



HAL
open science

Matériaux super-isolants thermiques à propriétés thermoélectriques intégrées

Jérémy Guazzagaloppa

► **To cite this version:**

Jérémy Guazzagaloppa. Matériaux super-isolants thermiques à propriétés thermoélectriques intégrées. Autre. Université Montpellier, 2019. Français. NNT : 2019MONTTS086 . tel-02498427

HAL Id: tel-02498427

<https://theses.hal.science/tel-02498427v1>

Submitted on 4 Mar 2020

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 POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

En Chimie et Physicochimie des Matériaux

École doctorale Sciences Chimiques Balard

Unité de recherche Institut Charles Gerhardt, UMR 5253

Matériaux super-isolants thermiques à propriétés thermoélectriques intégrées

Présentée par **Jérémy GUAZZAGALOPPA**

Le 02 décembre 2019

Sous la direction de :

Pr. Philippe Jund

Devant le jury composé de

M. Fabrice CHOPARD, Docteur, CRI HUTCHINSON Châlette-Sur-Loing

Mme. Marie-Liesse DOUBLET, Directeur de Recherche CNRS, Université de Montpellier

M. Philippe-Franck GIRARD, Docteur, TOTAL Paris

M. Christophe GOUPIL, Professeur des Universités, LIED Université de Paris Diderot

M. Cédric HUILLET, Ingénieur, CRI HUTCHINSON Châlette-Sur-Loing

M. Philippe JUND, Professeur des Universités, Université de Montpellier

M. Anatoli SERGHEI, Chargé de Recherche CNRS, L'IMP INSA Lyon

Examineur

Examinatrice

Examineur

Rapporteur

Invité

Directeur de thèse

Rapporteur



UNIVERSITÉ
DE MONTPELLIER

Remerciements

Je voudrais tout d'abord commencer par remercier la personne à l'origine de ces travaux et qui est également mon directeur de thèse Monsieur Philippe Jund, Professeur à l'Université de Montpellier. Philippe m'a accordé sa confiance et a su m'encadrer tout au long de cette thèse et c'est à ses côtés que j'ai compris ce que rigueur et précision voulaient dire.

Je tiens ensuite à remercier Monsieur Cédric Huillet, mon encadrant industriel chez Hutchinson pour sa disponibilité permanente et pour les nombreux encouragements qu'il m'a prodigués durant ces trois années.

Je remercie aussi Monsieur Fabrice Chopard qui a su m'intégrer au sein du laboratoire de recherche « Management thermique » qu'il dirige et qui m'a donné les moyens de réussir.

J'en profite pour saluer l'excellente collaboration entre Philippe Jund et Hutchinson, ce qui m'a permis de bénéficier de compétences complémentaires essentielles pour ce projet.

J'adresse ensuite mes remerciements à l'ensemble des membres du jury, à commencer par mes deux rapporteurs, Monsieur Christophe Goupil et Monsieur Anatoli Serghei pour avoir accepté de participer à l'évaluation de cette thèse. Merci à Madame Marie-Liesse Doublet ainsi qu'à Monsieur Philippe-Franck Girard de m'avoir également honoré de leur présence en tant que membres du jury.

Je tiens également à remercier Messieurs Fabrice Boyrie, Fabrice Salles et Patrick Hermet pour leur disponibilité et toute l'aide qu'ils m'ont apportée dans mes démarches scientifiques. Je remercie les membres de l'équipe CTMM et en particulier Alexandre Berche pour leur soutien.

Un merci tout particulier à Hélder Filipe De Campos Garcia, Abdou Bacar, Pierre Garnier, Matthieu Glaisner et Clément Blanchard avec lesquels j'ai lié une réelle amitié et plus généralement à toute l'équipe du laboratoire Management Thermique qui m'a soutenu durant mes travaux et avec laquelle j'ai partagé d'excellents moments.

Mes remerciements s'adressent maintenant à ma famille sans qui je n'en serais pas arrivé là, plus particulièrement à mes grands-parents Claudie et René mais aussi à mes parents et mes beaux-parents pour le soutien indéfectible qu'ils m'ont toujours apporté au cours de ce travail.

Merci enfin à Vanessa, d'être toujours restée à mes côtés et de m'avoir soutenu tout au long de la thèse.

