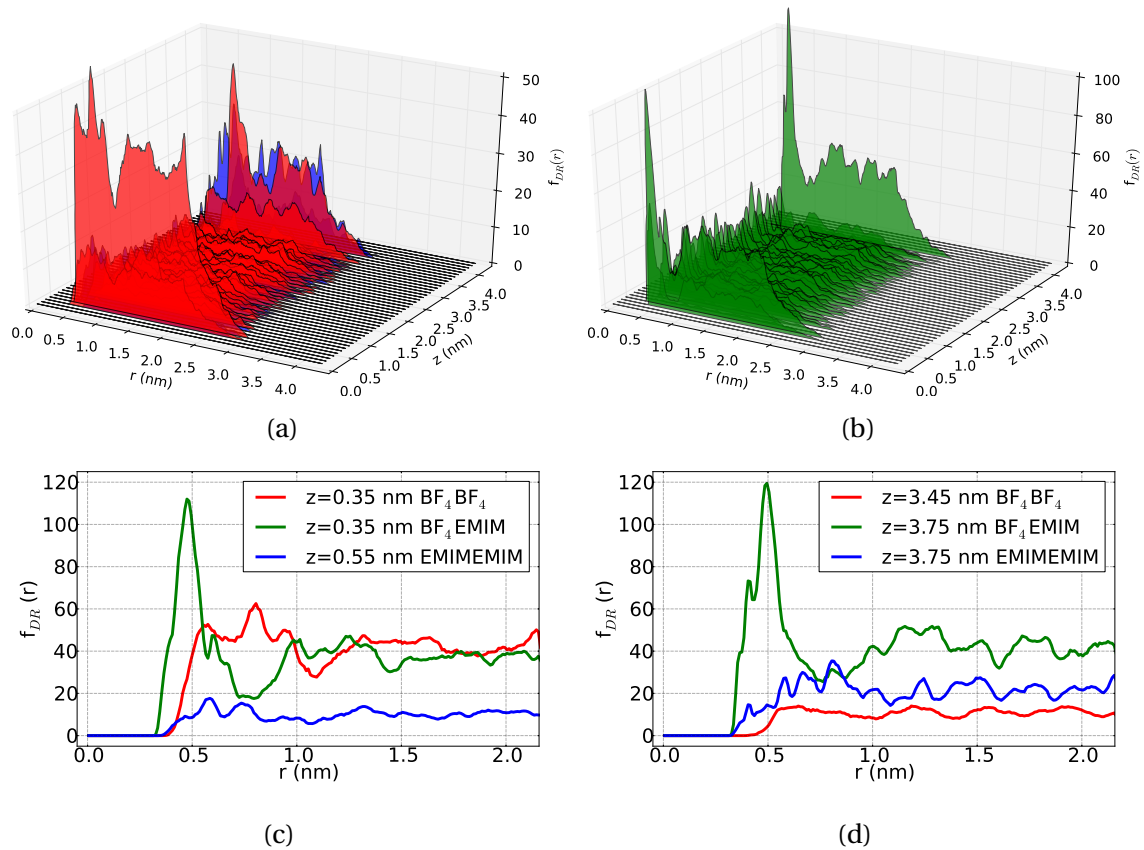


FIGURE 9.7 – Fonctions de distribution radiale par tranche horizontale de 100 pm d'épaisseur. $z = 0$ correspond à l'électrode positive en haut et $z = 4,08$ nm à l'électrode négative en bas. (a) : $f_{DR}^{BF_4BF_4}$ en rouge et $f_{DR}^{EMIMEMIM}$ en bleu. (b) : $f_{DR}^{BF_4EMIM}$ en vert. (c) et (d) : fonctions de distribution radiale en fonction de la distance r à proximité des électrodes. (c) : électrode positive. On observe une forte corrélation entre anions et entre anions et cations sur la première couche ($z = 350$ pm) et une forte corrélation entre cations sur la seconde couche ($z = 550$ pm). (d) : électrode négative. On observe une forte corrélation entre cations et entre anions et cations sur la première couche ($z = 3,75$ nm) et une forte corrélation entre anions sur la seconde couche ($z = 3,45$ nm). Les deux couches sont ainsi séparées d'environ 250 pm.

pour les trois types de distributions calculées, un accroissement de la densité et un ordonnancement beaucoup plus important à proximité des électrodes que dans le centre de la cellule. L'étude de ces fonctions (figures 9.7c et 9.7d) permet ainsi de mettre en évidence les plans des deux couches ioniques qui sont situés respectivement à environ 350 et 600 pm des électrodes. Cette distance ne semble pas dépendre, au premier ordre, du type d'ions formant majoritairement la première couche (anions ou cations). Dans ces plans, les FDR entre EMIM et BF_4 montrent un pic caractéristique du plus proche voisin vers 450 pm suivi d'une stabilisation autour de la valeur de 40. Les FDR entre ions d'une même espèce ne présentent pas ce pic mais atteignent rapidement une sorte de valeur stationnaire, plus importante pour les ions de la première couche que ceux de la seconde. Ce type de courbe est caractéristique d'un état liquide pour lequel l'ordre chute très rapidement avec la distance et ne peut être observé que sur les quelques plus proches voisins. Dans la première couche, chaque ion est entouré d'ions de signe opposé de façon relativement désordonnée. Le même comportement est observé à proximité des deux électrodes mais la proportion d'anions est plus importante près de l'électrode positive et la proportion de cations est plus importante près de l'électrode négative (figures 9.9a et 9.9b). On notera cependant que la densité de particules au sein de ces couches est bien plus importante qu'au sein du volume du liquide avec notamment une concentration 40 fois plus importante au niveau de la première couche. Cette observation confirme la formation de couches ioniques denses à proximité d'une électrode chargée.

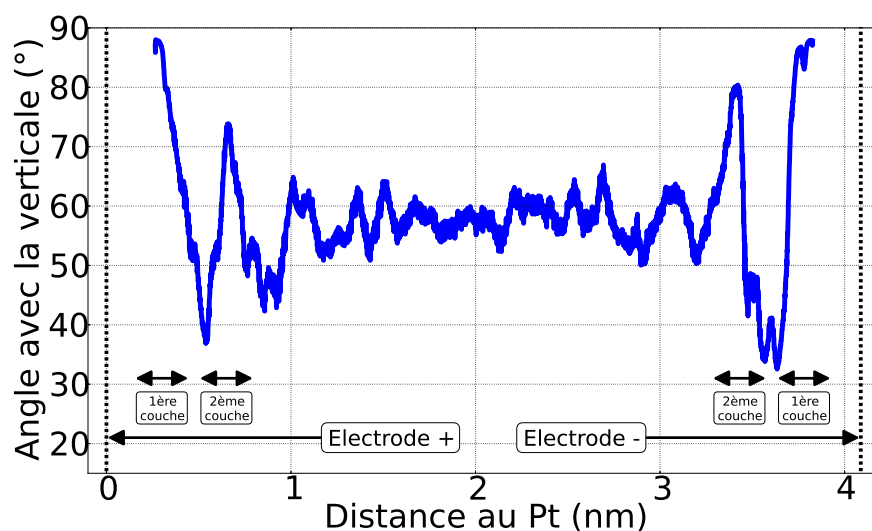
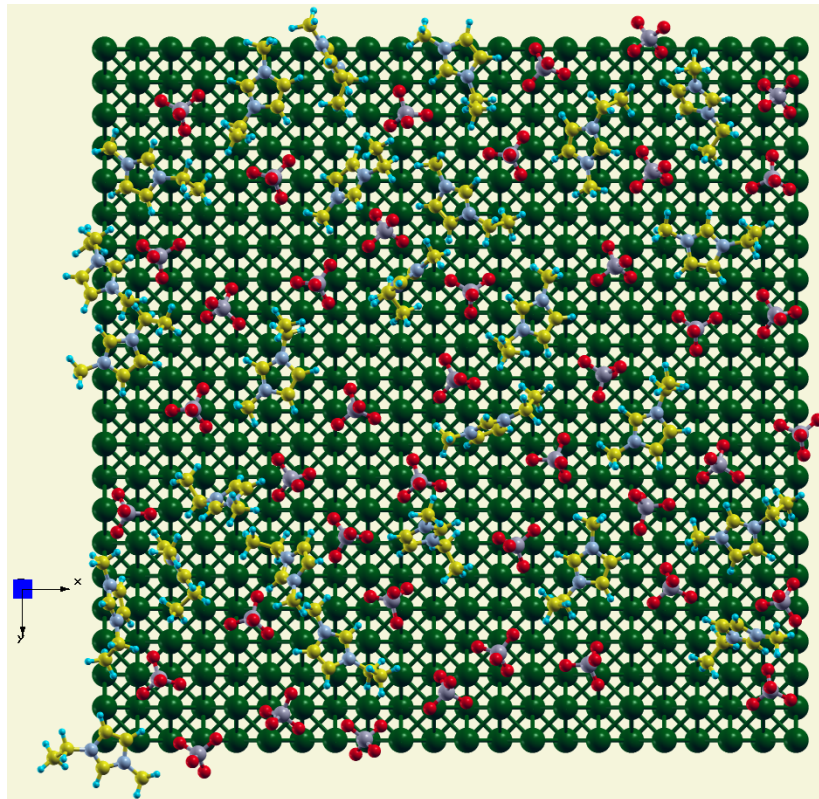
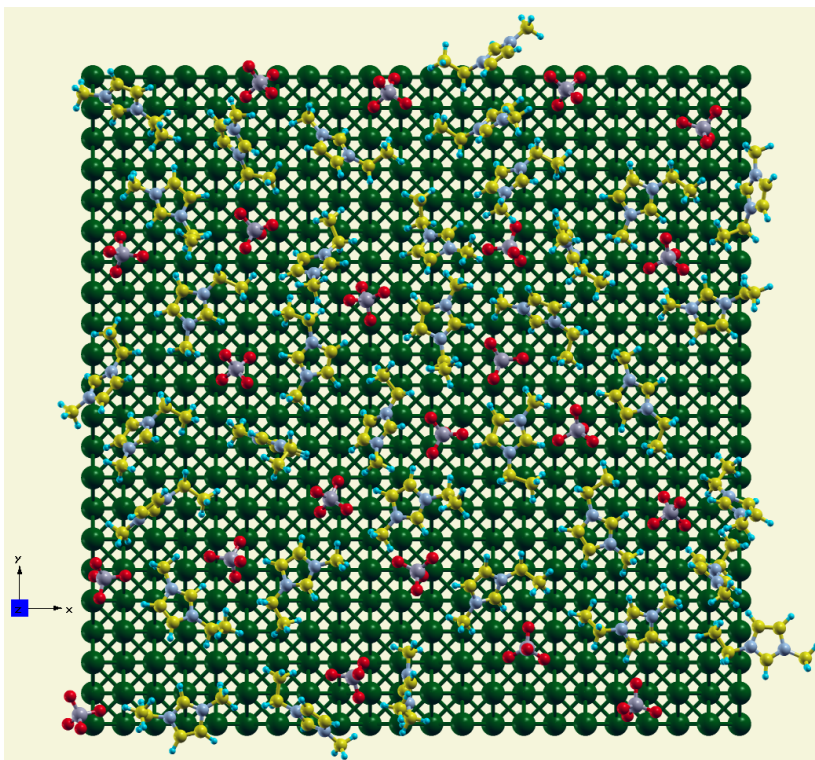


FIGURE 9.8 – Angle du cycle des ions EMIM par rapport à la verticale en fonction de la distance aux électrodes. EMIMBF4 pur à la température de 300 K pour une tension appliquée de 0^+ V.

Organisation géométrique des ions EMIM A proximité de l'électrode, du fait de leur grande taille, les ions EMIM sont contraints et tendent à orienter leur cycle de manière parallèle à l'électrode, c'est à dire faisant un angle de 90° par rapport à la verticale (vecteur \vec{u}_z). Au sein du volume de la solution, infiniment loin des électrodes, aucune direction n'est privilégiée et l'angle moyen des cycles d'EMIM doit être de 45° . Entre ces deux valeurs extrêmes, il existe une distance caractéristique sur laquelle la présence de l'électrode influe sur l'orientation des cations dans l'espace. Afin de nous intéresser à ce phénomène, nous avons tracé l'évolution de l'angle moyen entre le cycle des ions EMIM^+ et la verticale en fonction de z (figure 9.8). Comme attendu, à proximité des électrodes,



(a)



(b)

FIGURE 9.9 – Première couche à proximité de chacune des électrodes. (a) : électrode positive présentant un excès d'anions et (b) : électrode négative présentant un excès de cations. On observe une alternance entre ions de signes opposés du fait des répulsions électrostatiques au sein du plan. Les cations s'ordonnent de telle sorte que leur cycle soit dans un plan parallèle au plan de l'électrode.

les cations se placent de manière parallèle à la surface (angle de 90°), indépendamment de l'électrode considérée. En s'éloignant de la surface, des oscillations apparaissent et on observe une alternance entre EMIM parallèles et perpendiculaires à la surface de platine. Les maxima correspondent aux couches déjà mises en évidence à la figure 9.6, tandis que les minima sont situés entre deux couches. En effet, dans ces zones, la gêne stérique est moindre du fait d'une plus faible densité d'ions, notamment d'anions. Les EMIM tendent donc à se repousser électrostatiquement et à placer leur cycle (qui porte la majorité de la charge) verticalement. Au centre de la cellule, l'angle moyen tend vers 55° , supérieur aux 45° attendus. Cet effet provient probablement d'une taille de cellule trop faible pour que la présence des électrodes ne se fasse plus sentir au centre. La distance caractéristique à partir de laquelle les ions dans le volume ne « voient » plus les électrodes est donc supérieure à 2 nm. Cela est en accord avec plusieurs résultats expérimentaux de la littérature (chapitre 8) pour lesquels l'ordonnement est visible jusqu'à 5 à 10 nm de l'électrode.

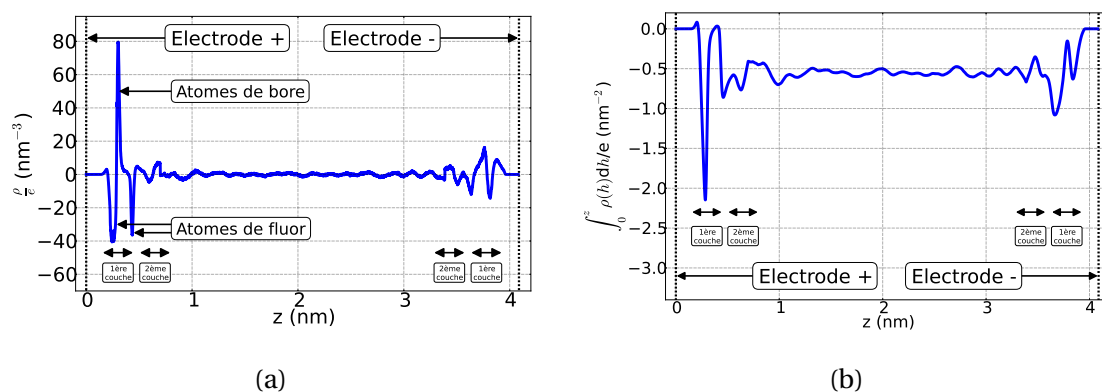


FIGURE 9.10 – (a) : densité de charge électrique normalisée par la charge élémentaire en fonction de la distance z à l'électrode du haut. Près de l'électrode positive, les pics négatifs correspondant aux fluors et le pic positif correspondant aux bores de la première couche sont nettement visibles. (b) : somme de toutes les charges ioniques normalisées contenues dans un volume de surface élémentaire et de hauteur z . Les doubles couches sont nettement visibles et la charge constante au centre de la cellule correspond, comme attendu, à la charge surfacique de chacune des électrodes (en valeur absolue).

Densité de charge électrique La densité de charge électrique à la hauteur z est calculée en moyennant la charge de l'ensemble des atomes contenus dans une tranche de 1 pm. Cette courbe (figure 9.10a) montre nettement les excès de charge au niveau des doubles couches. Des pics extrêmement prononcés sont visibles au niveau de la première couche de l'électrode positive mettant en évidence un plan d'atomes de bore, chargés positivement (voir tableau 9.2) entouré de part et d'autre par deux pics diffus de charge négative correspondant aux atomes de fluor. Le pic de fluor au plus près de l'électrode est environ trois fois plus large que celui situé après le pic de bore : les ions tétrafluoroborate ont tendance à présenter, du fait des interactions électrostatiques, trois atomes de fluor à l'électrode et seul le dernier atome se trouve de l'autre côté du plan formé par les bores (figure 9.9a). La figure 9.10b, quant à elle, représente l'intégration, depuis $z = 0$, de cette densité de charge. A nouveau, les variations brusques correspondent aux doubles couches et la valeur stationnaire atteinte au centre de la cellule est égale en valeur absolue à la charge surfacique des électrodes : $0,56 \text{ e/nm}^2$.

9.4.1.2 Influence de la différence de potentiel

Le système a été étudié pour des différences de potentiel de 1, 2 et 4 V. Dans cette gamme de potentiel, le phénomène de surcrantage est toujours observé bien qu'une charge plus importante soit mesurée sur les électrodes.

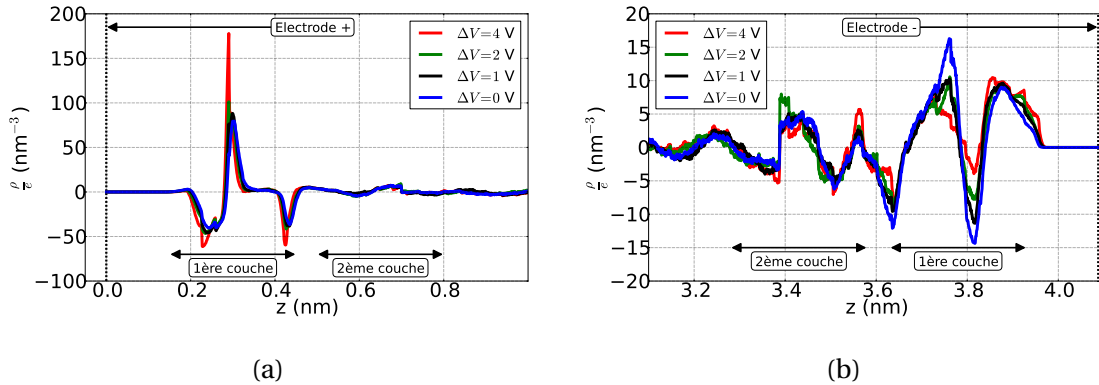


FIGURE 9.11 – Densité de charge électrique normalisée par la charge élémentaire pour plusieurs différences de potentiel appliquées : 0⁺, 1, 2 et 4 V. (a) : zoom à proximité de l'électrode positive et (b) : zoom à proximité de l'électrode négative.

Modification des doubles couches L'augmentation de charge, en valeur absolue, au niveau des électrodes entraîne des modifications substantielles des doubles couches électriques. Ainsi, à proximité de l'électrode positive en $z = 0$, la première couche ionique se rapproche de l'électrode d'environ 10 pm entre 0⁺ V et 4 V (figure 9.11a), les interactions électrostatiques permettant de compenser partiellement la répulsion de Lennard-Jones entre les ions et les atomes de platine. Ce décalage est également observé sur les fonctions de distribution radiale (figure 9.12a). De plus, les pics correspondant aux atomes de bore et de fluor sont considérablement plus piqués à 4 V qu'à 0⁺ V, avec une diminution de la largeur à mi-hauteur d'environ 30 %, traduisant un compactage de la couche. L'analyse des FDR montre également que ce compactage entraîne l'expulsion d'une partie des cations. En effet, la fonction de distribution radiale entre BF₄⁻ croît d'un facteur environ 3 entre 0⁺ et 4 V, tandis que la FDR mixte entre anions et cations est, elle, réduite de moitié. Contrairement à la première couche, la seconde couche est peu modifiée par l'application du potentiel. L'accroissement de la charge métallique est donc principalement absorbée par la première couche ionique.

A proximité de l'électrode négative, un phénomène similaire est observé. Ainsi, la densité de charge négative du second pic, vers 3,8 nm, est divisée par 3 entre 0⁺ et 4 V (figure 9.11b). De même, la FDR mixte décroît considérablement dans la première couche tandis que la FDR entre cations EMIM⁺ augmente simultanément (figure 9.12b). Une partie des anions BF₄⁻ a donc été, de manière similaire, expulsée de la couche la plus proche de l'électrode. On remarque cependant que, contrairement à ce qui a été observé à proximité de l'électrode positive, la première couche ne semble pas se rapprocher de l'électrode de manière significative. L'origine de cet effet peut provenir de la différence de taille significative entre les cations et les anions. Les cations étant beaucoup plus gros et leur charge électrique étant majoritairement portée par le cycle, il leur est plus difficile de se compacter et de s'organiser de sorte à se rapprocher de l'électrode métallique.

Enfin, quasiment aucun effet du potentiel n'est observé sur les oscillations de l'angle

du cycle des cations présenté à la figure 9.8. L'origine de ces oscillations étant vraisemblablement stérique plus qu'électrostatique, cette absence d'effet était attendue.

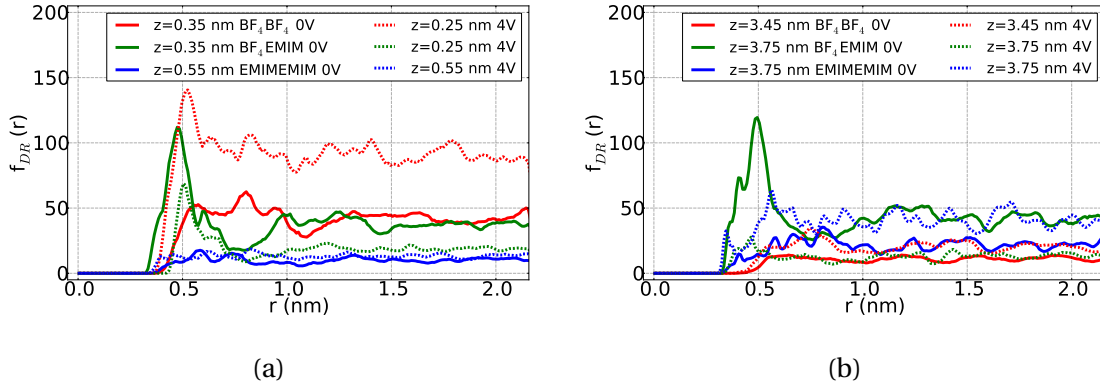


FIGURE 9.12 – Dépendance des fonctions de distribution radiale avec la différence de potentiel appliquée entre l'électrode du haut et celle du bas. (a) : électrode positive. La première couche s'est décalée de $0,35 \pm 0,05$ nm à $0,25 \pm 0,05$ nm. (b) : électrode négative. On n'observe pas de décalage des couches.

TABEAU 9.3 – Charges de l'électrode positive en fonction de la tension appliquée entre les deux électrodes. Q est la valeur absolue de la charge totale portée par chacune des électrodes et S est la surface de chacune des électrodes.

ΔV (V)	0 ⁺	1	2	4
Charge Q ($\cdot 10^{-18}$ C)	1,67	2,08	2,30	3,20
Q/S ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	8,94	11,2	12,4	17,2

Capacité différentielle La charge électrique de chaque électrode a été mesurée en fonction de la tension et est présentée, en valeur absolue, dans le tableau 9.3. Comme attendu, plus la différence de potentiel imposée est importante et plus la valeur absolue de la charge est élevée. A l'aide de la dépendance en potentiel de la charge, il est désormais possible de calculer la capacité différentielle de la cellule selon l'équation :

$$C_d^{Cell} = \frac{d\sigma}{d(\Delta V)} \approx \frac{\Delta\sigma}{\Delta(\Delta V)} \quad (9.28)$$

avec $\sigma = |Q/S|$ la charge surfacique, en valeur absolue, portée par chacune des électrodes. La cellule peut être modélisée comme la somme de deux condensateurs identiques en série correspondant à chacune des électrodes. La capacité différentielle d'une unique électrode C_d est alors le double de la capacité différentielle totale de la cellule C_d^{Cell} . Ces capacités ont été calculées pour les différentes valeurs de tension étudiées ici et sont synthétisées dans le tableau 9.4. Les valeurs déterminées sont en excellent accord avec les valeurs expérimentales mesurées dans les liquides ioniques, typiquement de l'ordre de quelques $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ à quelques dizaines de $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ [89, 91]. Ainsi, dans un LI similaire pur, le BMIMPF6, Silva et coauteurs [270] ont mesuré expérimentalement une capacité différentielle quasi-constante sur électrode de platine d'environ $4,5 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ à 303 K, très proche des valeurs de 2 à $5 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ obtenues ici à 300 K. Des simulations plus détaillées comprenant un plus grand nombre de points sont prévues prochainement afin de mettre en évidence la variation de la capacité différentielle avec le potentiel appliqué.