À ma famille

Sommaire

Liste des principaux symboles	7
Introduction générale.....	11
Références bibliographiques de l'introduction générale	14
1. État de l'art	17
1.1 Les matériaux nanostructurés.....	19
1.1.1 Introduction	19
1.1.2 Les aérogels	19
1.1.3 Procédés de synthèse	21
1.1.4 Transport thermique	23
1.2 Les gels de Résorcinol/Formaldéhyde (RF)	26
1.2.1 Les aérogels de Résorcinol/Formaldéhyde	26
1.2.2 Synthèse en catalyse basique.....	27
1.2.3 Synthèse en catalyse acide	28
1.2.4 Variables de synthèse	29
1.3 Les gels de carbone.....	30
1.3.1 Pyrolyse des gels de RF	30
1.3.2 L'intérêt des gels de carbone.....	31
1.4 La thermoélectricité	33
1.4.1 Introduction	33
1.4.2 Les effets thermoélectriques	33
1.4.3 Les semi-conducteurs	35
1.4.4 Le facteur de mérite	36
1.4.5 Transports électrique et thermique.....	37
1.4.6 Les paramètres d'optimisation du ZT	38
1.5 Conversion de l'énergie.....	40
1.5.1 Module thermoélectrique	40
1.5.2 Refroidissement par effet Peltier.....	40
1.5.3 Génération d'énergie par effet Seebeck	41
1.6 Calculs de performances	42

1.6.1	Performances thermoélectriques par effet Peltier	42
1.6.2	Performances thermoélectriques par effet Seebeck	44
1.7	Les matériaux thermoélectriques.....	48
1.7.1	Les différentes classes de matériaux thermoélectriques	48
1.7.2	Les matériaux à basse température (200-500 K)	49
1.7.3	Les matériaux à moyenne température (500-800 K).....	50
1.7.4	Les matériaux à haute température (>800 K)	51
1.7.5	Conclusion	52
1.8	Fabrication du module thermoélectrique	53
1.8.1	Synthèse des matériaux.....	53
1.8.2	Assemblage du module thermoélectrique.....	54
1.8.3	Considérations financières	55
1.9	Applications thermoélectriques	58
1.9.1	Réfrigérateur thermoélectrique.....	58
1.9.2	Générateur thermoélectrique.....	59
1.10	Conclusion de l'étude bibliographique.....	61
1.11	Références bibliographiques du chapitre 1.....	66
2.	La modélisation	73
2.1	Introduction	75
2.2	Calculs <i>Ab initio</i>.....	76
2.2.1	L'équation de Schrödinger	76
2.2.2	L'approximation de Born-Oppenheimer.....	77
2.3	Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	77
2.3.1	Introduction	77
2.3.2	Le modèle de Thomas-Fermi	78
2.3.3	Le théorème d'existence	78
2.3.4	Le principe variationnel.....	79
2.3.5	Les équations de Kohn-Sham	79
2.4	Les fonctionnelles d'échange-corrélation	82
2.4.1	L'approximation de la densité locale (LDA)	82
2.4.2	L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	83
2.4.3	Les fonctionnelles hybrides.....	83
2.5	Conclusion sur la DFT.....	84
2.6	La dynamique moléculaire (DM)	85
2.6.1	Introduction	85
2.6.2	Intégration des équations de Newton	85

2.6.3	Algorithme de Velocity Verlet.....	86
2.6.4	Les conditions aux limites périodiques	87
2.7	Calcul de l'énergie potentielle.....	88
2.7.1	Le champ de force.....	88
2.7.2	Calcul des interactions de répulsion-dispersion.....	89
2.7.3	Calcul des interactions de Coulomb.....	90
2.7.4	La sommation d'Ewald.....	90
2.8	Notions de mécanique statistique	92
2.8.1	Les ensembles statistiques	92
2.8.2	Les différents thermostats et barostats	92
2.9	Simulations de dynamique moléculaire.....	93
2.9.1	Déroulement d'un calcul	93
2.9.2	Algorithmes de minimisation d'énergie	94
2.10	Conclusion sur la dynamique moléculaire.....	96
2.11	Résultats de calculs.....	97
2.11.1	Introduction	97
2.11.2	Représentation de l'unité de base de RF.....	97
2.11.3	Étude du polymère.....	103
2.11.4	Test de simplecticité.....	107
2.11.5	Relaxation <i>NVT</i> de l'aérogel de RF.....	110
2.11.6	Recherche de la densité d'équilibre.....	113
2.11.7	Étude du dopage avec des particules de fer	114
2.11.8	Conclusion.....	119
2.12	Références bibliographiques du chapitre 2	122
3	Partie expérimentale.....	127
3.1	Méthodes expérimentales	128
3.1.1	Mesure de la conductivité thermique	128
3.1.2	Mesure de la conductivité électrique	130
3.1.3	Mesure du coefficient Seebeck	133
3.1.4	Étude de la structure par microscopie électronique à balayage (MEB)	135
3.1.5	Étude de la porosité par porométrie au mercure	137
3.1.6	Étude de la dispersion par méthode à Ultrasons (US)	139
3.1.7	Étude de la perte de masse par analyse thermogravimétrique (ATG)	141
3.1.8	Étude de la composition du matériau par analyse élémentaire CHNS/O (AE)	142
3.1.9	Mesure de la surface spécifique par physisorption.....	145
3.2	Résultats expérimentaux.....	150

3.2.1	Introduction	150
3.2.2	Variables de synthèse	151
3.2.3	Protocole de synthèse	154
3.2.4	Traitement thermique par pyrolyse.....	155
3.2.5	Influence de la pyrolyse sur les propriétés de structure du xérogel de RF	157
3.2.6	Étude des propriétés thermoélectriques du xérogel RF de carbone	161
3.2.7	Insertions de charges dans le xérogel RF.....	163
3.2.8	Dopage du xérogel RF avec des sels métalliques	168
3.2.9	Dopage du xérogel RF avec l'oxyde de graphène réduit.....	172
3.2.10	Dopage du xérogel RF avec différentes fibres conductrices	179
3.2.11	Conclusion.....	182
3.3	Références bibliographiques du chapitre 3	184
4.	Étude des performances et applications	191
4.1	Étude des performances	192
4.1.1	Fabrication du module thermoélectrique.....	192
4.1.2	Réalisation du banc d'essai.....	196
4.1.3	Calculs de la puissance produite par effet Seebeck	197
4.1.4	Étude de l'influence de l'épaisseur et de la surface du matériau	201
4.2	Exemple d'application	204
4.2.1	Introduction	204
4.2.2	Système de détection de défaillance.....	204
4.3	Autres applications et perspectives.....	216
4.4	Références bibliographiques du chapitre 4	222
	Conclusion générale.....	225
	Références bibliographiques de la conclusion générale	229

Liste des principaux symboles

$Z\bar{T}$	Facteur de mérite
α	Coefficient Seebeck
σ	Conductivité électrique
λ	Conductivité thermique
\bar{T}	Température moyenne
λ_s	Contribution du réseau solide à la conductivité thermique globale
v	Vitesse du son dans l'aérogel
ρ_a	Masse volumique apparente de l'aérogel
v_s	Vitesse du son dans le matériau massif
ρ_s	Masse volumique du squelette de l'aérogel
λ_r	Contribution radiative à la conductivité thermique globale
$\beta^R(T)$	Coefficient d'extinction moyen de Rosseland
λ_g	Contribution gazeuse à la conductivité thermique globale
λ_{g0}	Conductivité du gaz dans un état non confiné
P	Porosité de l'aérogel
Kn	Nombre de Knudsen
ΔV	Différence de potentiel
π	Coefficient Peltier
τ	Coefficient Thomson
n	Concentration en porteurs de charge
e	Charge de l'électron
μ	Mobilité des porteurs de charge
COP	Coefficient de performance
Q_f	Puissance frigorifique perdue côté froid
P_e	Puissance électrique
Q_c	Puissance thermique délivrée par la source chaude
I	Courant débité par le module thermoélectrique
η	Rendement thermoélectrique
\hat{H}	Opérateur Hamiltonien
Ψ	Fonction d'onde
\hat{T}_e	Energie cinétique des électrons
\hat{T}_N	Energie cinétique des noyaux
∇^2	Opérateur Laplacien
\hat{V}_{e-e}	Opérateur d'énergie potentielle correspondant à la répulsion électron-électron
\hat{V}_{N-N}	Opérateur d'énergie potentielle correspondant à la répulsion noyaux-noyaux
\hat{V}_{N-e}	Opérateur d'énergie potentielle correspondant à l'attraction électrons-noyaux
\hat{H}_e	Hamiltonien électronique
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité
$\rho(\vec{r})$	Densité électronique
$V_{ext}(\vec{r})$	Potential externe
$F_{HK}[\rho]$	Fonctionnelle de Hohenberg et Kohn
$\varphi_i(\vec{r}_i) \cdot \sigma$	Spin-orbitale
LDA	Local Density Approximation