TABLEAU 9.4 – Capacité différentielle de chaque électrode en fonction de la tension appliquée entre les deux électrodes.

ΔV (V)	0,5	1,5	3
C_d ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	4,46	2,36	4,82

9.4.2 EMIMBF4 4 M dans l'acétonitrile

La seconde concentration étudiée est 4 M d'EMIMBF4 dilué dans l'acétonitrile. La dilution entraîne une réduction du nombre d'ions dans la cellule, 183 EMIM⁺ et 183 BF₄⁻ et l'acétonitrile est simulé comme un milieu diélectrique continu¹⁴ de permittivité relative égale à [127] :

$$\epsilon_r = 297,24 - 1,5508 \cdot T + 0,0022591 \cdot T^2 \approx 35,3 \text{ à } 300 \text{ K} \quad (9.29)$$

Les interactions coulombiennes au sein de la cellule sont donc diminuées, cependant aucune modification n'est apportée aux interactions coulombiennes entre atomes de platine d'une même électrode. Comme à la section précédente, nous nous concentrerons tout d'abord sur l'analyse des résultats à 300 K en l'absence de différence de potentiel avant de nous intéresser aux effets de l'application d'une tension entre les deux électrodes.

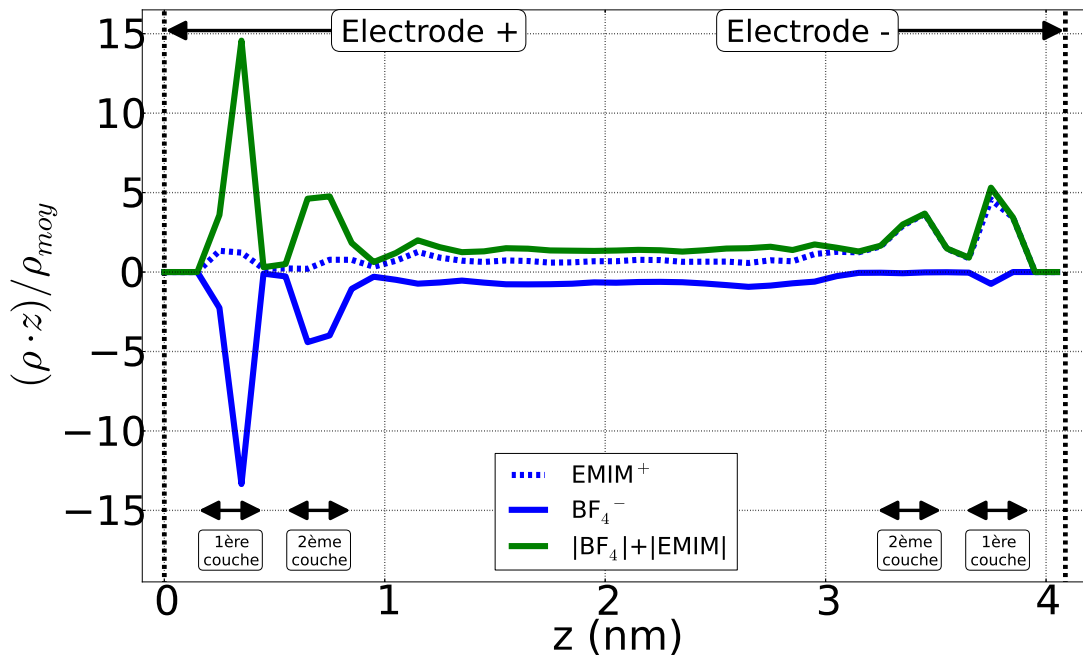


FIGURE 9.13 – Densités d'ions rapportées à la densité moyenne en fonction de la distance à l'électrode du haut pour la solution d'EMIMBF4 à 4 M dans l'acétonitrile à 300 K et pour $\Delta V = 0^+$. Les densités ont été multipliées par le nombre de charge z des ions considérés : $z_{BF_4^-} = -1$ et $z_{EMIM^+} = 1$. La distance retenue entre l'électrode et une molécule de BF₄⁻ est la distance entre l'électrode et l'atome de bore. Pour les ions EMIM⁺, il s'agit de la distance entre l'électrode et le barycentre du cycle qui porte la charge électrique. Les doubles couches apparaissent nettement à proximité de l'électrode, en particulier sur la courbe verte représentant la densité moyenne tous ions confondus.

14. Cette hypothèse est assez forte, surtout à ces concentrations et il est envisagé d'ajouter des molécules neutres de solvant dans de futures simulations.

9.4.2.1 Double couche électrochimique : encombrement

A nouveau, nous observons une charge électrique non nulle pour une différence de potentiel entre les deux électrodes de 0^+ V. La charge surfacique moyenne est ainsi de $|\sigma| = 4,78 \text{ e/nm}^2$, près de dix fois plus importante que pour la solution de liquide ionique pur. Les profils de concentration normalisée des ions (figure 9.13) indiquent à nouveau une concentration plus importante d'anions à proximité de l'électrode positive et de cations à proximité de l'électrode négative. Les doubles couches observées ici se distinguent cependant nettement du phénomène de surécrantage observé pour le LI pur : si la première couche est toujours constituée d'ions de signe opposé à la charge de l'électrode, la deuxième couche est, ici, également constituée majoritairement de ces mêmes ions (figures 9.14 et 9.15). On observe donc deux couches de même charge à proximité de chaque électrode, il s'agit d'un phénomène d'encombrement, décrit dans la littérature pour de forts potentiels appliqués[29] et présenté au chapitre 8. Cet effet provient de la taille finie des ions. Ainsi, même à saturation, la première couche ne peut compenser la charge portée par l'électrode et une seconde couche, de même charge, est nécessaire. La différence de taille entre les anions et les cations entraîne une différence notable de concentration entre les deux premières couches, en $z = 0,35 \text{ nm}$ pour les anions et en $z = 3,7 \text{ nm}$ pour les cations. Ainsi près de 14 fois plus de BF_4^- sont observés à $0,35 \text{ nm}$, tandis que, du fait des répulsions stériques entre cations, seulement 5 fois plus d' EMIM^+ sont mesurés à $3,7 \text{ nm}$.

Il est particulièrement intéressant de noter ici que la transition entre le surécrantage et l'encombrement n'apparaît pas avec l'application d'un potentiel plus important mais en diluant le liquide ionique, c'est-à-dire en diminuant la force des interactions électrostatiques conjointement à la densité d'ions. En effet, les interactions électrostatiques étant plus faibles, une augmentation conséquente de la concentration en ions au voisinage de l'électrode (jusqu'à 14 fois la concentration moyenne pour les anions) est moins énergétiquement défavorable que pour le LI pur et la charge de l'électrode peut ainsi augmenter de manière conséquente. La concentration en ions est telle à proximité des électrodes que même au centre de la cellule simulée, un déficit en anion persiste. Cet effet tire vraisemblablement son origine d'une distance entre les électrodes trop faible et la hauteur H de cellule devra donc être accrue pour les simulations futures.

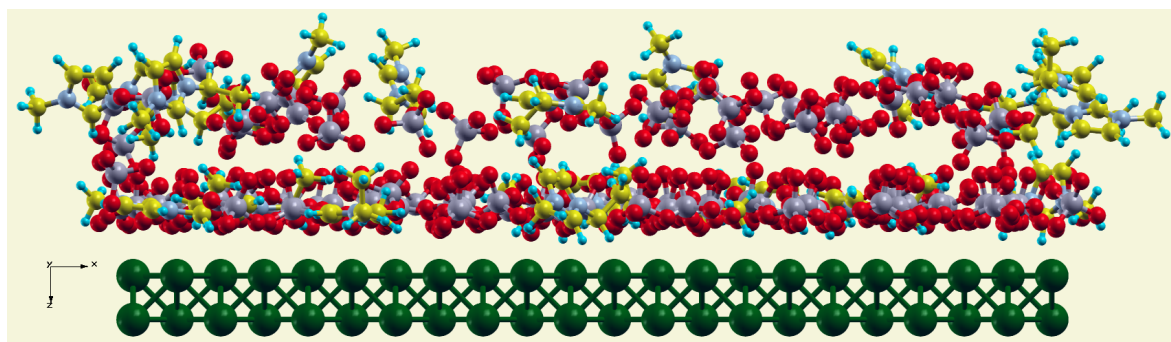


FIGURE 9.14 – Vue perpendiculaire de l'électrode positive et de la double couche ionique. Simulation avec 4 M d'EMIMBF4 dans l'acétonitrile à 300 K et pour une tension de 0^+ V.

Fonctions de distribution radiale Les fonctions de distribution radiale entre ions de même type (figure 9.16a) et entre anions et cations (figure 9.16b) mettent en évidence de très fortes corrélations au niveau des électrodes par rapport au volume de la solution.

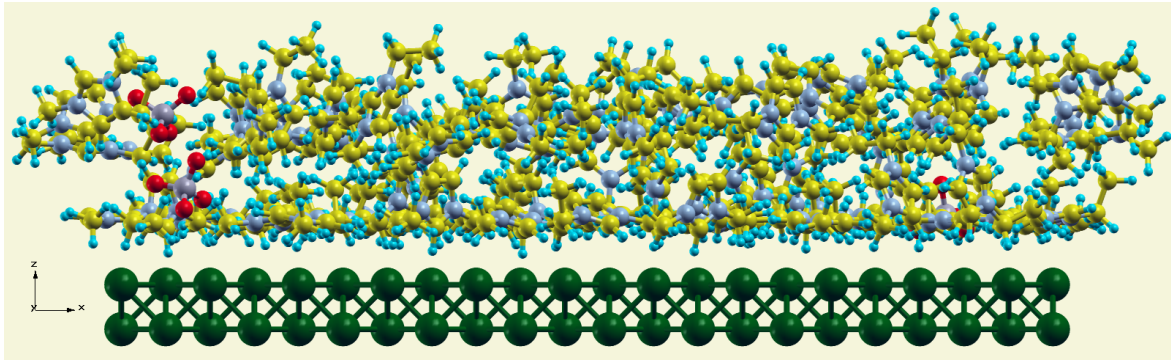


FIGURE 9.15 – Vue perpendiculaire de l'électrode négative et de la double couche ionique. Simulation avec 4 M d'EMIMBF4 dans l'acétonitrile à 300 K et pour une tension de 0⁺ V.

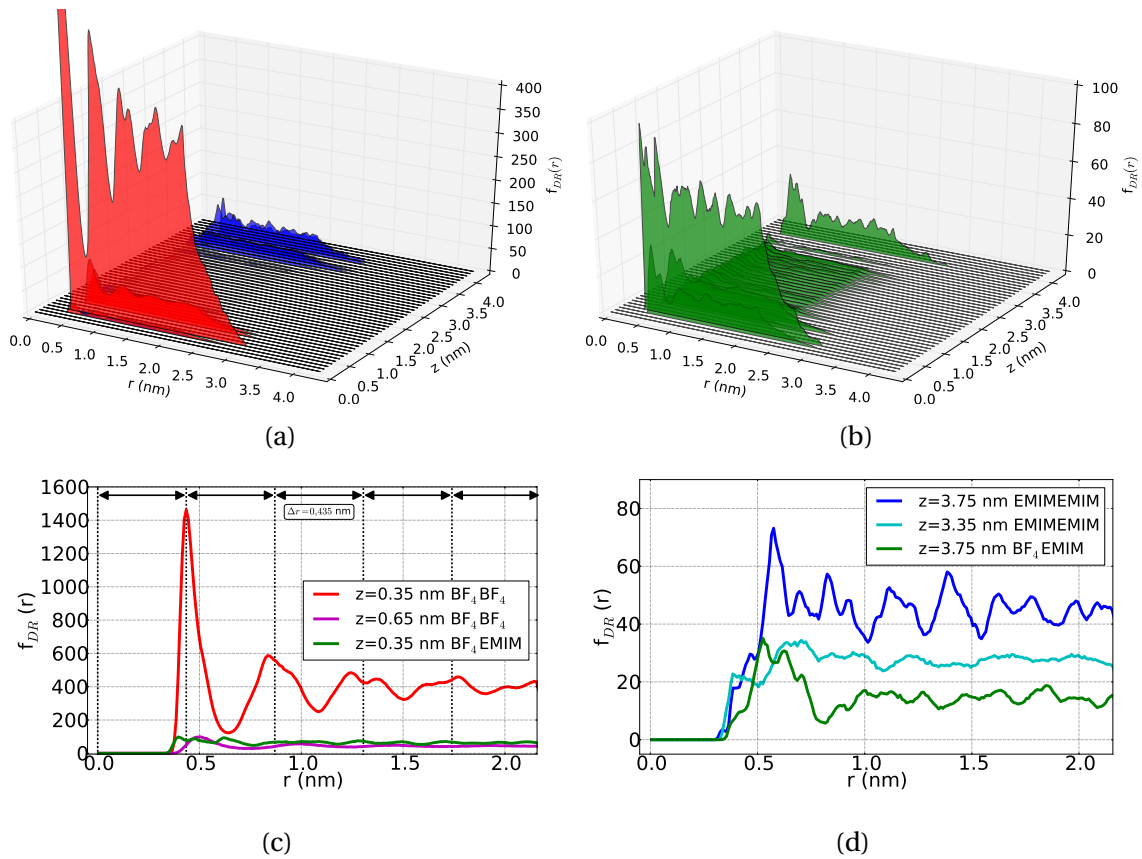


FIGURE 9.16 – Fonctions de distribution radiale par tranche horizontale de 100 pm d'épaisseur. $z = 0$ correspond à l'électrode positive en haut et $z = 4,08$ nm à l'électrode négative en bas. (a) : $f_{DR}^{BF_4BF_4}$ en rouge et $f_{DR}^{EMIMEMIM}$ en bleu. (b) : $f_{DR}^{EMIMEMIM}$ en vert. (c) et (d) : fonctions de distribution radiale en fonction de la distance r à proximité des électrodes. (c) : électrode positive. On observe une forte corrélation entre anions sur les deux premières couches ($z = 350$ pm et $z = 650$ pm) et entre anions et cations sur la première couche. Un ordre est visible sur la première couche avec l'apparition de pics tous les 435 pm. (d) : électrode négative. On observe une forte corrélation entre cations sur les deux premières couches ($z = 3,75$ nm et $z = 3,35$ nm) et entre anions et cations sur la première couche. Les deux couches sont ainsi séparées d'environ 350 pm.

Électrode positive L'analyse des FDR à proximité de l'électrode positive (figure 9.16c) met en évidence une très forte corrélation entre anions dans la première couche ionique située à 350 pm de l'électrode. Ainsi, la probabilité d'avoir un BF_4^- à une distance r d'un autre anion présente des pics très marqués pour des multiples d'une longueur $r_0 = 435$ pm. Cette dernière est très proche du paramètre de maille du platine, égal à 392,4 pm. On peut observer effectivement sur la figure 9.17 que les ions BF_4^- de cette couche ont tendance à se placer de telle sorte que l'atome central de bore (chargé positivement) soit le plus loin possible des atomes de platine, de charge également positive. Au contraire, les atomes de fluor se placent au plus près du platine. La FDR de l'ion BF_4^- présente des caractéristiques intermédiaires entre un liquide (pic de plus proche voisin très marqué et décroissance rapide vers une valeur moyenne) et un solide cristallin (nombreux pics principaux et secondaires marqués). On peut relier cette absence de cristallisation nette à la présence d'ions EMIM volumineux qui, bien que présents en faible proportion, introduisent des défauts dans l'ordre observé.

La seconde couche ionique présente également une majorité d'anions mais de densité moins importante que la première (figure 9.14). On remarque que si la première couche se situe toujours à la même distance du platine par rapport aux résultats observés dans le LI pur, la seconde couche s'est cependant éloignée d'environ 100 pm. Cet accroissement de l'écart entre les couches provient probablement de répulsions électrostatiques fortes entre ces deux couches, désormais de même signe dans cette configuration d'encombrement. A l'inverse, dans la configuration de surécrantage des interactions électrostatiques attractives étaient présentes entre les deux couches de signes opposés.

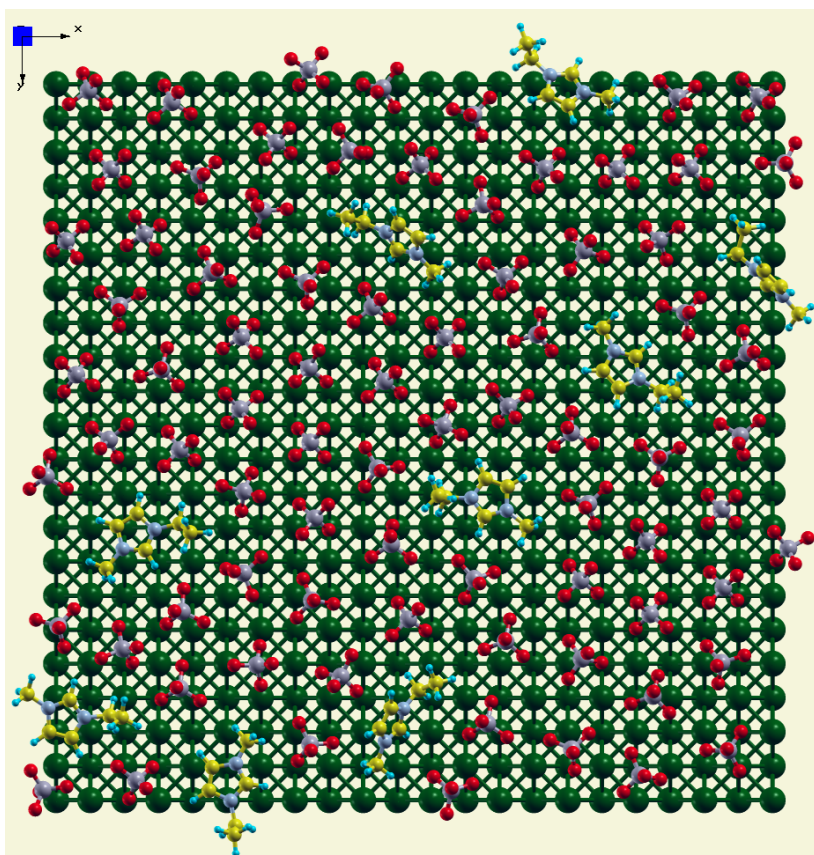


FIGURE 9.17 – Vue de face de l'électrode positive et de sa première couche ionique. Un ordonnancement des anions est visible. EMIMBF4 dilué à 4 M dans l'AN à 300 K et pour une tension de 0⁺ V.

Électrode négative Au niveau de l'électrode négative, les FDR montrent également une forte corrélation entre cations sur les deux premières couches. Ces fonctions ne présentent cependant pas de distance privilégiée entre deux EMIM, probablement à cause de leur taille importante. En effet, ces derniers n'ont, à cette concentration, pas la place de s'organiser. On remarque à nouveau, et pour les mêmes raisons que précédemment, un écart plus important à cette concentration entre les deux couches ioniques. Il passe de 300 à 400 pm par rapport au liquide ionique pur.

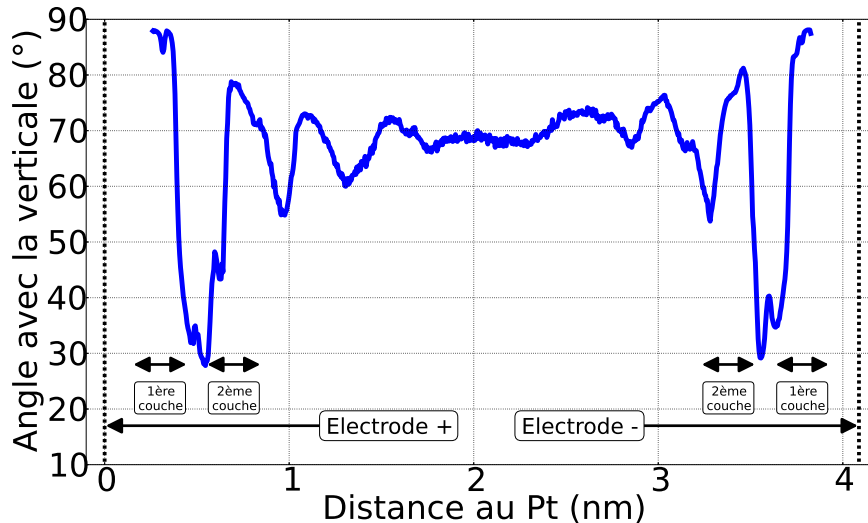


FIGURE 9.18 – Angle du cycle des ions EMIM par rapport à la verticale en fonction de la distance aux électrodes. LI à 4 M dans l'acétonitrile à 300 K et pour une tension de 0⁺ V.

Organisation géométrique des ions EMIM⁺ L'analyse de l'angle entre le cycle des ions EMIM et la verticale (figure 9.18) présente des oscillations beaucoup plus marquées à cette concentration que pour le liquide ionique pur (figure 9.8). Ces oscillations semblent toujours liées à des effets stériques avec la présence d'ions EMIM presque parallèles aux électrodes dans les couches denses et quasi-perpendiculaires entre deux couches. Cet effet est particulièrement visible sur la figure 9.15 où les ions de la première couche, tous quasiment horizontaux, forment une couche dense et compacte. La répulsion stérique entre EMIM horizontaux au sein de la couche est marquée sur la figure 9.16d par une distance de plus proche voisin relativement importante : environ 600 pm.

Au niveau de la deuxième couche, l'angle moyen n'est plus que d'environ 70 ° et la couche est plus diffuse. La distance entre plus proches voisins diminue ainsi à 400 pm. On notera enfin que même au centre de la cellule, l'angle des EMIM est très important, presque 70 °, très loin des 45 ° attendus. Cet effet met en évidence à nouveau que la distance entre les électrodes n'est pas suffisante pour s'affranchir complètement de leur influence.

Densité de charge électrique La courbe de densité de charge électrique en fonction de la distance z à l'électrode positive montre clairement les deux doubles couches au voisinage des électrodes (figure 9.19a). Du côté de l'électrode positive, les deux couches de bore sont apparentes avec la présence d'un pic positif encadré de deux pics négatifs liés aux atomes de fluor. Du côté de l'électrode négative, la densité très faible d'anions se traduit par une densité de charge exclusivement positive entre 3 et 4 nm. L'intégration de

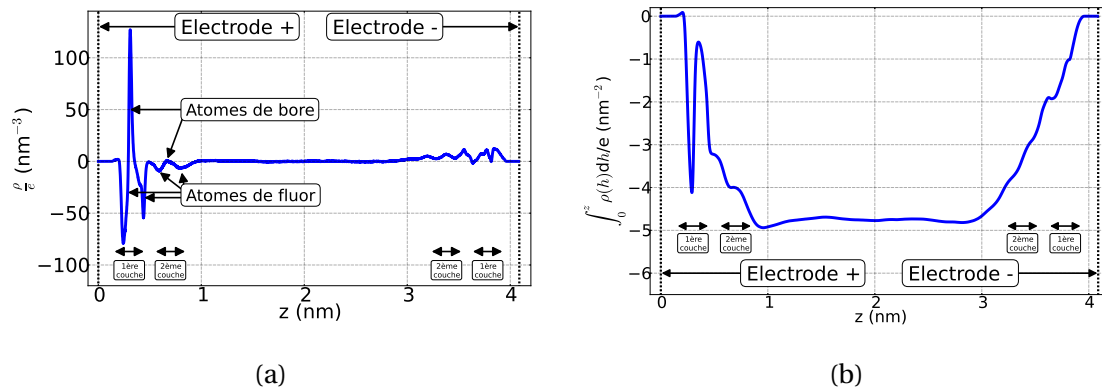


FIGURE 9.19 – EMIMBF4 4M dans l'acétonitrile à 300 K et pour une tension de 0^+ V. (a) : densité de charge électrique normalisée par la charge élémentaire en fonction de la distance z à l'électrode du haut. Près de l'électrode positive, les pics négatifs correspondant aux fluorures et les pics positifs correspondant aux bores des deux couches sont nettement visibles. (b) : somme de toutes les charges ioniques normalisées contenues dans un volume de surface élémentaire et de hauteur z . La charge constante au centre de la cellule correspond, comme attendu, à la charge surfacique de chacune des électrodes (en valeur absolue).

cette densité de charge selon z présente quant à elle un profil particulier différent de ce que nous avons observé dans le LI pur (figure 9.19b). Tout d'abord, comme attendu, la charge contenue dans chacune des doubles couches est bien égale à la charge de l'électrode et est 10 fois plus importante pour cette concentration que pour l'EMIMBF4 pur. Enfin, on observe à proximité de l'électrode négative que la remontée est quasi-linéaire, liée vraisemblablement à l'existence d'une double couche diffuse d'EMIM à ce niveau et sur environ 1 nm. La gêne stérique empêchant une trop forte concentration des ions et l'apparition d'un pic comme à proximité de l'électrode positive.