<i>GGA</i>	Generalized Gradient Approximation
E_{XC}	Energie d'échange-corrélation
<i>DM</i>	Dynamique moléculaire
\vec{r}_i	Position de l'atome <i>i</i>
\vec{P}_i	Quantité de mouvement de l'atome <i>i</i>
\vec{F}_i	Force totale exercée sur l'atome <i>i</i>
U_{ij}^{LJ}	Potentiel de Lennard-Jones entre les particules <i>i</i> et <i>j</i>
q_i	Charge ponctuelle de la particule <i>i</i>
<i>NVE</i>	Ensemble micro-canonique
<i>NVT</i>	Ensemble canonique
<i>NPT</i>	Ensemble isobare-isotherme
k_B	Constante de Boltzmann ($1.38064852 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$)
$g(r)$	Fonction de distribution de paires
$H_{i,j}^{k,l}$	Matrice hessienne
$D_{i,j}^{k,l}$	Matrice dynamique
ω	Fréquences propres
<i>RDF(r)</i>	Fonction de distribution radiale

<i>R</i>	Résorcinol
<i>F</i>	Formaldéhyde
<i>C</i>	Catalyseur
<i>P</i>	Polymère
<i>IR</i>	Infra-Rouge
<i>fem</i>	Force électromotrice
<i>SIE</i>	Spectroscopie d'impédance électrochimique
$Z(\omega)$	Impédance complexe
<i>MEB</i>	Microscopie électronique à balayage
<i>US</i>	Ultrasons
<i>ATG</i>	Analyse thermogravimétrique
<i>BET</i>	Théorie de Brunauer, Emmett et Teller
S_{BET}	Surface spécifique
<i>AcCu</i>	Acétate de cuivre
<i>AcFe</i>	Acétate de fer
<i>rGO</i>	Oxyde de graphène réduit
<i>PANOX</i>	Fibre de polyacrylonitrile oxydée

<i>PIV</i>	Panneau d'isolation sous vide
<i>PIVT</i>	Panneau d'isolation sous vide thermoélectrique
<i>PPM</i>	Point de puissance maximum
<i>MPPT</i>	Maximum Power Point Tracking
<i>TEG</i>	Générateur thermoélectrique
R_{int}	Résistance interne
R_c	Résistance de charge
V_s	Tension de sortie
E_0	Tension à vide
<i>RFID</i>	Radio frequency identification
<i>CAO</i>	Conception assistée par ordinateur



Introduction générale

L'énergie est indispensable à la plupart des activités humaines et peut être utilisée sous différentes formes (thermique, mécanique, électrique etc.). On distingue plusieurs sources d'énergie, telles que les énergies fossiles, les énergies renouvelables et l'énergie nucléaire. Face à la demande croissante d'énergie, l'objectif est aujourd'hui de réduire les besoins énergétiques des processus actuels et d'utiliser des sources d'énergie durables et renouvelables.

La production d'énergie électrique par conversion de chaleur perdue, reposant sur les principes de la thermoélectricité, est un des moyens prometteurs dans la recherche de nouvelles sources d'énergies durables. En effet, la chaleur perdue représente entre 60 % et 80 % de l'énergie consommée pour la plupart des processus que l'on retrouve par exemple dans l'industrie automobile ou bien dans les industries lourdes (raffineries, centrales au charbon et au gaz etc.) [1, 2]. Cette part immense de chaleur perdue représente un grand réservoir d'énergie disponible mais jusqu'alors peu exploitée. Cela explique alors le développement récent de dispositifs thermoélectriques en vue de convertir une partie de la chaleur perdue en énergie électrique. En effet, les modules thermoélectriques sont capables de générer un courant électrique à partir d'une différence de température grâce à l'effet Seebeck. La quantité d'énergie produite par les modules thermoélectriques dépend directement de la performance thermoélectrique du matériau qui les compose. Celle-ci peut être quantifiée par le facteur de mérite adimensionnel $Z\bar{T} = \alpha^2 \sigma \bar{T} / \lambda$ où α est le coefficient Seebeck, σ la conductivité électrique, \bar{T} la température moyenne de fonctionnement et λ la conductivité thermique. Afin d'obtenir des rendements de conversion thermoélectrique les plus élevés possible, il faut avoir un facteur de mérite le plus grand possible.

Connue depuis le début du XIX^{ème} siècle, la thermoélectricité se développe réellement à partir de la seconde moitié du XX^{ème} siècle. Cependant, malgré de récents progrès dans le domaine, la plupart des matériaux inorganiques généralement utilisés en thermoélectricité, comme Bi₂Te₃ [3-6], SnSe [7-9], SiGe [10-12], ZnSb [13], les composés de type TAGS (Tellure-Antimoine-Germanium-Argent) [14, 15] ...*etc.*... possèdent des contraintes spécifiques (toxicité, coût, abondance) rendant leur production de masse compliquée et présentant donc un intérêt limité pour les applications commerciales. En revanche, de récentes avancées ont laissé apparaître une nouvelle classe de matériaux thermoélectriques, les matériaux organiques et hybrides (organiques/inorganiques) de types polymère et gel (aérogels / xérogels). Ces matériaux nanostructurés, en plus d'être respectueux de l'environnement et abondants, présentent une conductivité thermique très faible, une faible densité ainsi que des mécanismes de transport de chaleur et d'électricité spécifiques. Leur procédé de fabrication est moins coûteux que les méthodes de synthèse des matériaux usuels et ouvre la porte à des architectures de modules thermoélectriques inatteignables jusqu'alors, avec des formes (surfaces / épaisseurs) modulables et présentant parfois des propriétés de flexibilité [16]. Ainsi, grâce à cette nouvelle famille de matériaux, il est possible d'envisager de nouvelles perspectives d'améliorations permettant l'accès vers de nouvelles applications, notamment dans la thermoélectricité pour le développement de capteurs autoalimentés dans des espaces confinés dans l'automobile ou bien l'aéronautique ou encore des dispositifs flexibles de production d'énergie pour la microélectronique ou le photovoltaïque. De plus, grâce à leur grande surface spécifique, ces matériaux peuvent également

être utilisés en catalyse ou bien dans l'électrochimie pour le stockage de l'énergie en tant qu'électrodes [17]. En revanche, en raison de leur très faible conductivité électrique, ces matériaux présentent un facteur de mérite très faible. Aujourd'hui les matériaux organiques conducteurs électriques tels que le polymère poly(3,4-éthylènedioxythiophène) : poly(styrènesulfonate) (PEDOT : PSS) [18-20], le Polypyrrole [21, 22], le Polyacétylène [23, 24], ou bien les gels à base de carbone (graphène, nanotubes de carbone *etc.*) [25-29] couvrent une grande partie des matériaux organiques thermoélectriques mais ne permettent pas encore d'atteindre les performances enregistrées avec les matériaux inorganiques usuels, limitant ainsi leur utilisation en thermoélectricité [30-32]. La stratégie de recherche repose alors majoritairement sur des méthodes de dopage visant à augmenter la concentration en porteurs de charge dans le but d'améliorer la conductivité électrique de ces matériaux organiques thermoélectriques. Le dopage permet alors d'atteindre des niveaux d'énergie supplémentaires permettant de créer des chemins de conduction le long des chaînes polymériques et favorisant ainsi des mécanismes de conduction [33].