9.4.2.2 Influence de la différence de potentiel

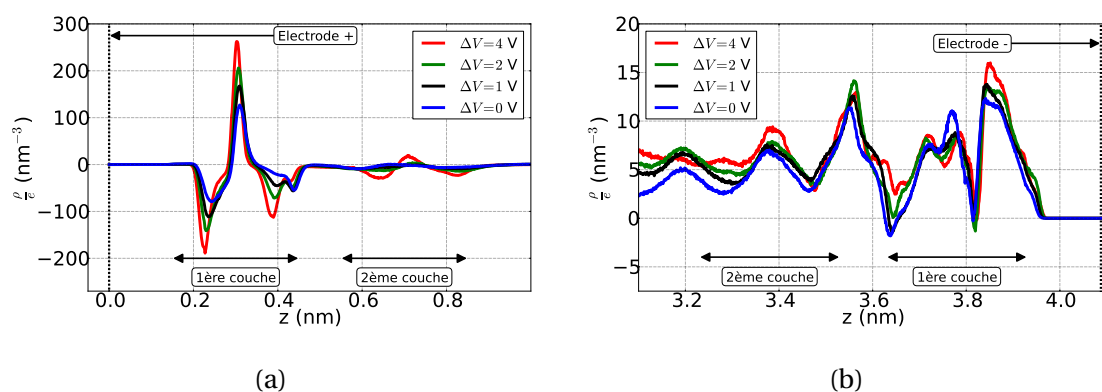


FIGURE 9.20 – Densité de charge électrique normalisée par la charge élémentaire pour plusieurs différences de potentiel appliquées : 0^+ , 1, 2 et 4 V. EMIMBF4 4 M dans l'acétonitrile à 300 K. (a) : zoom à proximité de l'électrode positive et (b) : zoom à proximité de l'électrode négative.

Modification des doubles couches L'application d'une tension de 1, 2 ou 4 V entre les deux électrodes se traduit par une exacerbation du phénomène d'encombrement déjà observé à 0^+ V. Ainsi, à proximité de l'électrode positive, les pics des anions sont plus

importants, notamment à 4 V, et la seconde couche apparaît très nettement (figure 9.20a). On observe également un décalage vers l'électrode de la première couche d'environ 10 pm du fait de l'accroissement des interactions électrostatiques attractives entre les anions et le platine, la charge des atomes de ce dernier étant plus importante. La seconde couche restant au même niveau, l'approche de la première couche entraîne donc également un accroissement de la distance entre les deux couches. Au niveau de l'électrode négative, la valeur moyenne de la densité de charge augmente avec le potentiel appliqué, comme attendu, et on observe une quasi-disparition des pics présentant une densité de charge négative (figure 9.20b). Du fait des interactions stériques entre EMIM, la structure de cette double couche est beaucoup plus diffuse et les deux couches sont moins marquées qu'à proximité de l'électrode positive.

Lorsque la différence de potentiel appliquée est suffisamment importante, une séparation quasi-totale des ions est observée : tous les anions se trouvant à proximité de l'électrode positive et tous les cations à proximité de l'électrode négative (figure 9.21b). Cet effet n'était pas visible en l'absence de tension appliquée (figure 9.21a). On observe donc, au voisinage des électrodes, une expulsion progressive avec la tension appliquée des ions de même signe que les électrodes. La création de deux couches ordonnées de BF_4^- et d'une couche diffuse d'ions EMIM^+ est bien visible et souligne l'importance de la dissymétrie de taille entre les ions du liquide ionique sur les propriétés des doubles couches. Enfin, comme évoqué précédemment, ces images mettent en évidence une taille de cellule trop faible pour s'affranchir des effets des électrodes au niveau du centre de la cellule.

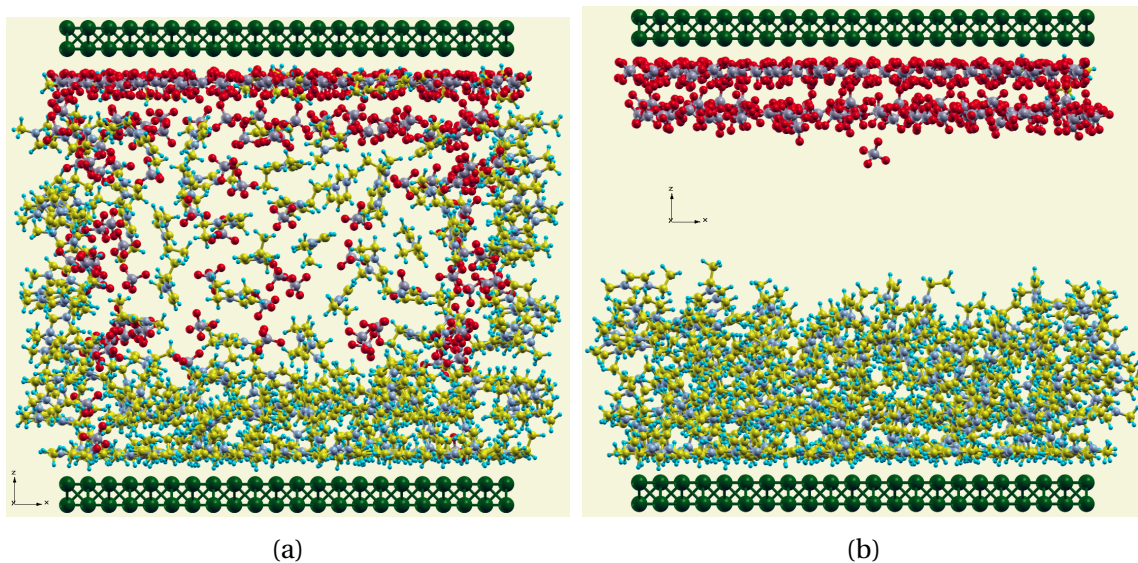


FIGURE 9.21 – Cellule simulée en fonction de la tension appliquée pour EMIMBF4 4 M dans l'acétonitrile. La séparation observée sur les deux images provient d'une hauteur de cellule trop faible. (a) : $\Delta V = 0^+$ V et (b) : $\Delta V = 4$ V.

Sans surprise, lorsque la tension devient plus grande, les FDR des anions à proximité de l'électrode positive et des cations à proximité de l'électrode négative font apparaître des corrélations et un ordonnancement plus importants. A l'inverse, les FDR mixtes et des ions de même signe que les électrodes deviennent négligeables (figure 9.22a et 9.22b). Au niveau de l'électrode positive, l'expulsion des ions EMIM laisse toute latitude aux BF_4^- pour former un ordre cristallin presque parfait au niveau de la première couche. Cet ordre est particulièrement mis en évidence sur la figure 9.22a. Ainsi on observe la présence de pics principaux pour des multiples entiers du paramètre de maille expérimental $r_0 = 400$ pm, jusqu'à au moins 2 nm de distance, mais aussi la présence de pics secondaires pour

des distances caractéristiques égales à $\sqrt{n} \cdot r_0$ avec n un nombre entier. Ce schéma est caractéristique d'un ordre cristallin 2D à maille carrée. Le paramètre de maille de ce réseau cristallin (400 pm) est très proche de celui du platine, égal à 392,4 pm. En effet, les BF_4^- se placent en face d'atomes de platine selon la configuration déjà évoquée précédemment : les atomes de fluor, chargés négativement, au plus près des atomes de platine et l'atome de bore au plus loin (figure 9.23). Au niveau de la seconde couche, la FDR entre anions met en évidence des corrélations fortes mais l'absence d'ordre cristallin. On remarque que les maxima principaux observés dans la première couche correspondent à des minima dans la seconde couche, probablement à cause des répulsions électrostatiques.

A proximité de l'électrode négative, si de fortes corrélations entre cations sont observées, aucune cristallisation ne semble être mise en évidence (figure 9.22b), probablement du fait de la gêne stérique liée à la grande taille des ions EMIM^+ . Les FDR mettent également en évidence l'épaisseur conséquente de la double couche qui s'étend sur près d'un nanomètre. A nouveau, l'origine de ce comportement, très différent des deux uniques couches observées pour les anions, trouve son origine dans la taille importante des cations.

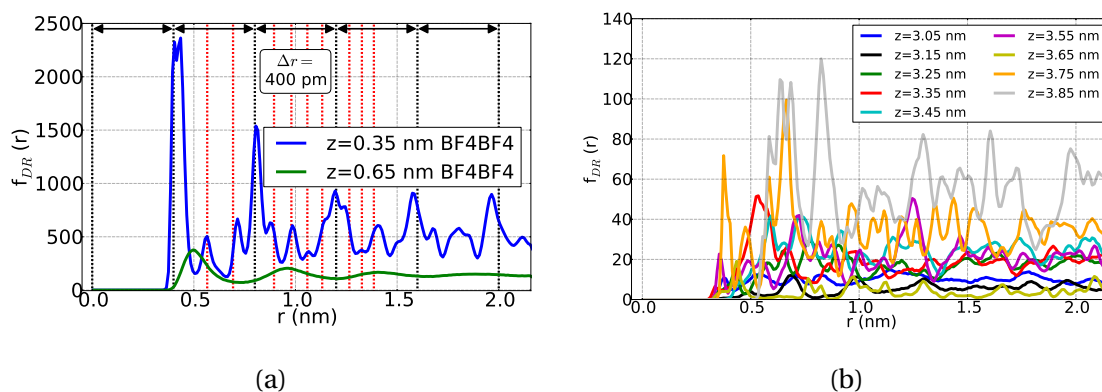


FIGURE 9.22 – Fonctions de distribution radiale pour une différence de potentiel de 4 V. EMIMBF4 dilué à 4 M dans l'acétonitrile. (a) : électrode positive. Un ordonnancement cristallin de la première couche est observé. Les lignes pointillées noires correspondent à des distances multiples de $r_0 = 400$ pm tandis que les lignes pointillées rouges correspondent à, respectivement de la gauche vers la droite, des distances de $\sqrt{2}r_0$, $\sqrt{3}r_0$, $\sqrt{5}r_0$, $\sqrt{6}r_0$, $\sqrt{7}r_0$, $\sqrt{8}r_0$, $\sqrt{10}r_0$, $\sqrt{11}r_0$ et $\sqrt{12}r_0$. (b) : électrode négative. Les FDR sont importantes sur toute la gamme de z entre 3,05 nm et 3,85 nm, confirmant l'existence d'une couche diffuse.

TABLEAU 9.5 – Charges de l'électrode positive en fonction de la tension appliquée entre les deux électrodes pour la solution d'EMIMBF4 diluée à 4 M dans l'acétonitrile. Q est la valeur absolue de la charge totale portée par chacune des électrodes et S est la surface d'une électrode.

ΔV (V)	0 ⁺	1	2	4
Charge Q ($\cdot 10^{-18}$ C)	14,2	20,0	24,5	31,8
Q/S ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	76,5	107	131	171

Capacité différentielle Le tableau 9.5 présente les charges électriques mesurées en valeur absolue sur chacune des électrodes en fonction de la différence de potentiel appliquée. A nouveau, et comme attendu, la charge croît avec la tension. Cette charge est près d'un ordre de grandeur plus importante que les charges mesurées pour l'EMIMBF4 pur

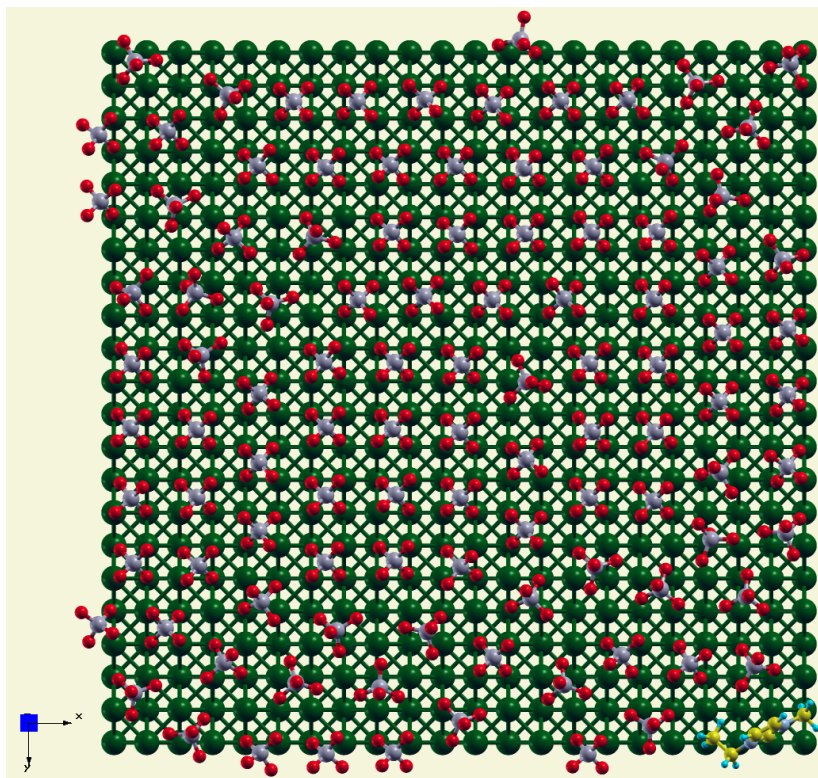


FIGURE 9.23 – Première couche ionique de l'électrode positive. EMIMBF4 dilué à 4 M dans l'acétonitrile à 300 K pour une tension de 4 V. Un ordre cristallin des ions BF_4^- est très nettement visible.

TABLEAU 9.6 – Capacité différentielle d'une électrode en fonction de la tension appliquée entre les deux électrodes. EMIMBF4 4 M dans l'acétonitrile.

ΔV (V)	0,5	1,5	3
C_d ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	61,4	48,2	39,3

et les capacités différentielles déduites sont également dix fois plus grandes (tableau 9.6). Ces dernières, d'environ 30 à 60 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ sont comparables aux valeurs mesurées expérimentalement, sur électrode de platine, par Bonetti et coauteurs[41] dans une solution proche : de l'EMIMTFSI dilué à 2 M dans l'acétonitrile. Pour cette solution, les auteurs mesurent, en effet, une capacité de 18 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$. La modification des doubles couches liées à la dilution du liquide ionique semble donc particulièrement prometteuse pour de futures applications thermoélectriques.

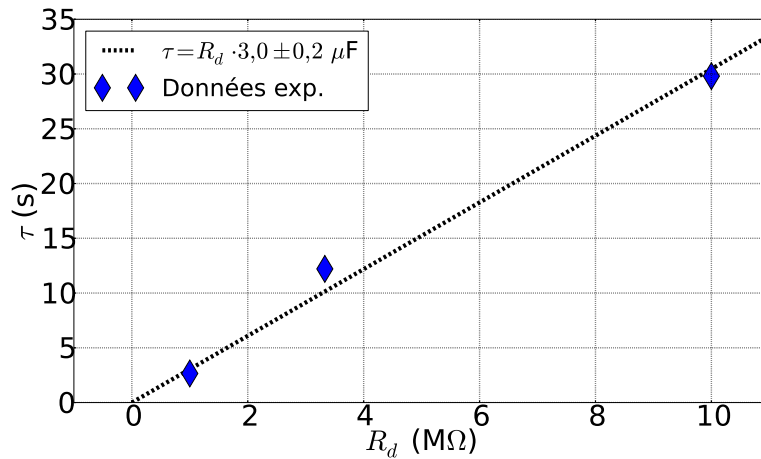


FIGURE 9.24 – Temps caractéristique de décharge en fonction de la résistance pour une solution d'EMIMBF₄ à 4 M dans l'acétonitrile. La température moyenne de la cellule est de 35 °C et la différence de température appliquée est de 10 K. La pente de la droite correspond à la capacité de la cellule.

Afin de vérifier la validité des simulations présentées ici, nous avons réalisé des mesures expérimentales de capacité pour une solution d'EMIMBF₄ (*Sigma-Aldrich*, $\geq 99\%$ pur) diluée à 4 M dans de l'acétonitrile (*Sigma-Aldrich*, 99,8 % pur). Ces résultats ont été obtenus selon la méthode utilisée par Bonetti et coauteurs[41]. Il s'agit de réaliser une décharge du supercondensateur préalablement chargé thermiquement puis d'extraire le temps caractéristique de décharge τ . Ce temps peut être obtenu à partir des données de tension en fonction du temps à l'aide d'une régression linéaire de la fonction[41] :

$$\Delta V(t) = A_0 \cdot \exp\left(-\frac{t + a \cdot t^2 + b \cdot t^3}{\tau + c \cdot t + \theta \cdot b \cdot t^2}\right) \quad (9.30)$$

τ est le temps caractéristique de décharge et θ est un temps long lié au réarrangement des ions au sein de la cellule. Cette mesure est réalisée pour plusieurs résistances de décharge R_d et la capacité totale de la cellule est alors la pente de la droite $\tau = f(R_d)$. Cette droite, ainsi que les points expérimentaux, sont tracés sur la figure 9.24 et on mesure $C^{Cell} = 3,0 \pm 0,2 \mu\text{F}$. La capacité d'une électrode unique est ensuite égale au double de cette capacité mesurée et vaut donc $6,0 \pm 0,4 \mu\text{F}$. Enfin, la capacité surfacique est obtenue en normalisant par la surface de l'électrode et vaut :

$$C = 21 \pm 1 \mu\text{F}/\text{cm}^2 \quad (9.31)$$

Cette valeur est du même ordre de grandeur que les valeurs calculées par les simulations à 4 M et près de 5 fois plus importante que celles calculées pour le liquide ionique pur. Ces résultats expérimentaux tendent donc bien à valider les simulations numériques présentées dans ce chapitre. Une explication pour le facteur deux encore présent entre la valeur

expérimentale et la valeur numérique pourrait être la distance trop faible entre les deux électrodes simulées ou encore la prise en compte du solvant comme un milieu continu.

9.4.3 Discussions et perspectives

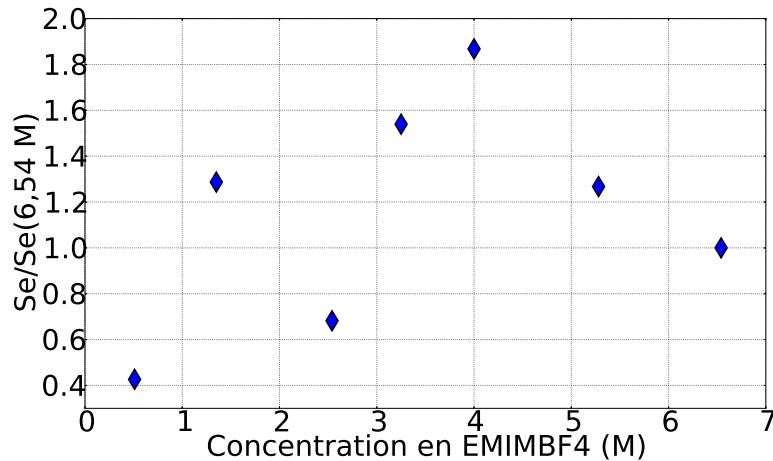


FIGURE 9.25 – Coefficient Seebeck expérimental normalisé par rapport au LI pur en fonction de la concentration en liquide ionique. Le solvant de dilution est l'acétonitrile et le liquide ionique pur est à la concentration de 6,54 M. D'après Marco Bonetti.

Les simulations numériques MC présentées dans ce chapitre ont mis en évidence l'importance de la concentration sur les propriétés thermoélectriques de liquides ioniques en l'absence de couple redox. En effet, il a été montré que les doubles couches électriques sont fortement influencées par l'ajout d'un solvant neutre à une solution d'EMIMBF4. Pour toutes les tensions étudiées, les doubles couches passent ainsi d'un état de surécran-tage désordonné à un état d'encombrement quasi-cristallin lorsque le liquide ionique est dilué à 4 M dans l'acétonitrile. Cet effet entraîne une augmentation de la capacité différentielle des électrodes d'un ordre de grandeur et autant pour l'énergie hypothétiquement récupérable par des supercondensateurs à charge thermique utilisant ce liquide. Comme nous l'avons vu au chapitre 8, le rendement d'un tel supercondensateur est proportionnel non seulement à la capacité de chaque électrode mais également au coefficient Seebeck au carré. Il serait donc particulièrement utile de connaître l'évolution du coefficient Seebeck avec la concentration en liquide ionique. Cette mesure n'est pas triviale à l'aide des simulations réalisées ici du fait de la difficulté d'appliquer un gradient de température dans une simulation de Monte-Carlo mais peut être réalisée relativement aisément expérimentalement. Ces données ont été réalisées et sont présentées sur la figure 9.25. Le coefficient Seebeck de la solution croît initialement lorsque le liquide ionique est dilué pour atteindre un maximum et décroît ensuite à faible concentration. Cette variation importante du coefficient Seebeck en fonction de la concentration en liquide ionique a également été mise en évidence récemment par Jia et coauteurs[154]. Leur étude expérimentale et numérique, portant sur l'EMIMAcétate a démontré que le coefficient Seebeck de ce liquide ionique change de signe lorsqu'il est dilué dans de l'eau. Il semble donc exister une concentration optimale en liquide ionique pour laquelle la capacité et le coefficient Seebeck sont maximaux.

Afin de mettre en évidence ces effets, dans le cadre de l'étude présentée ici, plusieurs pistes futures sont considérées. Tout d'abord, comme nous l'avons souligné, la distance

entre les électrodes d'environ 5 nm est trop faible pour s'affranchir complètement de l'influence des électrodes au centre de la solution et il serait donc très intéressant d'étudier une distance de séparation plus importante, typiquement 10 ou 15 nm. Pour une comparaison plus aisée avec les données de la littérature, le tracé de courbes de capacité différentielle en fonction de la tension appliquée serait souhaitable, ce qui nécessite d'augmenter le nombre de différences de potentiel étudiées et de s'affranchir de la brisure de symétrie artificielle entre les électrodes à faible tension. Afin de mettre en évidence les importants effets liés à la dilution dans des solvants neutres, il serait également utile de s'intéresser à plusieurs concentrations (et pourquoi pas plusieurs solvants) en sus du LI pur et des 4 M dans l'AN étudiés ici. Enfin, nous n'avons pas développé ici l'étude en température et les effets engendrés sur la double couche. Bien que cette étude ne puisse pas être comparée directement à l'effet d'un gradient de température, la connaissance de la variation de la double couche avec la température est nécessaire tant pour une connaissance fondamentale des mécanismes en jeu que pour une optimisation en vue d'éventuelles applications.

Chapitre 10

Conclusion générale et perspectives

Dans le cadre des travaux présentés dans ce manuscrit nous nous sommes intéressés aux effets thermoélectriques de deux types de liquides complexes : des liquides ioniques et des ferrofluides. L'originalité de ce travail a consisté à explorer de nouveaux mécanismes physiques et physico-chimiques à l'origine des propriétés thermoélectriques de ces liquides et à améliorer ces dernières : phénomènes de complexation, utilisations de nanoparticules magnétiques, mise en évidence de phénomènes d'adsorption sur les électrodes, applications d'un champ magnétique ou encore simulations numériques des interfaces liquide/solide en fonction d'une différence de potentiel appliquée. Nous avons vu que les mécanismes thermoélectriques sous-jacents de ces liquides sont très fortement dépendants de la présence, ou de l'absence, d'un couple redox dans la solution.

En présence d'un couple redox, un courant électrique peut pénétrer dans la cellule et le modèle théorique utilisé pour ces liquides a été détaillé au chapitre 3. Ce modèle, reposant sur la thermodynamique hors équilibre, est adapté non seulement aux électrolytes mais également aux solutions colloïdales magnétiques, supposées monodisperses, que sont les ferrofluides. Ces derniers sont décrits comme un ensemble de sphères dures de diamètre effectif non nul interagissant magnétiquement dans le cadre d'un modèle de champ moyen. Dans un premier temps, au chapitre 5, nous nous sommes intéressés à des cellules thermogalvaniques à base de liquides ioniques : le NEA et l'EMIMTFSI, très prometteuses pour des applications du fait de leur faible tension de vapeur saturante et larges fenêtres électrochimique et de température. Nous avons, tout d'abord, validé notre dispositif de mesure sur le NEA en l'absence de nanoparticules et en présence du couple redox I_2/I^- ¹. Dans un second temps, nous avons démontré l'importance de la complexation du couple redox Eu^{3+}/Eu^{2+} (avec les ligands TFSI⁻, Br⁻, et H₂O) sur les propriétés thermoélectriques d'une cellule thermogalvanique à base d'EMIMTFSI. Ainsi, nous avons montré que le coefficient Seebeck de cette cellule pouvait atteindre -5,5 mV/K sur la gamme de température [17,5°C;55°C] en présence d'eau. Ce résultat expérimental est assurément l'un des records mondiaux actuels, tous types de cellules thermogalvaniques confondus. En mettant à profit la convection naturelle, un facteur de mérite d'environ $3 \cdot 10^{-5}$ et une puissance électrique de 2,5 mW/m² ont été mesurés pour une différence de température de 40 K. Afin de comprendre plus en détail les mécanismes fondamentaux à l'œuvre lors de ces phénomènes de complexation et l'accroissement du coefficient Seebeck qui en résulte, de nouvelles études, notamment électrochimiques, sont à envisager. Il sera notamment intéressant d'étudier, en fonction de la température, les affinités différentes des

1. Ce système a également fait l'objet d'études préliminaires en présence de ferrofluide comme nous le verrons après.

ions Eu^{2+} et Eu^{3+} pour chacun des ligands et leurs effets sur le coefficient Seebeck. Des simulations numériques (dynamique moléculaire ou Monte-Carlo) pourront aussi être considérées pour déterminer les complexes les plus stables en conditions compétitives avec plusieurs ligands.

Dans un deuxième temps, au chapitre 6, nous avons étudié l'effet de l'ajout de nanoparticules magnétiques colloïdales à des cellules thermogalvaniques à base d'eau en présence de 3 mM du couple redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. Un très bon accord a été déterminé pour toutes les solutions étudiées avec le modèle théorique introduit au chapitre 3. En milieu aqueux, l'étude de l'influence de la nature des contre-ions des nanoparticules a mis en évidence, pour la première fois à notre connaissance, l'accroissement du coefficient Seebeck de la solution lors de l'ajout de nanoparticules de maghémite citratées en présence de contre-ions TBuA^+ . Nous avons pu relier cet accroissement, d'environ 15 % pour $\phi = 1$ %, aux propriétés physiques des nanoparticules et des ions en solution (principalement charge électrique et entropie de transfert d'Eastman) et souligner l'importance capitale de la nature du contre-ion, aucun effet mesurable n'étant observé pour un ferrofluide identique en présence de contre-ions lithium. Lors de ces mesures expérimentales, nous avons mis en évidence l'existence d'un état stationnaire apparent, de temps caractéristique de l'ordre de 5 à 10 h, que nous avons supposé lié à l'existence de phénomènes d'adsorption réversibles des nanoparticules sur les électrodes de platine. Cette hypothèse a été démontrée expérimentalement à l'aide de mesures de microbalance à quartz en présence d'un potentiel appliqué (EQCM), sur électrodes d'or et de platine. Les influences du potentiel appliqué et de la force ionique ont notamment été soulignées. La seconde étude de ce chapitre a porté sur l'effet de la taille des nanoparticules du ferrofluide vis à vis des propriétés thermoélectriques de la solution. Les ferrofluides aqueux retenus sont composés de nanoparticules de maghémite recouvertes de polymères chargés (PAAMA) et présentent des diamètres de 7,2 et 11,9 nm. Les résultats expérimentaux obtenus à partir des mesures du coefficient Seebeck initial sont en très bon accord avec la théorie et ont permis de calculer l'entropie de transfert d'Eastman des petites et grosses particules : 76 et 160 meV/K, respectivement. Ces travaux ont également mis en évidence la constance, pour ces deux échantillons, du rapport entre l'entropie de transfert d'Eastman et la charge effective des nanoparticules. Ce dernier résultat démontre expérimentalement, pour la première fois à notre connaissance pour ce type de particules, que les entropies de transfert d'Eastman (caractéristiques des interactions entre les particules et la solution environnante) sont proportionnelles, comme attendu, à la surface des nanoparticules et non à leur volume. La puissance électrique générée par ces solutions a été mesurée, comme preuve de concept, en fonction de la concentration en nanoparticules et a mis en évidence un accroissement très important (de près de 200 % pour 0,5 % de nanoparticules) de la conductivité de la solution (et donc de la puissance) dû à l'ajout des nanoparticules, en l'absence de convection naturelle. Cet effet inattendu a été vérifié également à une concentration plus élevée en couple redox (400 mM) et permet d'accroître considérablement les performances de la cellule thermogalvanique en l'absence de convection naturelle sans diminuer les performances obtenues en présence de celle-ci. Ce résultat présente un intérêt évident pour des applications pratiques (les puissances obtenues sont de l'ordre du W/m^2 avec des ZT de l'ordre de 10^{-3}) et est potentiellement lié à la génération de convection dans la cellule même en configuration de chauffage par le haut. De nouveaux travaux seront nécessaires pour déterminer l'origine de cet effet très prometteur ainsi que les mécanismes physiques contrôlant l'adsorption des nanoparticules sur les électrodes. L'étude de l'interface électrode-ferrofluide est ainsi envisagée prochainement par expériences, *in-situ*, de réflectivité de rayons X. Une demande de

temps de faisceau pour 2018 a notamment été déposée au synchrotron Soleil. De plus, comme nous avons identifié les paramètres physiques contrôlant la variation de coefficient Seebeck lors de l'ajout de nanoparticules, la recherche de colloïdes maximisant cette variation serait particulièrement intéressante.

Enfin, afin de tirer parti des propriétés magnétiques des ferrofluides utilisés, les propriétés thermoélectriques de ces cellules thermogalvaniques ont été mesurées en présence de champs magnétiques uniformes, appliqués parallèlement ou perpendiculairement au gradient de température (chapitre 7). Les ferrofluides retenus pour ces études sont à base de DMSO (en présence du couple Fc/Fc^+) et d'eau (couple $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$). Pour ce premier ferrofluide, acide, seul un champ magnétique perpendiculaire a été appliqué suite à des mesures d'effet Ludwig-Soret démontrant un accroissement conséquent du coefficient Soret dans cette configuration. Si, en accord avec les prédictions théoriques, aucun effet du champ magnétique n'est observé sur le coefficient Seebeck initial, un accroissement d'environ 25 % du coefficient Seebeck stationnaire est mesuré. Ce résultat est vraisemblablement lié à une modification des couches de nanoparticules adsorbées à la surface des électrodes en présence du champ magnétique. Par ailleurs, un phénomène d'agrégation irréversible des nanoparticules à concentration élevée, résultant en un accroissement du coefficient Seebeck, a été observé. Pour le second type de ferrofluides étudiés (FF aqueux TBuA et PAAMA), des résultats similaires ont été mesurés pour des champs parallèles et perpendiculaires. Ainsi, en accord avec les prédictions théoriques, les champs magnétiques ne modifient pas le coefficient Seebeck initial dans la gamme de champs étudiée. A nouveau, un effet est observé sur le coefficient Seebeck stationnaire : un accroissement de ce dernier pour FF-TBuA et une diminution pour FF-PAAMA. Ces effets, dont l'origine n'est pas encore complètement établie, sont vraisemblablement liés à des phénomènes de concentration et d'adsorption à proximité des électrodes, altérés par les champs magnétiques. Ils pourront être étudiés numériquement par simulations et expérimentalement à l'aide de microbalances à quartz ou d'expériences de réflectivité de rayons X.

Les travaux sur les cellules thermogalvaniques présentés dans ce manuscrit ouvrent plusieurs perspectives générales. Tout d'abord, du point de vue des applications pratiques, si des preuves de concept de ces cellules ont été démontrées, une optimisation des cellules est à considérer. Les pistes principales proposées sont l'accroissement des différences de température, de la température moyenne et des concentrations en couple redox, l'optimisation géométrique des cellules et l'utilisation de séparateurs thermiques afin de maximiser la diffusion des espèces chimiques. Enfin, un soin particulier devra être apporté aux échangeurs thermiques, du côté froid et du côté chaud, lors de la construction d'un éventuel prototype. Parallèlement, il serait particulièrement intéressant de combiner les propriétés prometteuses des deux types de liquides complexes considérés ici en étudiant des ferrofluides à base de liquides ioniques. Les premiers résultats expérimentaux obtenus, par exemple avec des nanoparticules de maghémite dans le NEA en présence du couple redox I_2/I^- , ont démontré une influence très importante, avec des variations de l'ordre de 60 % pour 0,5 % de nanoparticules, de la concentration en nanoparticules sur les coefficients Seebeck (figure 10.1). Ces mesures mettent également en évidence une allure atypique avec l'existence d'un maximum du coefficient Seebeck, tant à l'état initial qu'à l'état stationnaire. Ces fluides complexes sont donc assurément très prometteurs et les interactions en leur sein encore très mal comprises. Ils présentent un double intérêt fort, tant sur le plan fondamental que sur celui des applications pratiques.

En l'absence de couple redox, les électrons ne peuvent pénétrer dans le volume de la cellule et la conversion d'énergie thermique en énergie électrique aura lieu à l'aide de su-

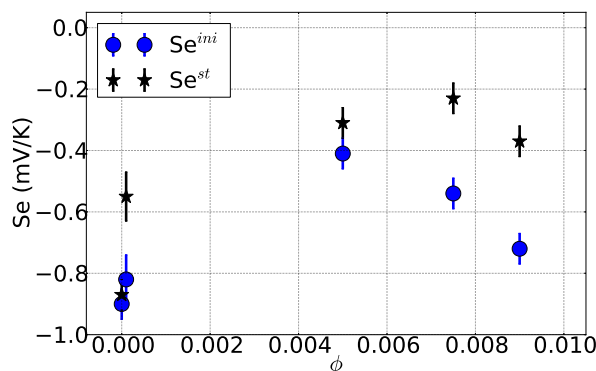


FIGURE 10.1 – Mesures expérimentales des coefficients Seebeck initiaux et stationnaires en fonction de la fraction volumique en nanoparticules pour un ferrofluide à base de NEA. Le ferrofluide est constitué de nanoparticules de maghémite en présence de 10 mM de citrate de sodium et de 5 mM du couple redox I_2/I^- . Les ions iodure ont été introduits sous forme d’iodure de sodium.

percondensateurs à charge thermique. Ces supercondensateurs utilisent la variation des propriétés des double couches électriques en fonction de la température. Dans le cadre des travaux présentés ici, des simulations numériques de Monte-Carlo dépendantes du potentiel ont été réalisées pour une solution d’EMIMBF₄ en contact avec des électrodes de platine. Ces simulations ont mis en évidence l’importance de la dilution du liquide ionique dans un solvant organique, l’acétonitrile, pour les propriétés thermoélectriques de la solution. Ainsi, la capacité différentielle croît d’un ordre de grandeur par rapport au LI pur lorsque l’EMIMBF₄ est dilué à 4 M dans l’acétonitrile. Ces valeurs sont qualitativement en accord avec les mesures expérimentales réalisées. Deux limitations de ces simulations ont cependant été soulignées et seront à dépasser pour les futurs travaux : l’analyse et la suppression du biais lié à la condition de charge positive sur l’électrode du haut à faible différence de potentiel et l’accroissement de la distance entre les électrodes à 10-15 nm, pour s’affranchir des effets de bord au centre de la solution. Enfin, des études plus raffinées en potentiel et en concentration permettront de comprendre plus finement l’évolution des doubles couches et des capacités différentielles et seront à considérer. A plus long terme, l’étude et la comparaison entre plusieurs liquides ioniques permettront d’identifier les liquides les plus prometteurs et à envisager en priorité pour des études expérimentales.

Les travaux présentés ici ont donné lieu à des présentations dans les six conférences suivantes : conférence de mai 2015 de la European Materials Research Society (EMRS) à Lille, International Conference on Thermoelectrics en juillet 2015 à Dresde, conférence 3NANO à Brasilia en décembre 2015, European Conference on Thermoelectrics en septembre 2016 à Lisbonne, Journée de la Matière et des Systèmes Complexes en novembre 2016 à Saclay et International Conference on Thermoelectrics en juillet 2017 à Pasadena. Dans le cadre de cette dernière conférence, j’ai été l’heureux lauréat d’une bourse de la Société Internationale de Thermoélectricité (ITS). Ces travaux ont par ailleurs fait l’objet d’une publication dans la revue à comité de lecture Physical Chemistry Chemical Physics (PCCP) [255] et trois autres publications sont en préparation, sur les résultats obtenus dans l’EMIMTFSI avec le couple redox à base d’euporium, sur les recherches réalisées sous champ magnétique en présence de nanoparticules et sur les travaux portant sur les ferrofluides de tailles différentes à base de PAAMA.

Bibliographie

- [1] ABOUT, A., OUERDANE, H., AND GOUPIL, C. Statistical analysis of the figure of merit of a two-level thermoelectric system : A random matrix approach. *Journal of the Physical Society of Japan* 85, 9 (2016), 094704. [16](#)
- [2] ABRAHAM, T. J., MACFARLANE, D. R., BAUGHMAN, R. H., JIN, L., LI, N., AND PRINGLE, J. M. Towards ionic liquid-based thermoelectrochemical cells for the harvesting of thermal energy. *Electrochimica Acta* 113, 0 (2013), 87 – 93. [34](#)
- [3] ABRAHAM, T. J., MACFARLANE, D. R., AND PRINGLE, J. M. Seebeck coefficients in ionic liquids—prospects for thermo-electrochemical cells. *Chemical communications* 47, 22 (2011), 6260–6262. [35](#)
- [4] ABRAHAM, T. J., MACFARLANE, D. R., AND PRINGLE, J. M. High seebeck coefficient redox ionic liquid electrolytes for thermal energy harvesting. *Energy & Environmental Science* 6, 9 (2013), 2639–2645. [23](#), [35](#), [38](#), [82](#), [112](#)
- [5] ABRAHAM, T. J., TACHIKAWA, N., MACFARLANE, D. R., AND PRINGLE, J. M. Investigation of the kinetic and mass transport limitations in thermoelectrochemical cells with different electrode materials. *Physical Chemistry Chemical Physics* 16, 6 (2014), 2527–2532. [33](#)
- [6] AGAR, J. *Thermogalvanic Cells*. Paul Delahay ed., Interscience New York, 1963. [25](#), [37](#), [38](#), [61](#), [62](#), [137](#)
- [7] AGAR, J. N., MOU, C. Y., AND LIN, J. L. Single-ion heat of transport in electrolyte solutions : a hydrodynamic theory. *The Journal of Physical Chemistry* 93, 5 (1989), 2079–2082. [37](#), [62](#)
- [8] AGAR, J. N., AND TURNER, J. C. R. Thermal diffusion in solutions of electrolytes. *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 255, 1282 (1960), 307–330. [37](#), [62](#), [68](#)
- [9] AGILENT TECHNOLOGIES. *Agilent 4284A/4285A Precision LCR Meter Family*, March 2008. [89](#)
- [10] AL-ZUBAIDI, A., JI, X., AND YU, J. Thermal charging of supercapacitors in prospective. *Sustainable Energy Fuels* (2017), -. [208](#)
- [11] ALAM, H., AND RAMAKRISHNA, S. A review on the enhancement of figure of merit from bulk to nano-thermoelectric materials. *Nano Energy* 2, 2 (2013), 190 – 212. [18](#)
- [12] ALLEN, M., EVANS, D. F., AND LUMRY, R. Thermodynamic properties of the ethylammonium nitrate+ water system : Partial molar volumes, heat capacities, and expansivities. *Journal of solution chemistry* 14, 8 (1985), 549–560. [99](#)
- [13] ALPHABET ENERGY. It’s getting hot in here : The next generation of thermoelectrics, February 2016. [6](#)
- [14] ALTENKIRCH, E. Über den nutzeffekt der thermosäule. *Physikalische Zeitschrift* 10 (1909), 560. [12](#)

- [15] ANATYCHUK, L. On the discovery of thermoelectricity by Volta. *Journal of Thermoelectricity*, 2 (2004), 5–10. [7](#)
- [16] APARICIO, S., ATILHAN, M., AND KARADAS, F. Thermophysical properties of pure ionic liquids : Review of present situation. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 49, 20 (2010), 9580–9595. [203](#)
- [17] APERTET, Y., AND GOUPIL, C. On the fundamental aspect of the first kelvin's relation in thermoelectricity. *International Journal of Thermal Sciences* 104 (2016), 225 – 227. [16](#)
- [18] ARENZ, S., BABAI, A., BINNEMANS, K., DRIESEN, K., GIERNOTH, R., MUDRING, A.-V., AND NOCKEMANN, P. Intense near-infrared luminescence of anhydrous lanthanide(iii) iodides in an imidazolium ionic liquid. *Chemical Physics Letters* 402, 1 (2005), 75 – 79. [110](#)
- [19] ATILHAN, M., JACQUEMIN, J., ROONEY, D., KHRAISHEH, M., AND APARICIO, S. Viscous behavior of imidazolium-based ionic liquids. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 52, 47 (2013), 16774–16785. [108](#)
- [20] ATKIN, R., BORISENKO, N., DRÜSCHLER, M., ENDRES, F., HAYES, R., HUBER, B., AND ROLING, B. Structure and dynamics of the interfacial layer between ionic liquids and electrode materials. *Journal of Molecular Liquids* 192 (2014), 44 – 54. Fundamental Aspects of Ionic Liquid Science. [207](#)
- [21] BACRI, J.-C., CEBERS, A., BOURDON, A., DEMOUCHY, G., HEEGAARD, B. M., KASHNEVSKY, B., AND PERZYNSKI, R. Transient grating in a ferrofluid under magnetic field : Effect of magnetic interactions on the diffusion coefficient of translation. *Phys. Rev. E* 52 (Oct 1995), 3936–3942. [56](#), [62](#), [63](#), [178](#), [181](#), [183](#)
- [22] BACRI, J. C., CEBERS, A., BOURDON, A., DEMOUCHY, G., HEEGAARD, B. M., AND PERZYNSKI, R. Forced rayleigh experiment in a magnetic fluid. *Physical Review Letters* 74 (Jun 1995), 5032–5035. [37](#), [56](#), [63](#), [80](#), [178](#)
- [23] BALDELLI, S. Surface structure at the ionic liquid- electrified metal interface. *Accounts of chemical research* 41, 3 (2008), 421–431. [207](#)
- [24] BALIAN, R. Physique fondamentale et énergétique : les multiples visages de l'énergie. Ecole d'été de physique sur l'énergie, Aout 2001. [4](#)
- [25] BANSAL, S., KAUR, N., CHAUDHARY, G. R., MEHTA, S. K., AND AHLUWALIA, A. S. Physiochemical properties of new formulations of 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide with tritons. *Journal of Chemical & Engineering Data* 59, 12 (2014), 3988–3999. [108](#)
- [26] BARD, A. Encyclopedia of electrochemistry of the elements. *Marcel Dekker, Inc. New York* 1 (1978). [103](#)
- [27] BARD, A. J., AND FAULKNER, L. R. *Electrochemical methods : fundamentals and applications*, vol. 2. Wiley New York. [32](#), [33](#), [102](#), [198](#), [199](#), [200](#), [201](#), [202](#), [203](#)
- [28] BAÑUELOS, J. L., FENG, G., FULVIO, P. F., LI, S., ROTHER, G., DAI, S., CUMMINGS, P. T., AND WESOLOWSKI, D. J. Densification of ionic liquid molecules within a hierarchical nanoporous carbon structure revealed by small-angle scattering and molecular dynamics simulation. *Chemistry of Materials* 26, 2 (2014), 1144–1153. [219](#)
- [29] BAZANT, M. Z., STOREY, B. D., AND KORNYSHEV, A. A. Double layer in ionic liquids : Overscreening versus crowding. *Phys. Rev. Lett.* 106 (Jan 2011), 046102. [206](#), [245](#)

- [30] BEIGI, A. A. M., ABDOUSS, M., YOUSEFI, M., POURMORTAZAVI, S. M., AND VAHID, A. Investigation on physical and electrochemical properties of three imidazolium based ionic liquids (1-hexyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide and 1-butyl-3-methylimidazolium methylsulfate). *Journal of Molecular Liquids* 177 (2013), 361 – 368. [108](#)
- [31] BELLONI, L. Ionic condensation and charge renormalization in colloidal suspensions. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* 140, 1–3 (1998), 227 – 243. [42](#), [43](#)
- [32] BELLONI, L. Colloidal interactions. *Journal of Physics : Condensed Matter* 12, 46 (2000), R549. [42](#)
- [33] BENHLIMA, N., TURMINE, M., LETELLIER, P., NAEJUS, R., AND LEMORDANT, D. étude électrochimique du nitrate d'éthylammonium fondu à 298 k : établissement d'une échelle de potentiel redox. *J. Chim. Phys.* 95, 1 (1998), 25–44. [99](#), [100](#), [102](#), [103](#)
- [34] BERTHELOT, D. Sur le mélange des gaz. *Compt. Rendus* 126 (1898), 1703–1706. [228](#)
- [35] BILLARD, I., MEKKI, S., GAILLARD, C., HESEMANN, P., MOUTIERS, G., MARIET, C., LABET, A., AND BÜNZLI, J.-C. G. Euⁱⁱⁱ luminescence in a hygroscopic ionic liquid : effect of water and evidence for a complexation process. *European Journal of Inorganic Chemistry* 2004, 6 (2004), 1190–1197. [110](#), [112](#)
- [36] BINNEMANS, K. Interpretation of europium(iii) spectra. *Coordination Chemistry Reviews* 295 (2015), 1 – 45. [120](#)
- [37] BIZET, K., GABRIELLI, C., AND PERROT, H. Immunodetection by quartz crystal microbalance. *Applied Biochemistry and Biotechnology* 89, 2 (2000), 139. [146](#)
- [38] BLUMS, E., CEBERS, A., AND MAIOROV, M. M. *Magnetic fluids*. Walter de Gruyter, 1997. [55](#), [56](#), [62](#)
- [39] BLUMS, E., ODENBACH, S., MEZULIS, A., AND MAIOROV, M. Soret coefficient of nanoparticles in ferrofluids in the presence of a magnetic field. *Physics of Fluids* 10 (Sept. 1998), 2155–2163. [37](#)
- [40] BODA, D., HENDERSON, D., AND CHAN, K.-Y. Monte carlo study of the capacitance of the double layer in a model molten salt. *The Journal of Chemical Physics* 110, 11 (1999), 5346–5350. [203](#)
- [41] BONETTI, M., NAKAMAE, S., HUANG, B. T., SALEZ, T. J., WIERTEL-GASQUET, C., AND ROGER, M. Thermoelectric energy recovery at ionic-liquid/electrode interface. *The Journal of Chemical Physics* 142, 24 (2015), 244708. [23](#), [77](#), [208](#), [209](#), [213](#), [222](#), [253](#)
- [42] BONETTI, M., NAKAMAE, S., ROGER, M., AND GUENOUN, P. Huge seebeck coefficients in nonaqueous electrolytes. *The Journal of Chemical Physics* 134, 11 (2011), 114513. [13](#), [23](#), [79](#)
- [43] BRAIBANTI, M., VIGOLO, D., AND PIAZZA, R. Does thermophoretic mobility depend on particle size? *Physical review letters* 100, 10 (2008), 108303. [37](#)
- [44] BRECK, W., CADENHEAD, G., AND HAMMERLI, M. Thermoelectric powers and entropies of the hydrogen ion. *Transactions of the Faraday Society* 61 (1965), 37–49. [38](#)
- [45] BRECK, W., AND LIN, J. Entropies of aqueous ions. *Transactions of the Faraday Society* 61 (1965), 2223–2228. [137](#)