A l'instar des recherches visant à développer de nouveaux matériaux organiques thermoélectriques, ce travail en collaboration avec la société Hutchinson (filiale du groupe TOTAL), propose une approche scientifique qui est à l'opposé des démarches classiques longtemps utilisées dans les études thermoélectriques. Nos travaux visent à améliorer les propriétés électroniques d'un matériau isolant thermique de type xérogel à base de résorcinol/formaldéhyde (RF) en vue d'une fonctionnalisation thermoélectrique. Un tel matériau serait un candidat de choix pour des applications d'isolation thermique combinées à la production d'énergie électrique par effet Seebeck. Notre stratégie de recherche se décompose via une partie théorique puis une partie expérimentale.

L'approche théorique qui repose sur des calculs de mécanique quantique (DFT) et de dynamique moléculaire classique (DM) a consisté dans un premier temps à représenter numériquement la structure amorphe du matériau xérogel RF. Dans un second temps, nous avons étudié l'insertion de charges conductrices dans la structure du xérogel, en vue d'améliorer ses propriétés électroniques. Dans ce manuscrit, les représentations numériques du matériau pur ainsi que du matériau dopé avec des particules de fer ont été abordées, ce qui servira de point de départ pour l'étude de l'influence du dopage sur les propriétés thermoélectriques, via un formalisme de type Boltzmann.

L'approche expérimentale a consisté à élaborer un protocole de synthèse du matériau dopé avec différents types de charges, en identifiant les paramètres opératoires optimaux. Diverses méthodes d'analyses ont permis la caractérisation structurale de ces différents matériaux afin d'étudier notamment la qualité de la dispersion des charges conductrices. La mesure des propriétés thermoélectriques a permis de statuer sur un type de charges spécifique pour lequel le matériau final présente le plus d'intérêt. La dernière étape a alors consisté à réaliser l'assemblage d'un module thermoélectrique composé du matériau choisi dans le but de déterminer via un banc d'essais sa performance thermoélectrique (puissance produite et tension de sortie). Quelques exemples d'applications potentielles seront finalement illustrés, avec notamment une preuve de concept dans le cadre d'un système de détection de défaillance associé à la perte du vide d'un panneau d'isolation sous vide contenant notre module thermoélectrique, pour une protection thermique d'une batterie d'un véhicule hybride.

Cette thèse est organisée comme suit :

- Le chapitre I est une étude bibliographique qui propose, dans une première partie, une vision générale sur les matériaux nanostructurés de type aérogels et xérogels, précisant leur procédé de synthèse, leur spécificité structurale ainsi que l'intérêt qu'ils représentent pour la thermoélectricité. La seconde partie de l'étude bibliographique vise à introduire l'histoire et les différents aspects de la thermoélectricité. Nous aborderons entre autres les principaux matériaux utilisés, leurs critères de sélection, les méthodes de mise en œuvre pour la fabrication de modules thermoélectriques, les méthodes de calcul de leurs performances ainsi que leur intérêt pour des applications commerciales.

- Le chapitre II présente tout d'abord les fondements théoriques des méthodes de calcul utilisées telles que la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la dynamique moléculaire (DM). Puis les résultats de calculs relatifs aux différentes méthodes décrites en première partie sont exposés. Ils concernent la représentation numérique du matériau pur puis celle du matériau dopé au fer dans le but d'améliorer ses propriétés électroniques.

- Le chapitre III relatif à la partie expérimentale, illustre dans un premier temps les différents moyens de caractérisation utilisés durant la thèse. Dans un second temps, les résultats expérimentaux sont présentés. Ils concernent l'élaboration d'un protocole de synthèse optimal issu de l'étude de l'influence des différents paramètres opératoires sur les propriétés du matériau à travers une campagne d'essais. L'étude de l'influence d'un traitement thermique ainsi que celle du dopage du matériau avec différentes charges conductrices sur ses propriétés thermoélectriques est ensuite présentée. Cela a permis notamment d'identifier le dopant idéal en vue d'une fonctionnalisation thermoélectrique.

- Le chapitre IV consiste à étudier les performances d'un module thermoélectrique composé du matériau choisi à la fin de la phase expérimentale. L'assemblage du module ainsi que la réalisation d'un banc d'essais sont d'abord présentés avant d'expliquer les méthodes de calculs de la puissance produite. Un exemple d'application pour un système de détection de défaillance est ensuite illustré dans le cadre d'une isolation thermique d'une batterie d'un véhicule hybride. Une preuve de concept est par la suite réalisée proposant un système de communication sans fil. Enfin, d'autres applications potentielles ainsi que des perspectives d'améliorations sont abordées en fin de chapitre avec notamment quelques premiers essais théoriques et expérimentaux.