- [46] BULYHA, A., AND HEITZINGER, C. An algorithm for three-dimensional monte-carlo simulation of charge distribution at biofunctionalized surfaces. *Nanoscale* 3, 4 (2011), 1608–1617. [224](#), [226](#)
- [47] BUND, A., KOEHLER, S., KUEHNLEIN, H., AND PLIETH, W. Magnetic field effects in electrochemical reactions. *Electrochimica Acta* 49, 1 (2003), 147–152. [90](#)
- [48] BURROWS, B. Discharge behavior of redox thermogalvanic cells. *Journal of The Electrochemical Society* 123, 2 (1976), 154–159. [34](#), [140](#)
- [49] BUZZACCARO, S., RUSCONI, R., AND PIAZZA, R. “sticky” hard spheres : equation of state, phase diagram, and metastable gels. *Physical review letters* 99, 9 (2007), 098301. [40](#)
- [50] CABRAL, D., HOWLETT, P. C., PRINGLE, J. M., ZHANG, X., AND MACFARLANE, D. Electrochemistry of tris(2,2-bipyridyl) cobalt(ii) in ionic liquids and aprotic molecular solvents on glassy carbon and platinum electrodes. *Electrochimica Acta* 180 (2015), 419 – 426. [35](#)
- [51] CALLEN, H. B. *On the theory of irreversible processes*. PhD thesis, Massachusetts Institute of Technology, 1947. [11](#)
- [52] CALLEN, H. B. The application of onsager’s reciprocal relations to thermoelectric, thermomagnetic, and galvanomagnetic effects. *Phys. Rev.* 73 (Jun 1948), 1349–1358. [11](#)
- [53] CANAVAL, L. R., AND RODE, B. M. The hydration properties of eu(ii) and eu(iii) : An ab initio quantum mechanical molecular dynamics study. *Chemical Physics Letters* 618 (2015), 78 – 82. [110](#)
- [54] CARNAHAN, N. F., AND STARLING, K. E. Equation of state for nonattracting rigid spheres. *The Journal of Chemical Physics* 51, 2 (1969), 635–636. [51](#)
- [55] CARSTENS, T., HAYES, R., ABEDIN, S. Z. E., CORR, B., WEBBER, G. B., BORISENKO, N., ATKIN, R., AND ENDRES, F. In situ stm, afm and dts study of the interface 1-hexyl-3-methylimidazolium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate/au(111). *Electrochimica Acta* 82 (2012), 48 – 59. ELECTROCHEMICAL FRONTIERS IN GLOBAL ENVIRONMENT AND ENERGY. [207](#), [208](#)
- [56] CHABAN, V. V., VOROSHYLOVA, I. V., AND KALUGIN, O. N. A new force field model for the simulation of transport properties of imidazolium-based ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics* 13, 17 (2011), 7910–7920. [219](#)
- [57] CHAIKIN, P. *Organic Superconductivity*. Plenum Publishing Co., 1991, ch. An introduction to thermopower for those who might want to use it. [9](#)
- [58] CHANG, Y.-H., LIN, P.-Y., HUANG, S.-R., LIU, K.-Y., AND LIN, K.-F. Enhancing photovoltaic performance of all-solid-state dye-sensitized solar cells by incorporating ionic liquid-physisorbed mwcnt. *J. Mater. Chem.* 22 (2012), 15592–15598. [171](#)
- [59] CHAPMAN, D. L. Li. a contribution to the theory of electrocapillarity. *Philosophical Magazine* 25, 148 (1913), 475–481. [199](#)
- [60] CHAUMONT, A., AND WIPFF, G. Solvation of uranyl (ii) and europium (iii) cations and their chloro complexes in a room-temperature ionic liquid. a theoretical study of the effect of solvent “humidity”. *Inorganic chemistry* 43, 19 (2004), 5891–5901. [110](#), [112](#)
- [61] CHAUMONT, A., AND WIPFF, G. Solvation of uranyl (ii), europium (iii) and europium (ii) cations in “basic” room-temperature ionic liquids : A theoretical study. *Chemistry—A European Journal* 10, 16 (2004), 3919–3930. [110](#), [112](#)

- [62] CHAUMONT, A., AND WIPFF, G. Bromide complexation by the euIII lanthanide cation in dry and humid ionic liquids : A molecular dynamics pmf study. *ChemPhysChem* 13, 7 (2012), 1677–1686. [110](#), [120](#)
- [63] CHEN, Z.-G., HAN, G., YANG, L., CHENG, L., AND ZOU, J. Nanostructured thermoelectric materials : Current research and future challenge. *Progress in Natural Science : Materials International* 22, 6 (2012), 535 – 549. [12](#)
- [64] CLISBY, N., AND MCCOY, B. M. Ninth and tenth order virial coefficients for hard spheres in d dimensions. *Journal of Statistical Physics* 122, 1 (2006), 15–57. [52](#)
- [65] CORE WRITING TEAM, PACHAURI, R. K., AND MEYER, L., Eds. *Climate change 2014 : synthesis report. Contribution of Working Groups I, II and III to the fifth assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. IPCC, 2014. [3](#)
- [66] COTTON, S. *Lanthanide and actinide chemistry*. John Wiley & Sons, 2006. [110](#)
- [67] COUSIN, F., DUBOIS, E., AND CABUIL, V. Tuning the interactions of a magnetic colloidal suspension. *Phys. Rev. E* 68 (Aug 2003), 021405. [131](#)
- [68] DAVID, B. *Amélioration de l'efficacité énergétique d'une solution innovante de chauffage à basse température et de rafraîchissement*. PhD thesis, Université de Savoie, 2011. [16](#)
- [69] DE GROOT, S. Sur la thermodynamique de quelques processus irréversibles. II. Diffusion thermique et phénomènes connexes. *J. Phys. Radium* 8, 7 (1947), 193–200. [12](#), [37](#), [61](#)
- [70] DE GROOT, S. R. *Thermodynamics of irreversible processes*. North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1951. [12](#)
- [71] DEBYE, P., AND HÜCKEL, E. Zur theorie der elektrolyte. i. gefrierpunktserniedrigung und verwandte erscheinungen. *Physikalische Zeitschrift* 24, 9 (1923), 185–206. [73](#), [135](#)
- [72] DERJAGUIN, B., AND LANDAU, L. Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes. *Acta Physicochim. USSR* 14 (1941), 633–662. [39](#)
- [73] DEVOS, O., AABOUBI, O., CHOPART, J.-P., OLIVIER, A., GABRIELLI, C., AND TRIBOLLET, B. Is there a magnetic field effect on electrochemical kinetics? *The Journal of Physical Chemistry A* 104, 7 (2000), 1544–1548. [90](#)
- [74] DOS SANTOS, A. P., GIROTTO, M., AND LEVIN, Y. Simulations of coulomb systems with slab geometry using an efficient 3d ewald summation method. *The Journal of Chemical Physics* 144, 14 (2016). [223](#)
- [75] DRÜSCHLER, M., BORISENKO, N., WALLAUER, J., WINTER, C., HUBER, B., ENDRES, F., AND ROLING, B. New insights into the interface between a single-crystalline metal electrode and an extremely pure ionic liquid : slow interfacial processes and the influence of temperature on interfacial dynamics. *Physical Chemistry Chemical Physics* 14, 15 (2012), 5090–5099. [207](#)
- [76] DUBOIS, E., CABUIL, V., BOUÉ, F., AND PERZYNSKI, R. Structural analogy between aqueous and oily magnetic fluids. *The Journal of Chemical Physics* 111, 15 (1999), 7147–7160. [41](#)
- [77] DUBOIS, E., AND CHEVALET, J. Electrochemical reduction of iron oxide nanoparticles on mercury. *Langmuir* 19, 26 (2003), 10892–10900. [144](#)
- [78] DUHR, S., AND BRAUN, D. Thermophoretic depletion follows boltzmann distribution. *Phys. Rev. Lett.* 96 (Apr 2006), 168301. [37](#)

- [79] DUHR, S., AND BRAUN, D. Why molecules move along a temperature gradient. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 103, 52 (2006), 19678–19682. [37](#)
- [80] DUPONT, M. F., MACFARLANE, D. R., AND PRINGLE, J. M. Thermo-electrochemical cells for waste heat harvesting - progress and perspectives. *Chem. Commun.* (2017), -. [111](#), [112](#)
- [81] EASTMAN, E. Thermodynamics of non-isothermal systems. *Journal of the American Chemical Society* 48, 6 (1926), 1482–1493. [37](#)
- [82] EASTMAN, E. Electromotive force of electrolytic thermocouples and thermocells and the entropy of transfer and absolute entropy of ions. *Journal of the American Chemical Society* 50, 2 (1928), 292–297. [37](#)
- [83] EASTMAN, E. Theory of the soret effect. *Journal of the American Chemical Society* 50, 2 (1928), 283–291. [37](#), [61](#)
- [84] ELSHEIKH, M. H., SHNAWAH, D. A., SABRI, M. F. M., SAID, S. B. M., HASSAN, M. H., BASHIR, M. B. A., AND MOHAMAD, M. A review on thermoelectric renewable energy : Principle parameters that affect their performance. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 30 (2014), 337 – 355. [18](#)
- [85] ESLAHIAN, K. A., MAJEE, A., MASKOS, M., AND WURGER, A. Specific salt effects on thermophoresis of charged colloids. *Soft Matter* 10 (2014), 1931–1936. [68](#), [70](#)
- [86] EVANS, D., YAMAUCHI, A., ROMAN, R., AND CASASSA, E. Z. Micelle formation in ethylammonium nitrate, a low-melting fused salt. *Journal of Colloid and Interface Science* 88, 1 (1982), 89 – 96. [100](#)
- [87] EWALD, P. P. Die berechnung optischer und elektrostatischer gitterpotentiale. *Annalen der Physik* 369, 3 (1921), 253–287. [229](#)
- [88] FEDOROV, M., GEORGI, N., AND KORNYSHEV, A. Double layer in ionic liquids : The nature of the camel shape of capacitance. *Electrochemistry Communications* 12, 2 (2010), 296 – 299. [205](#)
- [89] FEDOROV, M. V., AND KORNYSHEV, A. A. Ionic liquid near a charged wall : Structure and capacitance of electrical double layer. *The Journal of Physical Chemistry B* 112, 38 (2008), 11868–11872. PMID : 18729396. [205](#), [243](#)
- [90] FEDOROV, M. V., AND KORNYSHEV, A. A. Towards understanding the structure and capacitance of electrical double layer in ionic liquids. *Electrochimica Acta* 53, 23 (2008), 6835 – 6840. EXPLORING FRONTIERS OF ELECTROCHEMISTRY Selection of papers from the 58th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry 10-14 September 2007, Banff, Canada. [205](#), [206](#)
- [91] FEDOROV, M. V., AND KORNYSHEV, A. A. Ionic liquids at electrified interfaces. *Chemical Reviews* 114, 5 (2014), 2978–3036. PMID : 24588221. [203](#), [205](#), [207](#), [219](#), [243](#)
- [92] FENG, G., JIANG, X., QIAO, R., AND KORNYSHEV, A. A. Water in ionic liquids at electrified interfaces : The anatomy of electrosorption. *ACS Nano* 8, 11 (2014), 11685–11694. PMID : 25341189. [206](#), [219](#)
- [93] FILOMENO, C. L., KOUYATÉ, M., COUSIN, F., DEMOUCHEY, G., DUBOIS, E., MICHOT, L., MÉRIGUET, G., PERZYNSKI, R., PEYRE, V., SIRIEIX-PLÉNET, J., AND TOURINHO, F. Ionic magnetic fluids in polar solvents with tuned counter-ions. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 431 (2017), 2 – 7. Proceedings of the fourteenth International Conference on Magnetic Fluids (ICMF14). [37](#), [43](#), [70](#), [131](#), [132](#), [137](#), [165](#)

- [94] FILOMENO, C. L., KOUYATÉ, M., PEYRE, V., DEMOUCHEY, G., CAMPOS, A. F. C., PERZYNSKI, R., TOURINHO, F. A., AND DUBOIS, E. Tuning the solid/liquid interface in ionic colloidal dispersions : Influence on their structure and thermodynamic properties. *The Journal of Physical Chemistry C* 121, 10 (2017), 5539–5550. [37](#), [43](#), [178](#)
- [95] FISCHER, A. *Electrode dynamics*. Oxford Univ. Press, 1996. [87](#)
- [96] FRAISSE, G., RAMOUSSE, J., SGORLON, D., AND GOUPIL, C. Comparison of different modeling approaches for thermoelectric elements. *Energy Conversion and Management* 65 (2013), 351–356. [16](#)
- [97] FREISE, V. Zur theorie der diffusen doppelschicht. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 56, 8 (1952), 822–827. [203](#)
- [98] FRESNAIS, J., YAN, M., COURTOIS, J., BOSTELMANN, T., BÉE, A., AND BERRET, J.-F. Poly(acrylic acid)-coated iron oxide nanoparticles : Quantitative evaluation of the coating properties and applications for the removal of a pollutant dye. *Journal of Colloid and Interface Science* 395, 0 (2013), 24 – 30. [154](#)
- [99] FRIEDT, J.-M. Introduction à la microbalance à quartz : aspects théoriques et expérimentaux. *Bulletin de l'Union de Physiciens* 97 (2003), 429–440. [145](#)
- [100] FRÖBA, A. P., KREMER, H., AND LEIPERTZ, A. Density, refractive index, interfacial tension, and viscosity of ionic liquids [emim][etso4], [emim][ntf2], [emim][n(cn)2], and [oma][ntf2] in dependence on temperature at atmospheric pressure. *The Journal of Physical Chemistry B* 112, 39 (2008), 12420–12430. [108](#)
- [101] FRÖBA, A. P., RAUSCH, M. H., KRZEMINSKI, K., ASSENBAUM, D., WASSERSCHIED, P., AND LEIPERTZ, A. Thermal conductivity of ionic liquids : Measurement and prediction. *International Journal of Thermophysics* 31, 11 (2010), 2059–2077. [108](#)
- [102] GARCIA, J., AND ALLEN, M. J. Developments in the coordination chemistry of europium (ii). *European journal of inorganic chemistry* 2012, 29 (2012), 4550–4563. [109](#)
- [103] GAZEAU, F., DUBOIS, E., BACRI, J.-C., BOUÉ, F., CEBERS, A., AND PERZYNSKI, R. Anisotropy of the structure factor of magnetic fluids under a field probed by small-angle neutron scattering. *Phys. Rev. E* 65 (Feb 2002), 031403. [56](#), [62](#)
- [104] GE, R., HARDACRE, C., NANCARROW, P., AND ROONEY, D. W. Thermal conductivities of ionic liquids over the temperature range from 293 k to 353 k. *Journal of Chemical & Engineering Data* 52, 5 (2007), 1819–1823. [108](#)
- [105] GEORGES, A. *Thermoélectricité : Concepts, matériaux et enjeux énergétiques*. Collège de France, 2013. [7](#)
- [106] GEORGI, N., KORNYSHEV, A., AND FEDOROV, M. The anatomy of the double layer and capacitance in ionic liquids with anisotropic ions : Electrostriction vs. lattice saturation. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 649, 1 (2010), 261 – 267. Special Issue Dedicated to Jacek Lipkowski. [205](#)
- [107] GOLDSMID, H. J. *Review of Thermoelectric Materials*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2016, pp. 153–195. [18](#)
- [108] GOUPIL, C. Thermodynamics of the thermoelectric potential. *Journal of Applied Physics* 106, 10 (2009), 104907. [16](#)
- [109] GOUPIL, C., OUERDANE, H., AND APERTET, Y. Thermoélectricité - thermodynamique et applications. *Techniques de l'ingénieur* (2013). [14](#)

- [110] GOUPIL, C., SEIFERT, W., ZABROCKI, K., MÜLLER, E., AND SNYDER, G. J. Thermodynamics of thermoelectric phenomena and applications. *Entropy* 13, 8 (2011), 1481–1517. [11](#), [12](#), [16](#)
- [111] GOUY, M. Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte. *J. Phys. Theor. Appl.* 9, 1 (1910), 457–468. [199](#)
- [112] GRAHAME, D. C. The electrical double layer and the theory of electrocapillarity. *Chemical reviews* 41, 3 (1947), 441–501. [199](#), [202](#)
- [113] GRAPHITECH. *Physical properties*. [79](#)
- [114] GUIBERT, C. *Etude des propriétés d'hyperthermie de nanoparticules dispersées dans des systèmes complexes*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, 2015. [39](#), [41](#), [99](#), [153](#), [154](#), [157](#)
- [115] GUIBERT, C., DUPUIS, V., FRESNAIS, J., AND PEYRE, V. Controlling nanoparticles dispersion in ionic liquids by tuning the ph. *Journal of Colloid and Interface Science* 454, 0 (2015), 105 – 111. [41](#), [42](#), [100](#)
- [116] GUIBERT, C., DUPUIS, V., PEYRE, V., AND FRESNAIS, J. Hyperthermia of magnetic nanoparticles : Experimental study of the role of aggregation. *The Journal of Physical Chemistry C* 119, 50 (2015), 28148–28154. [41](#), [153](#)
- [117] GUIBERT, C., FRESNAIS, J., PEYRE, V., AND DUPUIS, V. Magnetic fluid hyperthermia probed by both calorimetric and dynamic hysteresis measurements. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 421 (2017), 384 – 392. [41](#)
- [118] GULERYUZ, H., KAUS, I., FILIÀTRE, C., GRANDE, T., AND EINARSRUD, M.-A. Deposition of silica thin films formed by sol–gel method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 54, 2 (2010), 249–257. [143](#)
- [119] GUNAWAN, A. *Electrolyte- and Transport-Enhanced Thermogalvanic Energy Conversion*. PhD thesis, ARIZONA STATE UNIVERSITY, 2015. [36](#), [38](#)
- [120] GUNAWAN, A., LI, H., LIN, C.-H., BUTTRY, D. A., MUJICA, V., TAYLOR, R. A., PRASHER, R. S., AND PHELAN, P. E. The amplifying effect of natural convection on power generation of thermogalvanic cells. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 78, 0 (2014), 423 – 434. [36](#), [107](#)
- [121] GUNAWAN, A., LIN, C.-H., BUTTRY, D. A., MUJICA, V., TAYLOR, R. A., PRASHER, R. S., AND PHELAN, P. E. Liquid thermoelectrics : review of recent and limited new data of thermogalvanic cell experiments. *Nanoscale and Microscale Thermophysical Engineering* 17, 4 (2013), 304–323. [34](#), [36](#), [142](#)
- [122] HARTEL, A., JANSSEN, M., WEINGARTH, D., PRESSER, V., AND VAN ROIJ, R. Heat-to-current conversion of low-grade heat from a thermocapacitive cycle by supercapacitors. *Energy Environ. Sci.* 8 (2015), 2396–2401. [208](#), [214](#), [215](#)
- [123] HASTINGS, W. K. Monte carlo sampling methods using markov chains and their applications. *Biometrika* 57, 1 (1970), 97–109. [221](#)
- [124] HAYES, R., BORISENKO, N., TAM, M. K., HOWLETT, P. C., ENDRES, F., AND ATKIN, R. Double layer structure of ionic liquids at the au(111) electrode interface : An atomic force microscopy investigation. *The Journal of Physical Chemistry C* 115, 14 (2011), 6855–6863. [207](#)
- [125] HAYES, R., WARR, G. G., AND ATKIN, R. Structure and nanostructure in ionic liquids. *Chemical Reviews* 115, 13 (2015), 6357–6426. PMID : 26028184. [207](#)

- [126] HAYES, R. A., BÖHMER, M. R., AND FOKKINK, L. G. J. A study of silica nanoparticle adsorption using optical reflectometry and streaming potential techniques. *Langmuir* 15, 8 (1999), 2865–2870. [143](#)
- [127] HAYNES, W. M. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Taylor & Francis, 2016. [79](#), [80](#), [225](#), [226](#), [244](#)
- [128] HAYNES, W. M., Ed. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 97th edition ed. CRC Press/Taylor & Francis, 2017. [153](#)
- [129] HE, Z., AND ALEXANDRIDIS, P. Nanoparticles in ionic liquids : interactions and organization. *Physical Chemistry Chemical Physics* 17, 28 (2015), 18238–18261. [40](#)
- [130] HEINZ, H., VAIA, R., FARMER, B., AND NAIK, R. Accurate simulation of surfaces and interfaces of face-centered cubic metals using 12- 6 and 9- 6 lennard-jones potentials. *The Journal of Physical Chemistry C* 112, 44 (2008), 17281–17290. [228](#)
- [131] HELMERS, L., MÜLLER, E., SCHILZ, J., AND KAYSSER, W. Graded and stacked thermoelectric generators—numerical description and maximisation of output power. *Materials Science and Engineering : B* 56, 1 (1998), 60–68. [15](#)
- [132] HEYES, D. M., AND CLARKE, J. H. R. Computer simulation of molten-salt interphases. effect of a rigid boundary and an applied electric field. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* 77 (1981), 1089–1100. [205](#)
- [133] HICKS, L., AND DRESSELHAUS, M. Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit. *Physical Review B* 47, 19 (1993), 12727. [19](#)
- [134] HICKS, L. D., AND DRESSELHAUS, M. S. Thermoelectric figure of merit of a one-dimensional conductor. *Phys. Rev. B* 47 (Jun 1993), 16631–16634. [19](#)
- [135] HOLLANDS, K., RAITHBY, G., AND KONICEK, L. Correlation equations for free convection heat transfer in horizontal layers of air and water. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 18, 7-8 (1975), 879–884. [107](#)
- [136] HU, R., COLA, B. A., HARAM, N., BARISCI, J. N., LEE, S., STOUGHTON, S., WALLACE, G., TOO, C., THOMAS, M., GESTOS, A., DELA CRUZ, M. E., FERRARIS, J. P., ZAKHIDOV, A. A., AND BAUGHMAN, R. H. Harvesting waste thermal energy using a carbon-nanotube-based thermo-electrochemical cell. *Nano Letters* 10, 3 (2010), 838–846. PMID : 20170193. [35](#), [140](#)
- [137] HUANG, B. T., ROGER, M., BONETTI, M., SALEZ, T. J., WIERTEL-GASQUET, C., DUBOIS, E., CABREIRA GOMES, R., DEMOUCHY, G., MÉRIGUET, G., PEYRE, V., KOUYATÉ, M., FILOMENO, C. L., DEPEYROT, J., TOURINHO, F. A., PERZYNSKI, R., AND NAKAMAE, S. Thermoelectricity and thermodiffusion in charged colloids. *The Journal of Chemical Physics* 143, 5 (2015). [25](#), [31](#), [38](#), [68](#), [72](#), [79](#), [131](#), [137](#), [165](#), [178](#), [181](#), [182](#), [183](#)
- [138] HUANG, C.-H. *Rare Earth Coordination Chemistry : Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons, 2010. [109](#)
- [139] HUDAK, N. S., AND AMATUCCI, G. G. Energy harvesting and storage with lithium-ion thermogalvanic cells. *Journal of The Electrochemical Society* 158, 5 (2011), A572–A579. [23](#)
- [140] HUNG, T., SHAI, T., AND WANG, S. A review of organic rankine cycles (orcs) for the recovery of low-grade waste heat. *Energy* 22, 7 (1997), 661 – 667. [4](#)
- [141] HUPP, J. T., AND WEAVER, M. J. Solvent, ligand, and ionic charge effects on reaction entropies for simple transition-metal redox couples. *Inorganic Chemistry* 23, 22 (1984), 3639–3644. [31](#), [104](#), [133](#), [140](#)

- [142] IKEDA, T. Absolute estimation of the ionic entropies of transfer. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 32, 1 (1959), 96–97. [62](#)
- [143] IKEDA, T. Transported entropies and conventional eastman entropies of the transfer of some univalent ions in aqueous solutions at 25° c. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 37, 10 (1964), 1485–1489. [62](#)
- [144] IKESHOJI, T. Thermoelectric conversion by thin-layer thermogalvanic cells with soluble redox couples. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 60, 4 (1987), 1505–1514. [22](#), [34](#), [140](#)
- [145] IKESHOJI, T., AND DE NAHUI, F. N. B. Fundamental analysis on a thermocell with a mixture of the soluble redox couple aqueous potassium ferrocyanide and potassium ferricyanide solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 296, 1 (1990), 19 – 36. [22](#)
- [146] IKESHOJI, T., DE NAHUI, F. N. B., KIMURA, S., AND YONEYA, M. Computer analysis on natural convection in thin-layer thermocells with a soluble redox couple. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 312, 1 (1991), 43 – 56. [22](#), [34](#), [35](#), [36](#), [107](#)
- [147] IM, H., KIM, T., SONG, H., CHOI, J., PARK, J. S., OVALLE-ROBLES, R., YANG, H. D., KIHM, K. D., BAUGHMAN, R. H., LEE, H. H., ET AL. High-efficiency electrochemical thermal energy harvester using carbon nanotube aerogel sheet electrodes. *Nature communications* 7 (2016). [34](#), [35](#)
- [148] IM, H., MOON, H. G., LEE, J. S., CHUNG, I. Y., KANG, T. J., AND KIM, Y. H. Flexible thermocells for utilization of body heat. *Nano Research* 7, 4 (04 2014), 1–10. Copyright - Tsinghua University Press and Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2014; Dernière mise à jour - 2014-05-03. [21](#)
- [149] INCROPERA, F. P., LAVINE, A. S., BERGMAN, T. L., AND DEWITT, D. P. *Fundamentals of heat and mass transfer*. Wiley, 2007. [107](#), [171](#)
- [150] INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. World energy outlook special report, 2016. [3](#)
- [151] IOFFE, A. F. *Semiconductor thermoelements and thermoelectric cooling*. InfoSearch Limited, 1957. [11](#), [12](#), [17](#)
- [152] ISRAELACHVILI, J. N. *Intermolecular and surface forces*. Academic press, 2011. [40](#)
- [153] JAGADEESWARA RAO, C., VENKATESAN, K., NAGARAJAN, K., SRINIVASAN, T., AND VASUDEVA RAO, P. Electrochemical behavior of europium (iii) in n-butyl-n-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide. *Electrochimica Acta* 54, 20 (2009), 4718 – 4725. [108](#)
- [154] JIA, H., JU, Z., TAO, X., YAO, X.-Q., AND WANG, Y. P-n conversion in a water-ionic liquid binary system for non-redox thermocapacitive converters. *Langmuir* (2017). [254](#)
- [155] JIAO, N., ABRAHAM, T. J., MACFARLANE, D. R., AND PRINGLE, J. M. Ionic liquid electrolytes for thermal energy harvesting using a cobalt redox couple. *Journal of The Electrochemical Society* 161, 7 (2014), D3061–D3065. [35](#)
- [156] JONES, J. E. On the determination of molecular fields. ii. from the equation of state of a gas. In *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences* (1924), vol. 106, The Royal Society, pp. 463–477. [228](#)
- [157] KANG, T. J., FANG, S., KOZLOV, M. E., HAINES, C. S., LI, N., KIM, Y. H., CHEN, Y., AND BAUGHMAN, R. H. Electrical power from nanotube and graphene electrochemical thermal energy harvesters. *Advanced Functional Materials* 22, 3 (2012), 477–489. [133](#), [140](#), [160](#)

- [158] KANZAKI, R., UCHIDA, K., HARA, S., UMEBAYASHI, Y., ISHIGURO, S.-I., AND NOMURA, S. Acid–base property of ethylammonium nitrate ionic liquid directly obtained using ion-selective field effect transistor electrode. *Chemistry Letters* 36, 5 (2007), 684–685. [99](#)
- [159] KANZAKI, R., UCHIDA, K., XUEDAN, S., UMEBAYASHI, Y., AND ISHIGURO, S.-I. Acidity and basicity of aqueous mixtures of a protic ionic liquid, ethylammonium nitrate. *Analytical Sciences* 24, 10 (2008), 1347–1349. [100](#)
- [160] KEPPNER, H., UHL, S., LAUX, E., JEANDUPEUX, L., TSCHANZ, J., AND JOURNOT, T. Ionic liquid-based thermoelectric generator : Links between liquid data and generator characteristics. *Materials Today : Proceedings* 2, 2 (2015), 680 – 689. 12th European Conference on Thermoelectrics. [23](#), [103](#)
- [161] KILIC, M. S., BAZANT, M. Z., AND AJDARI, A. Steric effects in the dynamics of electrolytes at large applied voltages. i. double-layer charging. *Physical review E* 75, 2 (2007), 021502. [205](#)
- [162] KIM, S. L., LIN, H. T., AND YU, C. Thermally chargeable solid-state supercapacitor. *Advanced Energy Materials* 6, 18 (2016), 1600546–n/a. 1600546. [208](#), [213](#)
- [163] KITTEL, C. *Physique de l'état solide - 8ème édition*. Dunod, 2007. [55](#), [56](#)
- [164] KIYOHARA, K., AND ASAKA, K. Monte carlo simulation of electrolytes in the constant voltage ensemble. *The Journal of chemical physics* 126, 21 (2007), 214704. [224](#), [226](#)
- [165] KIYOHARA, K., AND ASAKA, K. Monte carlo simulation of porous electrodes in the constant voltage ensemble. *The Journal of Physical Chemistry C* 111, 43 (2007), 15903–15909. [224](#), [226](#)
- [166] KIYOHARA, K., SUGINO, T., AND ASAKA, K. Electrolytes in porous electrodes : Effects of the pore size and the dielectric constant of the medium. *The Journal of chemical physics* 132, 14 (2010), 144705. [224](#), [226](#)
- [167] KIYOHARA, K., SUGINO, T., AND ASAKA, K. Phase transition in porous electrodes. *The Journal of chemical physics* 134, 15 (2011), 154710. [224](#), [226](#)
- [168] KLEIMANN, J., LECOULTRE, G., PAPASTAVROU, G., JEANNERET, S., GALLETTO, P., KOPER, G. J., AND BORKOVEC, M. Deposition of nanosized latex particles onto silica and cellulose surfaces studied by optical reflectometry. *Journal of Colloid and Interface Science* 303, 2 (2006), 460 – 471. [143](#)
- [169] KOEHLER, S., AND BUND, A. Investigations on the kinetics of electron transfer reactions in magnetic fields. *The Journal of Physical Chemistry B* 110, 3 (2006), 1485–1489. PMID : 16471700. [90](#)
- [170] KORNYSHEV, A. Double-layer in ionic liquids : paradigm change? *The journal of physical chemistry. B* 111, 20 (2007), 5545–5557. [204](#)
- [171] KOUNTOURAS, D. T., VOGIATZIS, C. A., TSOUKNIDAS, A., AND SKOLIANOS, S. Preventing or accelerating galvanic corrosion through the application of a proper external magnetic field. *Corrosion Engineering, Science and Technology* 49, 7 (2014), 603–607. [90](#)
- [172] KUZMINSKII, Y., ZASUKHA, V., AND KUZMINSKAYA, G. Thermoelectric effects in electrochemical systems. nonconventional thermogalvanic cells. *Journal of Power Sources* 52, 2 (1994), 231 – 242. [22](#), [34](#)
- [173] LAUX, E., UHL, S., JOURNOT, T., BROSSARD, J., JEANDUPEUX, L., AND KEPPNER, H. Aspects of protonic ionic liquid as electrolyte in thermoelectric generators. *Journal of Electronic Materials* 45, 7 (2016), 3383–3389. [36](#), [99](#), [103](#), [116](#)

- [174] LAWRENCE LIVERMORE NATIONAL LABORATORY. U.s. energy flow chart, 2016. [4](#)
- [175] LAZAR, M. A., AL-MASRI, D., MACFARLANE, D. R., AND PRINGLE, J. M. Enhanced thermal energy harvesting performance of a cobalt redox couple in ionic liquid–solvent mixtures. *Physical Chemistry Chemical Physics* 18, 3 (2016), 1404–1410. [35](#)
- [176] LEFEBURE, S., DUBOIS, E., CABUIL, V., NEVEU, S., AND MASSART, R. Monodisperse magnetic nanoparticles : preparation and dispersion in water and oils. *Journal of Materials Research* 13, 10 (1998), 2975–2981. [42](#)
- [177] LEKNER, J. Summation of coulomb fields in computer-simulated disordered systems. *Physica A : Statistical Mechanics and its Applications* 176, 3 (1991), 485 – 498. [230](#)
- [178] LENOIR, B. Introduction to thermoelectricity. Summer school GDR Thermoélectricité, 2014. [13](#)
- [179] LIM, H., LU, W., CHEN, X., AND QIAO, Y. Anion size effect on electrode potential in a nanoporous carbon. *Int. J. Electrochem. Sci* 7 (2012), 2577–2583. [24](#), [208](#), [212](#)
- [180] LIM, H., LU, W., CHEN, X., AND QIAO, Y. Effects of ion concentration on thermally-chargeable double-layer supercapacitors. *Nanotechnology* 24, 46 (2013), 465401. [24](#), [208](#), [212](#)
- [181] LIM, H., LU, W., AND QIAO, Y. Dependence on cation size of thermally induced capacitive effect of a nanoporous carbon. *Applied Physics Letters* 101, 6 (2012), 063902. [24](#), [208](#), [212](#)
- [182] LIM, H., SHI, Y., WANG, M., AND QIAO, Y. Effects of work function on thermal sensitivity of electrode potential. *Applied Physics Letters* 106, 22 (2015), 223901. [24](#), [208](#), [212](#)
- [183] LIN, L., WANG, Y., YAN, J., YUAN, Y., XIANG, J., AND MAO, B. An in situ stm study on the long-range surface restructuring of au(111) in a non-chloroaluminated ionic liquid. *Electrochemistry Communications* 5, 12 (2003), 995 – 999. [204](#)
- [184] LIU, W., ETSCHMANN, B., MIGDISOV, A., BOUKHALFA, H., TESTEMALE, D., MÜLLER, H., HAZEMANN, J.-L., AND BRUGGER, J. Revisiting the hydrothermal geochemistry of europium (ii/iii) in light of new in-situ xas spectroscopy results. *Chemical Geology* 459 (2017), 61–74. [122](#)
- [185] LIU, Y., YUAN, Y.-X., WANG, X.-R., ZHANG, N., XU, M.-M., YAO, J.-L., AND GU, R.-A. Measurements of the potential of zero charge in room temperature ionic liquids at ag electrode by surface-enhanced raman spectroscopy. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 728 (2014), 10 – 17. [207](#)
- [186] LIU, Z., HUANG, S., AND WANG, W. A refined force field for molecular simulation of imidazolium-based ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry B* 108, 34 (2004), 12978–12989. [206](#), [219](#), [227](#), [228](#), [232](#)
- [187] LORENTZ, H. Ueber die anwendung des satzes vom virial in der kinetischen theorie der gase. *Annalen der physik* 248, 1 (1881), 127–136. [228](#)
- [188] LUCAS, I., DURAND-VIDAL, S., BERNARD, O., DAHIREL, V., DUBOIS, E., DUFRÊCHE, J., GOURDIN-BERTIN, S., JARDAT, M., MERIGUET, G., AND ROGER, G. Influence of the volume fraction on the electrokinetic properties of maghemite nanoparticles in suspension. *Molecular Physics* 112, 9-10 (2014), 1463–1471. [43](#), [44](#), [133](#)
- [189] LUCAS, I. T. *Reactivity of nanoparticles at charged interfaces : Electronic transfer in colloidal suspension and electrokinetic phenomena at the nanometric scale*. Theses, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, Sept. 2007. [140](#), [143](#), [147](#)

- [190] LUCAS, I. T., DUBOIS, E., CHEVALET, J., AND DURAND-VIDAL, S. Reactivity of nanocolloidal particles γ -Fe₂O₃ at the charged interfaces Part 1. The approach of particles to an electrode. *Physical Chemistry Chemical Physics* 10, 22 (2008), 3263–3273. [41](#), [140](#), [144](#), [145](#), [146](#), [152](#)
- [191] LUCAS, I. T., DUBOIS, E., CHEVALET, J., DURAND-VIDAL, S., AND JOIRET, S. Reactivity of nanocolloidal particles γ -Fe₂O₃ at charged interfaces Part 2. Electrochemical conversion. Role of the electrode material. *Physical Chemistry Chemical Physics* 10, 22 (2008), 3274–3286. [140](#)
- [192] LUCAS, I. T., DURAND-VIDAL, S., DUBOIS, E., CHEVALET, J., AND TURQ, P. Surface charge density of maghemite nanoparticles : role of electrostatics in the proton exchange. *The Journal of Physical Chemistry C* 111, 50 (2007), 18568–18576. [41](#), [42](#)
- [193] MACFARLANE, D. R., FORSYTH, M., HOWLETT, P. C., KAR, M., PASSERINI, S., PRINGLE, J. M., OHNO, H., WATANABE, M., YAN, F., ZHENG, W., ET AL. Ionic liquids and their solid-state analogues as materials for energy generation and storage. *Nature Reviews Materials* 1 (2016), 15005. [23](#), [25](#)
- [194] MACFARLANE, D. R., TACHIKAWA, N., FORSYTH, M., PRINGLE, J. M., HOWLETT, P. C., ELLIOTT, G. D., DAVIS, J. H., WATANABE, M., SIMON, P., AND ANGELL, C. A. Energy applications of ionic liquids. *Energy & Environmental Science* 7, 1 (2014), 232–250. [23](#), [25](#)
- [195] MAGINN, E. J. Molecular simulation of ionic liquids : current status and future opportunities. *Journal of Physics : Condensed Matter* 21, 37 (2009), 373101. [219](#)
- [196] MAJEE, A. *Effet thermoélectrique dans les dispersions colloïdale*. PhD thesis, Université Bordeaux I, 2012. [68](#)
- [197] MAJEE, A., AND WÜRGER, A. Collective thermoelectrophoresis of charged colloids. *Phys. Rev. E* 83 (Jun 2011), 061403. [68](#), [70](#)
- [198] MAJEE, A., AND WÜRGER, A. Charging of heated colloidal particles using the electrolyte seebeck effect. *Phys. Rev. Lett.* 108 (Mar 2012), 118301. [68](#), [70](#)
- [199] MAMUSA, M. *Colloidal interactions in ionic liquids*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2014. [40](#), [99](#)
- [200] MAMUSA, M., SIRIEIX-PLÉNET, J., COUSIN, F., PERZYNSKI, R., DUBOIS, E., AND PEYRE, V. Microstructure of colloidal dispersions in the ionic liquid ethylammonium nitrate : influence of the nature of the nanoparticles' counterion. *Journal of Physics : Condensed Matter* 26, 28 (2014), 284113. [41](#), [100](#)
- [201] MAMUSA, M., SIRIEIX-PLÉNET, J., PERZYNSKI, R., COUSIN, F., EMMANUELLE, D., AND VÉRONIQUE, P. Concentrated assemblies of magnetic nanoparticles in ionic liquids. *Faraday Discussions* (2015). [41](#)
- [202] MAMUSA, M., SIRIEIX-PLÉNET, J., COUSIN, F., DUBOIS, E., AND PEYRE, V. Tuning the colloidal stability in ionic liquids by controlling the nanoparticles/liquid interface. *Soft Matter* 10 (2014), 1097–1101. [41](#), [42](#)
- [203] MARINARI, E., AND PARISI, G. Simulated tempering : a new monte carlo scheme. *EPL (Europhysics Letters)* 19, 6 (1992), 451. [224](#)
- [204] MASSART, R. Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media. *IEEE Transactions on Magnetics* 17, 2 (Mar 1981), 1247–1248. [39](#)
- [205] MAVRANTZAS, V. G., BOONE, T. D., ZERVOPOULOU, E., AND THEODOROU, D. N. End-bridging monte carlo : A fast algorithm for atomistic simulation of condensed phases of long polymer chains. *Macromolecules* 32, 15 (1999), 5072–5096. [222](#)

- [206] MENDONÇA, A. C. F., MALFREY, P., AND PÁDUA, A. A. H. Interactions and ordering of ionic liquids at a metal surface. *Journal of Chemical Theory and Computation* 8, 9 (2012), 3348–3355. [219](#)
- [207] MENDONÇA, A. C. F., PÁDUA, A. A. H., AND MALFREY, P. Nonequilibrium molecular simulations of new ionic lubricants at metallic surfaces : Prediction of the friction. *Journal of Chemical Theory and Computation* 9, 3 (2013), 1600–1610. [219](#)
- [208] MÉRIGUET, G., COUSIN, F., DUBOIS, E., BOUÉ, F., CEBERS, A., FARAGO, B., AND PERZYNSKI, R. What tunes the structural anisotropy of magnetic fluids under a magnetic field? *The Journal of Physical Chemistry B* 110, 9 (2006), 4378–4386. [56](#)
- [209] MÉRIGUET, G., DUBOIS, E., JARDAT, M., BOURDON, A., DEMOUCHY, G., DUPUIS, V., FARAGO, B., PERZYNSKI, R., AND TURQ, P. Understanding the structure and the dynamics of magnetic fluids : coupling of experiment and simulation. *Journal of Physics : Condensed Matter* 18, 38 (2006), S2685. [56](#)
- [210] MÉRIGUET, G., JARDAT, M., AND TURQ, P. Brownian dynamics investigation of magnetization and birefringence relaxations in ferrofluids. *The Journal of Chemical Physics* 123, 14 (2005), 144915. [56](#)
- [211] MERLET, C., ROTENBERG, B., MADDEN, P. A., AND SALANNE, M. Computer simulations of ionic liquids at electrochemical interfaces. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013), 15781–15792. [206](#), [219](#)
- [212] MERLET, C., ROTENBERG, B., MADDEN, P. A., TABERNA, P.-L., SIMON, P., GOGOTSI, Y., AND SALANNE, M. On the molecular origin of supercapacitance in nanoporous carbon electrodes. *Nature materials* 11, 4 (2012), 306–310. [205](#)
- [213] MERLET, C., SALANNE, M., ROTENBERG, B., AND MADDEN, P. A. Imidazolium ionic liquid interfaces with vapor and graphite : Interfacial tension and capacitance from coarse-grained molecular simulations. *The Journal of Physical Chemistry C* 115, 33 (2011), 16613–16618. [205](#)
- [214] MESA, G., DOBADO-FUENTES, E., AND SAENZ, J. Image charge method for electrostatic calculations in field-emission diodes. *Journal of applied physics* 79, 1 (1996), 39–44. [223](#)
- [215] METROPOLIS, N. The beginning of the monte carlo method. *Los Alamos Science Special Issue* (1987). [219](#)
- [216] METROPOLIS, N., ROSENBLUTH, A. W., ROSENBLUTH, M. N., TELLER, A. H., AND TELLER, E. Equation of state calculations by fast computing machines. *The journal of chemical physics* 21, 6 (1953), 1087–1092. [221](#)
- [217] METROPOLIS, N., AND ULAM, S. The monte carlo method. *Journal of the American Statistical Association* 44, 247 (1949), 335–341. [219](#)
- [218] MOREIRA, A., AND NETZ, R. Simulations of counterions at charged plates. *The European Physical Journal E* 8, 1 (2002), 33–58. [223](#), [231](#)
- [219] MOREIRA, A. G., AND NETZ, R. R. Binding of similarly charged plates with counterions only. *Phys. Rev. Lett.* 87 (Jul 2001), 078301. [223](#)
- [220] MUA, Y., AND QUICKENDEN, T. Power conversion efficiency, electrode separation, and overpotential in the ferricyanide/ferrocyanide thermogalvanic cell. *Journal of The Electrochemical Society* 143, 8 (1996), 2558–2564. [22](#), [33](#)
- [221] MUDRING, A.-V., BABAI, A., ARENZ, S., GIERNOTH, R., BINNEMANS, K., DRIESEN, K., AND NOCKEMANN, P. Strong luminescence of rare earth compounds in ionic

- liquids : Luminescent properties of lanthanide(iii) iodides in the ionic liquid 1-dodecyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide. *Journal of Alloys and Compounds* 418, 1–2 (2006), 204 – 208. Proceedings of the Twenty-fourth Rare Earth Research Conference The Twenty-fourth Rare Earth Research Conference. 110
- [222] MÜLLER, E., DRAŠAR, Č., SCHILZ, J., AND KAYSSER, W. Functionally graded materials for sensor and energy applications. *Materials Science and Engineering : A* 362, 1 (2003), 17–39. 16
- [223] NERNST, W. Die elektromotorische wirksamkeit der jonen. *Zeitschrift für physikalische Chemie* 4, 1 (1889), 129–181. 21, 73
- [224] NEWMAN, M., AND BARKEMA, G. *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*. Oxford University Press : New York, USA, 1999. 224
- [225] NOURI, A. *Study of the influence of the magnetic forces on the hydrodynamics and the transfer of matter in electrochemistry*. Theses, Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, Sept. 2008. 90
- [226] OLDHAM, K. B. A gouy–chapman–stern model of the double layer at a (metal)/(ionic liquid) interface. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 613, 2 (2008), 131–138. 205
- [227] OLENIKOVA, A., AND BONETTI, M. Critical behavior of the electrical conductivity of concentrated electrolytes : ethylammonium nitrate in n-octanol binary mixture. *Journal of solution chemistry* 31, 5 (2002), 397–413. 99, 105
- [228] ONSAGER, L. Reciprocal relations in irreversible processes. i. *Phys. Rev.* 37 (Feb 1931), 405–426. 11, 47, 48
- [229] ONSAGER, L. Reciprocal relations in irreversible processes. ii. *Phys. Rev.* 38 (Dec 1931), 2265–2279. 11, 47
- [230] OTTEWILL, R., PARENTICH, A., AND RICHARDSON, R. Osmotic pressure measurements on strongly interacting polymer colloid dispersions. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* 161, 2 (2000), 231 – 242. 43
- [231] PAEK, E., PAK, A. J., AND HWANG, G. S. A computational study of the interfacial structure and capacitance of graphene in [bmim][pf6] ionic liquid. *Journal of The Electrochemical Society* 160, 1 (2013), A1–A10. 206, 219
- [232] PAULECHKA, Y., BLOKHIN, A., KABO, G., AND STRECHAN, A. Thermodynamic properties and polymorphism of 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(triflamides). *The Journal of Chemical Thermodynamics* 39, 6 (2007), 866 – 877. 108
- [233] PELTIER, J. Nouvelles expériences sur la calorité des courants électrique. In *Annales de Chimie et de Physique* (1834), vol. 56, pp. 371–386. 10
- [234] PERKIN, S., CROWHURST, L., NIEDERMAYER, H., WELTON, T., SMITH, A. M., AND GOSVAMI, N. N. Self-assembly in the electrical double layer of ionic liquids. *Chem. Commun.* 47 (2011), 6572–6574. 207
- [235] PIAZZA, R., AND PAROLA, A. Thermophoresis in colloidal suspensions. *Journal of Physics : Condensed Matter* 20, 15 (2008), 153102. 37
- [236] POCHARD, I., BOISVERT, J.-P., PERSELLO, J., AND FOISSY, A. Surface charge, effective charge and dispersion/aggregation properties of nanoparticles. *Polymer International* 52, 4 (2003), 619–624. 43

- [237] PUNNATHANAM, S. N. A gibbs-ensemble based technique for monte carlo simulation of electric double layer capacitors (edlc) at constant voltage. *The Journal of chemical physics* 140, 17 (2014), 174110. [224](#), [226](#)
- [238] PUTNAM, S. A., AND CAHILL, D. G. Transport of nanoscale latex spheres in a temperature gradient. *Langmuir* 21, 12 (2005), 5317–5323. PMID : 15924455. [139](#)
- [239] QIAO, Y., PUNYAMURTUAL, V. K., HAN, A., AND LIM, H. Thermal-to-electric energy conversion of a nanoporous carbon. *Journal of Power Sources* 183, 1 (2008), 403 – 405. [24](#), [208](#)
- [240] QIAO, Y., PUNYAMURTULA, V. K., AND HAN, A. Thermally induced capacitive effect of a nanoporous monel. *Applied Physics Letters* 91, 15 (2007), 153102. [24](#), [208](#)
- [241] QUICKENDEN, T., AND VERNON, C. Thermogalvanic conversion of heat to electricity. *Solar Energy* 36, 1 (1986), 63 – 72. [22](#), [32](#), [140](#)
- [242] QUICKENDEN, T. I., AND MUA, Y. A review of power generation in aqueous thermogalvanic cells. *Journal of The Electrochemical Society* 142, 11 (1995), 3985–3994. [22](#), [35](#), [140](#)
- [243] RAGSDALE, S. R., GRANT, K. M., AND WHITE, H. S. Electrochemically generated magnetic forces. enhanced transport of a paramagnetic redox species in large, nonuniform magnetic fields. *Journal of the American Chemical Society* 120, 51 (1998), 13461–13468. [90](#)
- [244] REED, S. K., LANNING, O. J., AND MADDEN, P. A. Electrochemical interface between an ionic liquid and a model metallic electrode. *The Journal of chemical physics* 126, 8 (2007), 084704. [219](#)
- [245] ROGER, M. *Méthodes de Monte-Carlo*. Service de physique de l'état condensé, 2014. [220](#), [221](#)
- [246] ROMANO, M. S., LI, N., ANTIOHOS, D., RAZAL, J. M., NATTESTAD, A., BEIRNE, S., FANG, S., CHEN, Y., JALILI, R., WALLACE, G. G., ET AL. Carbon nanotube–reduced graphene oxide composites for thermal energy harvesting applications. *Advanced Materials* 25, 45 (2013), 6602–6606. [35](#), [140](#)
- [247] ROTENBERG, B., AND SALANNE, M. Structural transitions at ionic liquid interfaces. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 6, 24 (2015), 4978–4985. PMID : 26722704. [219](#)
- [248] ROWE, D. M. *Thermoelectrics handbook : macro to nano*. CRC press, 2005. [11](#), [12](#)
- [249] SAFAROV, J., EL-AWADY, W. A., SHAHVERDIYEV, A., AND HASSEL, E. Thermodynamic properties of 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide. *Journal of Chemical & Engineering Data* 56, 1 (2011), 106–112. [108](#)
- [250] SAKAEBE, H., AND MATSUMOTO, H. N-methyl-n-propylpiperidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (pp13–tfsi) – novel electrolyte base for li battery. *Electrochemistry Communications* 5, 7 (2003), 594 – 598. [108](#)
- [251] SALAZAR, P., KUMAR, S., AND COLA, B. Design and optimization of thermo-electrochemical cells. *Journal of Applied Electrochemistry* 44, 2 (2014), 325–336. [35](#), [36](#), [140](#)
- [252] SALAZAR, P. F., CHAN, K. J., STEPHENS, S. T., AND COLA, B. A. Enhanced electrical conductivity of imidazolium-based ionic liquids mixed with carbon nanotubes : a spectroscopic study. *Journal of The Electrochemical Society* 161, 9 (2014), H481–H486. [171](#)

- [253] SALAZAR, P. F., STEPHENS, S. T., KAZIM, A. H., PRINGLE, J. M., AND COLA, B. A. Enhanced thermo-electrochemical power using carbon nanotube additives in ionic liquid redox electrolytes. *Journal of Materials Chemistry A* 2, 48 (2014), 20676–20682. [171](#)
- [254] SALEZ, T. J. Aider au développement d'une filière innovante dans le domaine de l'énergie : l'exemple de la thermoélectricité. Master's thesis, Ecole des Ponts Paris-Tech et AgroParisTech, 2014. [5](#), [9](#), [13](#)
- [255] SALEZ, T. J., HUANG, B. T., RIETJENS, M., BONETTI, M., WIERTEL-GASQUET, C., ROGER, M., FILOMENO, C. L., DUBOIS, E., PERZYNSKI, R., AND NAKAMAE, S. Can charged colloidal particles increase the thermoelectric energy conversion efficiency? *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017), 9409–9416. [34](#), [43](#), [72](#), [77](#), [86](#), [131](#), [260](#)
- [256] SAUERBREY, G. Verwendung von schwingquarzen zur wägung dünner schichten und zur mikrowägung. *Zeitschrift für Physik* 155, 2 (1959), 206–222. [146](#)
- [257] SCHREINER, C., ZUGMANN, S., HARTL, R., AND GORES, H. J. Fractional walden rule for ionic liquids : examples from recent measurements and a critique of the so-called ideal kcl line for the walden plot. *Journal of Chemical & Engineering Data* 55, 5 (2009), 1784–1788. [117](#)
- [258] SEEBECK, T. J. Ueber die magnetische polarisation der metalle und erze durch temperaturdifferenz. *Annalen der Physik* 82, 3 (1826), 253–286. [8](#)
- [259] SEHGAL, A., LALATONNE, Y., BERRET, J.-F., AND MORVAN, M. Precipitation- redispersion of cerium oxide nanoparticles with poly (acrylic acid) : Toward stable dispersions. *Langmuir* 21, 20 (2005), 9359–9364. [154](#)
- [260] SEIFERT, W., MÜLLER, E., SNYDER, G., AND WALCZAK, S. Compatibility factor for the power output of a thermogenerator. *physica status solidi (RRL)-Rapid Research Letters* 1, 6 (2007), 250–252. [15](#)
- [261] SEIFERT, W., MÜLLER, E., AND WALCZAK, S. Local optimization strategy based on first principles of thermoelectrics. *physica status solidi (a)* 205, 12 (2008), 2908–2918. [15](#)
- [262] SEIFERT, W., PLUSCHKE, V., GOUPIL, C., ZABROCKI, K., MÜLLER, E., AND SNYDER, G. Maximum performance in self-compatible thermoelectric elements. *Journal of Materials Research* 26, 15 (2011), 1933–1939. [15](#)
- [263] SEIFERT, W., ZABROCKI, K., MÜLLER, E., AND SNYDER, G. Power-related compatibility and maximum electrical power output of a thermogenerator. *physica status solidi (a)* 207, 10 (2010), 2399–2406. [15](#)
- [264] SEIFERT, W., ZABROCKI, K., SNYDER, G. J., AND MÜLLER, E. The compatibility approach in the classical theory of thermoelectricity seen from the perspective of variational calculus. *physica status solidi (a)* 207, 3 (2010), 760–765. [15](#)
- [265] SEMMLER, M., MANN, E., RICKA, J., AND BORKOVEC, M. Diffusional deposition of charged latex particles on water- solid interfaces at low ionic strength. *Langmuir* 14, 18 (1998), 5127–5132. [143](#)
- [266] SHAH, J. K., MARIN-RIMOLDI, E., MULLEN, R. G., KEENE, B. P., KHAN, S., PALUCH, A. S., RAI, N., ROMANIELO, L. L., ROSCH, T. W., YOO, B., ET AL. Cassandra : An open source monte carlo package for molecular simulation. *Journal of Computational Chemistry* (2017). [219](#)
- [267] SHEW, C.-Y., AND MILLS, P. Monte carlo simulations of the pair correlation function and the equilibrium association constant of the sticky electrolyte model using the

- subspace sampling method. *The Journal of Physical Chemistry* 99, 34 (1995), 12988–12997. [237](#)
- [268] SHI, X., BAI, S., XI, L., YANG, J., ZHANG, W., CHEN, L., AND YANG, J. Realization of high thermoelectric performance in n-type partially filled skutterudites. *Journal of materials research* 26, 15 (2011), 1745–1754. [18](#)
- [269] SIEPMANN, J. I., AND FRENKEL, D. Configurational bias monte carlo : a new sampling scheme for flexible chains. *Molecular Physics* 75, 1 (1992), 59–70. [222](#)
- [270] SILVA, F., GOMES, C., FIGUEIREDO, M., COSTA, R., MARTINS, A., AND PEREIRA, C. M. The electrical double layer at the [bmim][pf6] ionic liquid/electrode interface – effect of temperature on the differential capacitance. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 622, 2 (2008), 153 – 160. [207](#), [243](#)
- [271] SLACK, G. A., AND TSOUKALA, V. G. Some properties of semiconducting irsb3. *Journal of Applied Physics* 76, 3 (1994), 1665–1671. [18](#)
- [272] SNOWDON, P., AND TURNER, J. The soret effect in some 0.01 normal aqueous electrolytes. *Transactions of the Faraday Society* 56 (1960), 1409–1418. [37](#), [38](#), [62](#), [137](#)
- [273] SNYDER, G. J., AND URSELL, T. S. Thermoelectric efficiency and compatibility. *Physical review letters* 91, 14 (2003), 148301. [15](#)
- [274] SOSNOWSKA, A., BARYCKI, M., GAJEWICZ, A., BOBROWSKI, M., FREZA, S., SKURSKI, P., UHL, S., LAUX, E., JOURNOT, T., JEANDUPEUX, L., KEPPNER, H., AND PUZYN, T. Towards the application of structure–property relationship modeling in materials science : Predicting the seebeck coefficient for ionic liquid/redox couple systems. *ChemPhysChem* 17, 11 (2016), 1591–1600. [23](#), [35](#)
- [275] SPERB, R. An alternative to ewald sums part i : identities for sums. *Molecular Simulation* 20, 3 (1998), 179–200. [230](#)
- [276] SPERB, R. An alternative to ewald sums, part 2 : The coulomb potential in a periodic system. *Molecular Simulation* 22, 3 (1999), 199–212. [230](#)
- [277] SPRENGER, L., LANGE, A., AND ODENBACH, S. Thermodiffusion in concentrated ferrofluids : A review and current experimental and numerical results on non-magnetic thermodiffusion. *Physics of Fluids* 25, 12 (2013). [37](#)
- [278] SPRENGER, L., LANGE, A., AND ODENBACH, S. Thermodiffusion in concentrated ferrofluids : Experimental and numerical results on magnetic thermodiffusion. *Physics of Fluids* 26, 2 (2014), –. [37](#), [139](#)
- [279] SPRENGER, L., LANGE, A., ZUBAREV, A. Y., AND ODENBACH, S. Experimental, numerical, and theoretical investigation on the concentration-dependent soret effect in magnetic fluids. *Physics of Fluids* 27, 2 (2015), –. [37](#)
- [280] STERN, O. Zur theorie der elektrolytischen doppelschicht. *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie* 30, 21-22 (1924), 508–516. [143](#), [201](#)
- [281] STREBEL, R., AND SPERB, R. An alternative to ewald sums. part 3 : implementation and results. *Molecular Simulation* 27, 1 (2001), 61–74. [230](#)
- [282] SZILAGYI, I., SZABO, T., DESERT, A., TREFALT, G., ONCSIK, T., AND BORKOVEC, M. Particle aggregation mechanisms in ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics* 16, 20 (2014), 9515–9524. [40](#)
- [283] THOMSON, W. On a mechanical theory of thermo-electric currents. *Proceedings of the Royal Society of Edinburgh* 3 (1857), 91–98. [10](#)

- [284] TSIERKEZOS, N. Cyclic voltammetric studies of ferrocene in nonaqueous solvents in the temperature range from 248.15 to 298.15 K. *Journal of Solution Chemistry* 36, 3 (2007), 289–302. [183](#)
- [285] UHL, S., LAUX, E., JOURNOT, T., JEANDUPEUX, L., CHARMET, J., AND KEPPNER, H. Development of flexible micro-thermo-electrochemical generators based on ionic liquids. *Journal of Electronic Materials* 43, 10 (2014), 3758–3764. [23](#), [34](#), [35](#), [82](#), [103](#)
- [286] UHL, S., LAUX, E., JOURNOT, T., PIERVITTORI, L., JEANDUPEUX, L., AND KEPPNER, H. Potential of thermoelectric generators based on ionic liquids. [35](#), [36](#), [103](#)
- [287] UHL, S., PELLET, M., TSCHANZ, J., LAUX, E., JOURNOT, T., JEANDUPEUX, L., AND KEPPNER, H. Fabrication of highly-integrated thermoelectric generators based on ionic liquids. *Materials Today : Proceedings* 2, 2 (2015), 669 – 674. 12th European Conference on Thermoelectrics. [23](#), [35](#)
- [288] UNITED NATION - DEPARTMENT OF ECONOMIC AND SOCIAL AFFAIRS - POPULATION DIVISION. World population 2015, December 2015. [3](#)
- [289] URSELL, T., AND SNYDER, G. Compatibility of segmented thermoelectric generators. In *Thermoelectrics, 2002. Proceedings ICT'02. Twenty-First International Conference on* (2002), IEEE, pp. 412–417. [15](#)
- [290] U.S. GEOLOGICAL SURVEY. Mineral commodity summaries, 1997-2017. [20](#), [21](#)
- [291] VAHLMAN, H., HALME, J., KORHONEN, J., AITOLA, K., AND PATAKANGAS, J. On the mass transport in apparently iodine-free ionic liquid polyaniline-coated carbon black composite electrolytes in dye-sensitized solar cells. *The Journal of Physical Chemistry C* 117, 23 (2013), 11920–11929. [171](#)
- [292] VANECHT, E., BINNEMANS, K., PATSKOVSKY, S., MEUNIER, M., SEO, J. W., STAPPERS, L., AND FRANSAER, J. Stability of sputter-deposited gold nanoparticles in imidazolium ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics* 14, 16 (2012), 5662–5671. [40](#)
- [293] VANYSEK, P. *Activity Coefficients of Acids, Bases, and Salts*. CRC Press, 2014, ch. Section 5 : Thermochemistry, Electrochemistry, and Solution Chemistry, pp. 104–105. [135](#), [161](#)
- [294] VANYSEK, P. *Ionic conductivity and diffusion at infinite dilution*. CRC Press, 2014, ch. Section 5 : Thermochemistry, Electrochemistry, and Solution Chemistry, pp. 77–79. [85](#), [133](#), [137](#), [159](#), [160](#)
- [295] VAQUEIRO, P., AND POWELL, A. V. Recent developments in nanostructured materials for high-performance thermoelectrics. *Journal of Materials Chemistry* 20, 43 (2010), 9577–9584. [18](#)
- [296] VATAMANU, J., BORODIN, O., AND SMITH, G. D. Molecular insights into the potential and temperature dependences of the differential capacitance of a room-temperature ionic liquid at graphite electrodes. *Journal of the American Chemical Society* 132, 42 (2010), 14825–14833. PMID : 20925318. [206](#)
- [297] VEDERNIKOV, M. V., AND IORDANISHVILI, E. K. A.f. ioffe and origin of modern semiconductor thermoelectric energy conversion. In *Seventeenth International Conference on Thermoelectrics. Proceedings ICT98* (May 1998), pp. 37–42. [8](#)
- [298] VERWEY, E., AND OVERBEEK, J. Theory of the stability of lyophobic colloids : the interaction of sol particles having an electric double layer. [39](#)

- [299] VIGOLO, D., BRAMBILLA, G., AND PIAZZA, R. Thermophoresis of microemulsion droplets : Size dependence of the soret effect. *Physical Review E* 75, 4 (2007), 040401. [37](#)
- [300] VIGOLO, D., BUZZACCARO, S., AND PIAZZA, R. Thermophoresis and thermoelectricity in surfactant solutions. *Langmuir* 26, 11 (2010), 7792–7801. PMID : 20146491. [37](#), [70](#)
- [301] VÖLKER, T., BLUMS, E., AND ODENBACH, S. Determination of the soret coefficient of magnetic particles in a ferrofluid from the steady and unsteady part of the separation curve. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 47, 19–20 (2004), 4315 – 4325. [37](#)
- [302] VÖLKER, T., AND ODENBACH, S. The influence of a uniform magnetic field on the soret coefficient of magnetic nanoparticles. *Physics of Fluids* 15, 8 (2003), 2198–2207. [38](#)
- [303] VÖLKER, T., AND ODENBACH, S. Thermodiffusion in magnetic fluids. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 289 (2005), 289 – 291. Proceedings of the 10th International Conference on Magnetic Fluids. [38](#)
- [304] VOELKER, T., AND ODENBACH, S. Thermodiffusion in ferrofluids in the presence of a magnetic field. *Physics of Fluids* 17, 3 (2005). [38](#)
- [305] VON HELMHOLTZ, H. Ueber einige gesetze der vertheilung elektrischer ströme in körperlichen leitern mit anwendung auf die thierisch-elektrischen versuche. *Ann. Phys. Chem* 89 (1853), 211–233. [199](#)
- [306] VON HELMHOLTZ, H. Studies of electric boundary layers. *Wied. Ann* 7 (1879), 337–382. [199](#)
- [307] WALDEN, P., ET AL. Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts. *Bull. Acad. Imper. Sci.(St. Petersburg)* 8 (1914), 405–422. [99](#)
- [308] WANDERSMAN, E. *Transition vitreuse de nanoparticules magnétiques en interaction*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, 2007. [39](#)
- [309] WANDERSMAN, E., DUBOIS, E., COUSIN, F., DUPUIS, V., MÉRIGUET, G., PERZYNSKI, R., AND CÈBERS, A. Relaxation of the field-induced structural anisotropy in a rotating magnetic fluid. *EPL (Europhysics Letters)* 86, 1 (2009), 10005. [56](#), [62](#)
- [310] WANG, H., ZHAO, D., KHAN, Z. U., PUZINAS, S., JONSSON, M. P., BERGGREN, M., AND CRISPIN, X. Ionic thermoelectric figure of merit for charging of supercapacitors. *Advanced Electronic Materials* (2017), 1700013–n/a. 1700013. [24](#), [208](#), [211](#), [212](#), [213](#), [214](#)
- [311] WANG, J., FENG, S.-P., YANG, Y., HAU, N. Y., MUNRO, M., FERREIRA-YANG, E., AND CHEN, G. “thermal charging” phenomenon in electrical double layer capacitors. *Nano Letters* 15, 9 (2015), 5784–5790. PMID : 26237335. [208](#), [214](#)
- [312] WEI, D., LU, X., LU, Z., AND GU, J. Performance analysis and optimization of organic rankine cycle (orc) for waste heat recovery. *Energy Conversion and Management* 48, 4 (2007), 1113 – 1119. [4](#)
- [313] WEINGÄRTNER, H., , KNOCKS, A., SCHRADER, W., , AND KAATZE*, U. Dielectric spectroscopy of the room temperature molten salt ethylammonium nitrate. *The Journal of Physical Chemistry A* 105, 38 (2001), 8646–8650. [99](#)
- [314] WOOD, C. Materials for thermoelectric energy conversion. *Reports on Progress in Physics* 51, 4 (1988), 459. [17](#)

- [315] WÜRGER, A. Transport in charged colloids driven by thermoelectricity. *Phys. Rev. Lett.* **101** (Sep 2008), 108302. [62](#), [68](#), [70](#)
- [316] WÜRGER, A. Temperature dependence of the soret motion in colloids. *Langmuir* **25**, 12 (2009), 6696–6701. PMID : 19320474. [70](#)
- [317] WÜRGER, A. Thermal non-equilibrium transport in colloids. *Reports on Progress in Physics* **73**, 12 (2010), 126601. [68](#), [70](#)
- [318] WÜRGER, A. Hydrodynamic boundary effects on thermophoresis of confined colloids. *Phys. Rev. Lett.* **116** (Mar 2016), 138302. [68](#)
- [319] WU, X., LIU, Z., HUANG, S., AND WANG, W. Molecular dynamics simulation of room-temperature ionic liquid mixture of [bmim][bf 4] and acetonitrile by a refined force field. *Physical Chemistry Chemical Physics* **7**, 14 (2005), 2771–2779. [227](#)
- [320] YANG, H. D., TUFA, L. T., BAE, K. M., AND KANG, T. J. A tubing shaped, flexible thermal energy harvester based on a carbon nanotube sheet electrode. *Carbon* **86** (2015), 118 – 123. [34](#), [35](#)
- [321] YEH, I.-C., AND BERKOWITZ, M. L. Ewald summation for systems with slab geometry. *The Journal of Chemical Physics* **111**, 7 (1999), 3155–3162. [223](#)
- [322] ZAITSAU, D. H., KABO, G. J., STRECHAN, A. A., PAULECHKA, Y. U., TSCHERSICH, A., VEREVKIN, S. P., AND HEINTZ, A. Experimental vapor pressures of 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imides and a correlation scheme for estimation of vaporization enthalpies of ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry A* **110**, 22 (2006), 7303–7306. PMID : 16737284. [108](#)
- [323] ZARROUGUI, R., DHAHBI, M., AND LEMORDAN, D. Electrochemical behaviour of iodine redox couples in aprotic and protic rtils : 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide and ethylammonium nitrate. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **717–718**, 0 (2014), 189 – 195. [102](#), [103](#), [105](#)
- [324] ZARROUGUI, R., DHAHBI, M., AND LEMORDANT, D. Transport and thermodynamic properties of ethylammonium nitrate–water binary mixtures : Effect of temperature and composition. *Journal of Solution Chemistry* **44**, 3 (2015), 686–702. [99](#)
- [325] ZENG, Y., GRANDNER, S., OLIVEIRA, C. L. P., THUNEMANN, A. F., PARIS, O., PEDERSEN, J. S., KLAPP, S. H. L., AND VON KLITZING, R. Effect of particle size and debye length on order parameters of colloidal silica suspensions under confinement. *Soft Matter* **7** (2011), 10899–10909. [135](#)
- [326] ZHANG, L., KIM, T., LI, N., KANG, T. J., CHEN, J., PRINGLE, J. M., ZHANG, M., KAZIM, A. H., FANG, S., HAINES, C., AL-MASRI, D., COLA, B. A., RAZAL, J. M., DI, J., BEIRNE, S., MACFARLANE, D. R., GONZALEZ-MARTIN, A., MATHEW, S., KIM, Y. H., WALLACE, G., AND BAUGHMAN, R. H. High power density electrochemical thermocells for inexpensively harvesting low-grade thermal energy. *Advanced Materials* (2017), 1605652–n/a. 1605652. [35](#), [36](#), [116](#), [169](#)
- [327] ZHANG, Y., AND MAGINN, E. J. Direct correlation between ionic liquid transport properties and ion pair lifetimes : A molecular dynamics study. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **6**, 4 (2015), 700–705. PMID : 26262489. [219](#)
- [328] ZHAO, D., WANG, H., KHAN, Z. U., CHEN, J. C., GABRIELSSON, R., JONSSON, M. P., BERGGREN, M., AND CRISPIN, X. Ionic thermoelectric supercapacitors. *Energy Environ. Sci.* **9** (2016), 1450–1457. [13](#), [23](#), [24](#), [208](#)
- [329] ZHAO, L.-D., LO, S.-H., ZHANG, Y., SUN, H., TAN, G., UHER, C., WOLVERTON, C., DRAVID, V. P., AND KANATZIDIS, M. G. Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in ssnse crystals. *Nature* **508**, 7496 (2014), 373–377. [12](#), [19](#)

- [330] ZHAO, L.-D., TAN, G., HAO, S., HE, J., PEI, Y., CHI, H., WANG, H., GONG, S., XU, H., DRAVID, V. P., UHER, C., SNYDER, G. J., WOLVERTON, C., AND KANATZIDIS, M. G. Ultrahigh power factor and thermoelectric performance in hole-doped single-crystal sncse. *Science* 351, 6269 (2016), 141–144. [19, 211, 213](#)
- [331] ZHOU, H., YAMADA, T., AND KIMIZUKA, N. Supramolecular thermoelectrochemical cells : Enhanced thermoelectric performance by host–guest complexation and salt-induced crystallization. *Journal of the American Chemical Society* 138, 33 (2016), 10502–10507. PMID : 27508406. [109](#)
- [332] ZINOVYEVA, V., NAKAMAE, S., BONETTI, M., AND ROGER, M. Enhanced thermoelectric power in ionic liquids. *ChemElectroChem* 1, 2 (2014), 426–430. [79](#)

Annexe A

Sphères dures, modèle de Langevin, incertitudes et charge effective

A.1 Équation d'état de Carnahan-Starling

La série entière de Carnahan-Starling pour le gaz de sphères dures est :

$$S_{CS}(\phi) = 1 + \sum_{n=2}^{\infty} (n^2 + n - 2) \phi^{n-1} \quad (\text{A.1})$$

Cette série se somme exactement pour $|\phi| < 1$:

$$S_{CS}(\phi) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} ((n+1)^2 + n + 1 - 2) \phi^n \quad (\text{A.2})$$

$$= 1 + \sum_{n=0}^{\infty} (n^2 + 3n) \phi^n \quad (\text{A.3})$$

or, on sait que :

$$\sum_{n=0}^{\infty} \phi^n = \frac{1}{1-\phi} \quad (\text{A.4})$$

soit, en dérivant, pour $|\phi| < 1$:

$$\sum_{n=0}^{\infty} n \cdot \phi^{n-1} = \frac{1}{(1-\phi)^2} \quad (\text{A.5})$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} 3 \cdot n \cdot \phi^n = \frac{3 \cdot \phi}{(1-\phi)^2} \quad (\text{A.6})$$

et en dérivant à nouveau [A.5](#) :

$$\sum_{n=0}^{\infty} n \cdot (n-1) \cdot \phi^{n-2} = \frac{2}{(1-\phi)^3} \quad (\text{A.7})$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} n^2 \cdot \phi^n = \frac{2 \cdot \phi^2}{(1-\phi)^3} + \sum_{n=0}^{\infty} n \cdot \phi^n \quad (\text{A.8})$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} n^2 \cdot \phi^n = \frac{2 \cdot \phi^2}{(1-\phi)^3} + \frac{\phi}{(1-\phi)^2} \quad (\text{A.9})$$

d'où, en sommant A.6 et A.9 :

$$S_{CS}(\phi) = 1 + \frac{3 \cdot \phi}{(1 - \phi)^2} + \frac{2 \cdot \phi^2}{(1 - \phi)^3} + \frac{\phi}{(1 - \phi)^2} \quad (\text{A.10})$$

$$= \frac{(1 - \phi)^3 + 4\phi \cdot (1 - \phi) + 2\phi^2}{(1 - \phi)^3} \quad (\text{A.11})$$

$$= \frac{1 + \phi + \phi^2 - \phi^3}{(1 - \phi)^3} \quad (\text{A.12})$$

L'équation d'état de Carnahan-Starling pour un gaz de sphères dures est donc :

$$\boxed{\frac{P \cdot V}{N \cdot k_B \cdot T} = \frac{1 + \phi + \phi^2 - \phi^3}{(1 - \phi)^3}} \quad (\text{A.13})$$

A.2 Modèle de Langevin

Dans le cadre du modèle de Langevin pour le paramagnétisme, la densité de probabilité d'avoir une particule d'énergie U^H s'écrit :

$$\mathcal{P}(U^H) = K e^{-\frac{U^H}{k_B \cdot T}} = K e^{-\frac{\mu_0 \cdot m \cdot H \cdot \cos(\theta)}{k_B \cdot T}} = \mathcal{P}(\theta) \quad (\text{A.14})$$

avec K la constante de normalisation, égale à l'inverse de la fonction de partition et définie par :

$$1 = \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} K e^{-\frac{U^H}{k_B \cdot T}} \sin(\theta) d\theta d\alpha = K \cdot 2\pi \int_{\theta=0}^{\pi} e^{\xi \cdot \cos(\theta)} \sin(\theta) d\theta \quad (\text{A.15})$$

où ξ est le paramètre de Langevin, qui représente le rapport entre l'énergie magnétique maximale d'une particule et son énergie thermique :

$$\xi = \frac{\mu_0 \cdot m \cdot H}{k_B \cdot T} \quad (\text{A.16})$$

A.2.1 Expression de K

On peut exprimer K connaissant le nombre total de particules dans notre système :

$$K = \frac{1}{2\pi \int_{\theta=0}^{\pi} e^{\xi \cdot \cos(\theta)} \sin(\theta) d\theta} \quad (\text{A.17})$$

puis on fait le changement de variable $x = \cos(\theta)$ soit $dx = -\sin(\theta) d\theta$

$$K = -\frac{1}{2\pi \int_{x=1}^{-1} e^{\xi \cdot x} dx} \quad (\text{A.18})$$

$$= \frac{\xi}{2\pi [e^{\xi} - e^{-\xi}]} \quad (\text{A.19})$$

A.2.2 Expression de l'aimantation

On peut ensuite exprimer la norme du moment magnétique moyen d'une particule soumise à \vec{H} à partir de A.14, en utilisant l'isotropie selon α :

$$|\langle \vec{m} \rangle| = \langle \vec{m} \cdot \vec{u}_z \rangle = K \cdot 2\pi \int_{\theta=0}^{\pi} m \cdot \cos(\theta) e^{\xi \cdot \cos(\theta)} d\theta \quad (\text{A.20})$$

$$= -K \cdot m \cdot 2\pi \int_{x=1}^{-1} x \cdot e^{\xi \cdot x} dx \quad (\text{A.21})$$

d'où, en intégrant par parties et en utilisant A.19 :

$$|\langle \vec{m} \rangle| = K \cdot m \cdot 2\pi \left(\left[\frac{x}{\xi} \cdot e^{\xi \cdot x} \right]_{-1}^1 - \int_{-1}^1 \frac{e^{\xi \cdot x}}{\xi} dx \right) \quad (\text{A.22})$$

$$= K \cdot m \cdot \frac{2\pi}{\xi} \left(e^{\xi} + e^{-\xi} - \frac{e^{\xi} - e^{-\xi}}{\xi} \right) \quad (\text{A.23})$$

$$= m \left(\coth(\xi) - \frac{1}{\xi} \right) = m \cdot \mathcal{L}(\xi) \quad (\text{A.24})$$

avec $\mathcal{L}(x) = \coth(x) - \frac{1}{x}$ la fonction de Langevin. L'aimantation M du système étant par définition la densité volumique de moment magnétique, celle-ci s'obtient en multipliant le résultat précédent par la densité volumique de particules n :

$$\boxed{M = n \cdot m \cdot \mathcal{L}(\xi)} \quad (\text{A.25})$$

A.3 Calcul de l'entropie S^H

D'après la formule de Shannon :

$$S^H = -N \cdot \int_{\theta=0}^{\pi} k_B \cdot \mathcal{P}(\theta) \cdot \ln(\mathcal{P}(\theta)) \cdot 2\pi \cdot \sin(\theta) d\theta \quad (\text{A.26})$$

soit, en utilisant A.14,

$$\frac{-S^H}{N \cdot k_B} = \int_{\theta=0}^{\pi} K \cdot e^{\xi_e \cdot \cos(\theta)} \cdot \ln(K \cdot e^{\xi_e \cdot \cos(\theta)}) \cdot 2\pi \cdot \sin(\theta) d\theta \quad (\text{A.27})$$

$$= \frac{2\pi \cdot K}{\xi_e} \left(\ln(K) \cdot (e^{\xi_e} - e^{-\xi_e}) + \xi_e \cdot (e^{\xi_e} + e^{-\xi_e}) - (e^{\xi_e} - e^{-\xi_e}) \right) \quad (\text{A.28})$$

puis, sachant que $K = \frac{\xi}{2\pi[e^{\xi} - e^{-\xi}]}$ (section A.2) :

$$\frac{-S^H}{N \cdot k_B} = \ln(K) + \xi_e \left[\coth(\xi_e) - \frac{1}{\xi_e} \right] \quad (\text{A.29})$$

$$= \ln\left(\frac{\xi_e}{2\pi(e^{\xi_e} - e^{-\xi_e})}\right) + \xi_e \cdot \mathcal{L}(\xi_e) \quad (\text{A.30})$$

A.4 Incertitudes de mesure expérimentales

A.4.1 Incertitude sur la mesure de température

L'incertitude sur la mesure de température est de deux types :

- Deux incertitudes dites de type B liées à la précision de la sonde de température et à la précision de l'appareil de mesure de température. Les données constructeurs pour une mesure de la grandeur X donnent une précision de la mesure sous la forme

$$X_0 \pm a \quad (\text{A.31})$$

Si on suppose une probabilité uniforme d'obtenir une valeur de X sur l'intervalle $[X_0 - a; X_0 + a]$, l'incertitude sur la mesure, donnée par l'écart type de X, vaut alors :

$$s_X = \frac{a}{\sqrt{3}} \quad (\text{A.32})$$

- Une incertitude dite de type A liée à la reproductibilité dans le temps d'une mesure de température. Cette incertitude est donnée par l'écart-type s de la série temporelle des températures. Dans le cas d'une valeur moyennée, l'incertitude sur la moyenne, appelée écart à la moyenne est donnée par, en supposant la distribution gaussienne :

$$s_{\bar{X}} = \frac{s}{\sqrt{N}} \quad (\text{A.33})$$

avec N , \bar{X} la moyenne de X et N le nombre de mesures.

A.4.1.1 Type B : Pt100

Les sondes utilisées pour mesurer la température sont des Pt100 de classe A dont la tolérance maximale sur la précision est de :

$$\pm 0,100 + 0,002 \cdot T \text{ } ^\circ\text{C} \quad (\text{A.34})$$

avec T la température en degrés Celcius. Pour des mesures dans la gamme de température $[0; 50]$, la précision maximale est donc de $\pm 0,2 \text{ } ^\circ\text{C}$. L'incertitude associée est alors :

$$s_{Pt100} = \frac{0,2}{\sqrt{3}} = 0,12 \text{ } ^\circ\text{C} \quad (\text{A.35})$$

Il convient de remarquer cependant que cette incertitude est liée à la valeur absolue de la température mesurée. C'est à dire qu'on devra écrire :

$$T = T_{mes} \pm 0,12 \text{ } ^\circ\text{C} \quad (\text{A.36})$$

Lors d'une mesure de différence de température avec la même sonde de platine, la partie indépendante de la température de l'incertitude se simplifie et l'incertitude vaut alors $\frac{0,002 \cdot \Delta T}{\sqrt{3}}$ soit, pour $\Delta T = 10 \text{ K}$:

$$\Delta T = \Delta T_{mes} \pm 0,01 \text{ } ^\circ\text{C} \quad (\text{A.37})$$

A.4.1.2 Type B : mesure de température

La précision des appareils de mesure *Lakeshore 340* et *PTC 10* pour notre gamme de température $[0; 100] \text{ } ^\circ\text{C}$ est de $\pm 0,04 \text{ } ^\circ\text{C}$. L'incertitude est donc de :

$$s_{PTC10} = 0,02 \text{ } ^\circ\text{C} \quad (\text{A.38})$$

A.4.1.3 Type A : contrôle de la température

L'incertitude liée au système de contrôle de la température peut être estimée à partir d'une mesure expérimentale comme celle présentée sur la figure 4.4b. Une fois la température stabilisée, quelques minutes après le changement de consigne, l'incertitude est alors donnée par l'écart-type de la température mesurée au cours du temps.

$$s_{\text{contrôle}T} = 0,001 \text{ } ^\circ\text{C} \quad (\text{A.39})$$

et l'écart à la moyenne est quant à lui négligeable vu le grand nombre de mesures, de l'ordre de 7000 par heure.

A.4.1.4 Incertitude globale

L'incertitude globale est déduite de chacune des incertitudes (supposées d'origine statistique) comme l'écart-type d'une somme de variables aléatoires supposées indépendantes :

$$s_{tot} = \sqrt{\sum_i s_i^2} \quad (\text{A.40})$$

Température absolue L'incertitude globale sur une mesure de température est donc donnée par A.35 et A.38.

$$s_T = 0,12 \text{ } ^\circ\text{C} \quad (\text{A.41})$$

Les incertitudes de la mesure de température et du contrôle de la température sont, en effet, négligeables devant celle de la sonde de température.

Différence de température Dans le cas d'une mesure de différence de température de 10 °C faite avec une même sonde, par exemple si l'on fait passer le haut de la cellule de 20 à 30 °C, l'incertitude est donnée par A.37 et A.38.

$$s_{\Delta T} = 0,03 \text{ } ^\circ\text{C} \quad (\text{A.42})$$

A.4.2 Incertitude sur une mesure de tension

A.4.2.1 Type B : électromètres

La précision des électromètres utilisés est de $\pm 40 \text{ } \mu\text{V}$ et l'incertitude est donc de :

$$s_{\text{électromètre}} = 23 \text{ } \mu\text{V} \quad (\text{A.43})$$

A.4.2.2 Type A : mesure de tension

L'incertitude liée à la mesure de tension au cours du temps peut être estimée à partir d'une mesure expérimentale comme celle présentée sur la figure 4.7. A l'état stationnaire, l'écart type de la mesure est de :

$$s_{\text{tension}} = 5 \text{ } \mu\text{V} \quad (\text{A.44})$$

et l'écart à la moyenne est négligeable du fait du moyennage pour chaque mesure sur un grand nombre de points.

A.4.2.3 Incertitude globale de la différence de tension

L'incertitude sur la différence de tension $\Delta V = V_{\nabla T} - V_{\text{isotherme}}$ peut être calculée à partir de l'équation A.40 :

$$s_{\Delta V} = \sqrt{2 \cdot s_{\text{électromètre}}^2} = 33 \text{ } \mu\text{V} \quad (\text{A.45})$$

A.5 Charge effective dynamique d'un colloïde

Il est possible de calculer la charge effective dynamique ξ^0 de particules colloïdales ioniquement stabilisées à partir de mesures de conductivités. En effet, à faible concentration ($\phi \leq 1 \%$) la conductivité de la solution est linéaire par rapport à la fraction volumique de nanoparticules et la pente de cette droite à l'origine est notée a_σ , de telle sorte que :

$$\sigma_{\text{NP-tot}}(\phi) = a_\sigma \cdot \phi \quad (\text{A.46})$$

avec $\sigma_{\text{NP-tot}}$ l'accroissement de conductivité lié à l'ajout des particules colloïdales. Cet ajout est la somme de deux termes : la conductivité portée par les particules colloïdales elles-mêmes et la conductivité portée par les contre-ions de ces dernières, nécessaire pour assurer la neutralité électrique. Ces deux composantes s'expriment selon la loi de Nernst-Einstein :

$$\sigma_{\text{NP-tot}}(\phi) = \frac{\overbrace{D_{\text{NP}} \cdot e^2 \cdot (\xi^0)^2 \cdot \phi}^{\text{NP}}}{\nu_{\text{NP}} \cdot k_B \cdot T} + \frac{\overbrace{D_{ci} \cdot e^2 \cdot z_{ci}^2 \cdot |\xi^0| \cdot \phi}^{\text{Contre-ions}}}{\nu_{\text{NP}} \cdot k_B \cdot T} \quad (\text{A.47})$$

avec D_{NP} et D_{ci} les coefficients de diffusion des nanoparticules et des contre ions, z_{ci} la charge des contre-ions et ν_{NP} le volume d'une nanoparticule. En utilisant l'équation A.46, on obtient :

$$\frac{D_{\text{NP}} \cdot e^2 \cdot (\xi^0)^2}{\nu_{\text{NP}} \cdot k_B \cdot T} + \frac{D_{ci} \cdot e^2 \cdot z_{ci}^2 \cdot |\xi^0|}{\nu_{\text{NP}} \cdot k_B \cdot T} = a_\sigma \quad (\text{A.48})$$

En supposant que, pour ces concentrations en nanoparticules, D_{NP} est constant et indépendante de ϕ , ils nous faut donc résoudre cette équation polynomiale du second degré. Le discriminant s'écrit :

$$\Delta = \left(\frac{D_{ci} \cdot e^2 \cdot z_{ci}^2}{\nu_{\text{NP}} \cdot k_B \cdot T} \right)^2 + 4 \cdot a_\sigma \cdot \frac{D_{\text{NP}} \cdot e^2}{\nu_{\text{NP}} \cdot k_B \cdot T} \geq 0 \quad (\text{A.49})$$

et les deux solutions réelles sont donc :

$$|\xi_+^o| = \frac{-D_{ci} \cdot e^2 \cdot z_{ci}^2 + \nu_{\text{NP}} \cdot k_B \cdot T \cdot \sqrt{\Delta}}{2 \cdot D_{\text{NP}} \cdot e^2} \quad (\text{A.50})$$

$$|\xi_-^o| = \frac{-D_{ci} \cdot e^2 \cdot z_{ci}^2 - \nu_{\text{NP}} \cdot k_B \cdot T \cdot \sqrt{\Delta}}{2 \cdot D_{\text{NP}} \cdot e^2} \quad (\text{A.51})$$

$|\xi_-^o|$ est négative et n'a pas de sens physique. La valeur absolue de la charge effective des nanoparticules obtenue par conductivité est donc $|\xi_+^o|$.

Annexe B

Liste des acronymes

AFM Microscope à force atomique (AFM).

ATG Analyse thermogravimétrique.

BMIMBF4 1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate.

BMIMPF6 1-Butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate.

BMIMTFSI 1-Butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide.

Cit³⁻ Anion citrate.

DLS Diffusion dynamique de lumière.

DMSO Diméthylsulfoxyde.

ECS_{aq} Électrode au calomel saturée aqueuse.

EMIMBF4 1-Ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate.

EMIMFAP 1-ethyl-3-methylimidazolium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate.

EMIMTFSI 1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide.

EQCM Microbalance électrochimique à quartz (electrochemical quartz crystal microbalance).

Fc Ferrocène.

FDR Fonction de distribution radiale.

FF Ferrofluide.

FF-Li Ferrofluide aqueux citraté ayant pour contre-ion le lithium.

FF-TBuA Ferrofluide aqueux citraté ayant pour contre-ion le tétrabutylammonium.

GCS Modèle de Gouy-Chapman-Stern.

GENCI Grand équipement national de calcul intensif.

GES Gaz à effet de serre.

HMIMFAP 1-hexyl-3-methylimidazolium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate.

IHP Plan de Helmholtz interne ou « inner Helmholtz plan ».

IPN Institut de physique nucléaire d'Orsay.

- LI** Liquides ioniques, sels fondus à température ambiante.
- Li⁺** Cation lithium.
- LISE** Laboratoire interfaces et systèmes électrochimiques.
- LLB** Laboratoire Léon Brillouin.
- MC** Simulation de Monte-Carlo.
- MD** Dynamique moléculaire (molecular dynamic).
- MPI** Message Passing Interface.
- Na⁺** Cation sodium.
- NEA** Nitrate d'éthylammonium.
- NP** Nanoparticule.
- OHP** Plan de Helmholtz externe ou « outer Helmholtz plan ».
- OPENMP** Open Multi-Processing.
- ORC** Cycle de Rankine organique ou, en anglais, organic Rankine cycle.
- PAAMA** Polyacide acrylique-co-maléique.
- PEG** Polyéthylène glycol.
- PHENIX** Laboratoire de physicochimie des électrolytes et nanosystèmes interfaciaux.
- pKa** Constante logarithmique d'acidité. Pour la réaction $AH \rightleftharpoons A^- + H^+$, $pKa = \frac{[A^-][H^+]}{[AH]}$.
- PMIMI** 1-méthyl-3-propylimidazolium iodide.
- PMPyr** 1-méthyl-1-propylpyrrolidinium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide.
- ppm** Parties par million.
- PSS** Poly(styrène sulfonate).
- PTFE** Polytétrafluoroéthylène.
- PZC** Voir potentiel de charge nulle.
- QCM** Microbalance à quartz (quartz crystal microbalance).
- RMN** Résonance magnétique nucléaire.
- SAXS** Diffusion de rayons-X aux petits angles (small angle x-ray scattering).
- STM** Microscope à effet tunnel (scanning tunneling microscope).
- TBuA⁺** Cation tétrabutylammonium.
- TCS** Supercondensateur à charge thermique (thermally chargeable supercapacitor).
- TEM** Microscope électronique à transmission (transmission electron microscope).
- TGCC** Très grand calculateur du CEA.
- TMA⁺** Cation tétraméthylammonium.
- VC** Voltampérométrie cyclique.

Annexe C

Liste des symboles

%m Pourcentage massique.

%vol Pourcentage volumique.

M Aimantation.

C_d Capacité différentielle.

\overline{Q} Chaleur transportée.

H Champ magnétique.

ξ Charge électrique effective dynamique.

z_{eff} Charge électrique effective statique.

e Charge élémentaire.

D Coefficient de diffusion.

t_i Coefficient de Hittorf.

S_T Coefficient Ludwig-Soret.

Se Coefficient Seebeck.

Se^{Eq} Coefficient Seebeck à l'équilibre de Soret.

Seⁱⁿⁱ Coefficient Seebeck initial.

Sest Coefficient Seebeck stationnaire.

χ_{CS} Compressibilité osmotique isotherme de Carnahan-Starling.

κ Conductivité thermique d'un matériau.

k_B Constante de Boltzmann.

μ_0 Constante magnétique.

I_{CC} Courant de court-circuit.

n Densité de particules (m^{-3}).

E Champ électrique.

U Énergie du système.

F Énergie libre.

Δs_{rc} Entropie de réaction d'un couple rédox.

\overline{S} Entropie transportée.

- J Flux (de particules, de chaleur, d'énergie, ...).
- I Force ionique.
- ϕ Fraction volumique.
- λ_D Longueur de Debye.
- m Moment magnétique.
- N Nombre de particules.
- ψ_{dd} Paramètre d'interaction dipolaire.
- ϵ_0 Permittivité du vide.
- ϵ_r Permittivité relative d'un diélectrique.
- ϕ^{dl} Potentiel électrostatique interfacial d'une électrode.
- $\tilde{\mu}$ Potentiel chimique.
- \hat{S} Entropie de transfert d'Eastman.
- T Température.
- U_{CO} Tension de circuit ouvert.
- V Volume du système.
- ν_0 Volume d'une nanoparticule.
- ZT** Facteur de mérite.

Résumé

Les liquides complexes sont des matériaux très prometteurs pour réaliser la conversion bon marché et à grande échelle d'énergie thermique en énergie électrique, dans un contexte de réchauffement climatique et de maîtrise de la consommation d'énergie.

Nous montrons qu'en présence d'un couple redox, les cellules thermogalvaniques à base de liquides ioniques (NEA et EMIMTFSI) présentent des propriétés remarquables tels des coefficients Seebeck de plus de 5 mV/K ($\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ dans l'EMIMTFSI). De même, ces travaux présentent l'utilisation de ferrofluides, solutions colloïdales (aqueuses ou à base de solvants organiques) de nanoparticules magnétiques (maghémite), pour accroître le coefficient Seebeck et le courant extractible de générateurs thermoélectriques liquides. Les phénomènes réversibles d'adsorption des nanoparticules sur la surface des électrodes jouent également un rôle important sur les propriétés thermoélectriques de ces solutions, et sont modifiés par l'application de champs magnétiques homogènes parallèles ou perpendiculaires au gradient de température.

En l'absence d'un couple redox, les liquides ioniques peuvent être utilisés pour fabriquer des supercondensateurs à charge thermique. Ces derniers exploitent les modifications avec la température des double couches électriques aux interfaces liquide/électrode. Nous avons étudié ici ces modifications de double couches dans l'EMIMBF4 par simulations numériques de Monte-Carlo. Les résultats démontrent une amélioration conséquente des propriétés thermoélectriques lors de la dilution du liquide ionique dans un solvant organique, l'acétonitrile, en accord qualitatif avec les résultats expérimentaux.

Mots Clés

Thermoélectricité, cellule thermogalvanique, supercondensateur à charge thermique, liquide ionique, ferrofluide, méthode de Monte-Carlo, liquide thermoélectrique, entropie de transfert d'Eastman, colloïde

Abstract

Complex liquids are promising material for low cost and wide scale conversion of thermal energy to electric energy, within a context of global warming and control of the energy consumption.

In this work we showed that with a redox couple, ionic liquid (EAN and EMIMTFSI) based thermogalvanic cells present remarkable thermoelectric properties such as the Seebeck coefficient over 5 mV/K ($\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ in EMIMTFSI). Moreover, we demonstrated for the first time that ferrofluids, colloidal solutions (aqueous or organic solvent based) of magnetic nanoparticles (maghemite), can be used to increase both the Seebeck coefficient and the electric current in liquid thermoelectric generators through unknown physical processes. The importance of reversible adsorption phenomena of the nanoparticles on the electrodes' surface for the thermoelectric properties of these solutions was revealed. That can be further modified by a homogeneous magnetic field applied perpendicular or parallel to the temperature gradient.

Without a redox couple, ionic liquids can be used to build thermally chargeable supercapacitors. They take advantage of temperature dependent electrical double-layer formation at liquid/electrode interfaces. Here, we studied these double-layer modifications in EMIMBF4/platinum through Monte-Carlo simulations. The results show substantial modifications in the thermoelectric properties when the ionic liquid is diluted in an organic solvent, acetonitrile. These results are qualitatively consistent with experimental measurements.

Keywords

Thermoelectricity, thermogalvanic cell, thermally chargeable supercapacitor, ionic liquid, ferrofluid, Monte-Carlo method, thermoelectric liquid, Eastman entropy of transfert, colloid