- À titre de conclusion, quelques remarques ainsi que les perspectives d'évolution du marché relatif à la thermoélectricité sont données à la fin de la thèse.

Références bibliographiques de l'introduction générale

- [1] B.W. nextBIGfuture, Promising thermoelectric project goal 20% improvement in fuel efficiency for cars [boost diesel car to 57% efficiency], <https://www.nextbigfuture.com/2008/10/promising-thermoelectric-project-goal.html>, (2008).
- [2] Ademe, Excess heat, <https://www.ademe.fr/sites/default/files/assets/documents/excess-heat-010559.pdf>, (2017).
- [3] C. Yu, G. Zhang, Y.-W. Zhang, L.-M. Peng, Strain engineering on the thermal conductivity and heat flux of thermoelectric Bi₂Te₃ nanofilm, *Nano Energy*, 17 (2015) 104-110.
- [4] Z. Sun, S. Liufu, X. Chen, L. Chen, Tellurization: An alternative strategy to construct thermoelectric Bi₂Te₃ films, *The Journal of Physical Chemistry C*, 115 (2011) 16167-16171.
- [5] M. Scheele, N. Oeschler, K. Meier, A. Kornowski, C. Klinke, H. Weller, Synthesis and thermoelectric characterization of Bi₂Te₃ nanoparticles, *Advanced Functional Materials*, 19 (2009) 3476-3483.
- [6] J. Lee, J. Kim, W. Moon, A. Berger, J. Lee, Enhanced seebeck coefficients of thermoelectric Bi₂Te₃ nanowires as a result of an optimized annealing process, *The Journal of Physical Chemistry C*, 116 (2012) 19512-19516.
- [7] L.-D. Zhao, S.-H. Lo, Y. Zhang, H. Sun, G. Tan, C. Uher, C. Wolverton, V.P. Dravid, M.G. Kanatzidis, Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in SnSe crystals, *Nature*, 508 (2014) 373.
- [8] Q. Zhang, E.K. Chere, J. Sun, F. Cao, K. Dahal, S. Chen, G. Chen, Z. Ren, Studies on thermoelectric properties of n-type polycrystalline SnSe_{1-x}S_x by iodine doping, *Advanced Energy Materials*, 5 (2015) 1500360.
- [9] Y. Li, B. He, J.P. Heremans, J.-C. Zhao, High-temperature oxidation behavior of thermoelectric SnSe, *Journal of Alloys and Compounds*, 669 (2016) 224-231.
- [10] Z. Tan, W. Jesser, F. Rosi, Microstructure of thermoelectric SiGe alloys containing fullerite, *Materials Science and Engineering: B*, 33 (1995) 195-203.
- [11] M. Strasser, R. Aigner, M. Franosch, G. Wachutka, Miniaturized thermoelectric generators based on poly-Si and poly-SiGe surface micromachining, *Sensors and Actuators A: Physical*, 97 (2002) 535-542.
- [12] E.K. Lee, L. Yin, Y. Lee, J.W. Lee, S.J. Lee, J. Lee, S.N. Cha, D. Whang, G.S. Hwang, K. Hippalgaonkar, Large thermoelectric figure-of-merits from SiGe nanowires by simultaneously measuring electrical and thermal transport properties, *Nano letters*, 12 (2012) 2918-2923.
- [13] C. Okamura, T. Ueda, K. Hasezaki, Preparation of single-phase ZnSb thermoelectric materials using a mechanical grinding process, *Materials Transactions*, 51 (2010) 860-862.
- [14] T. Schröder, T. Rosenthal, N. Giesbrecht, M. Nentwig, S. Maier, H. Wang, G.J. Snyder, O. Oeckler, Nanostructures in Te/Sb/Ge/Ag (TAGS) thermoelectric materials induced by phase transitions associated with vacancy ordering, *Inorganic chemistry*, 53 (2014) 7722-7729.
- [15] B. Kusz, T. Miruszewski, B. Bochentyn, M. Łapiński, J. Karczewski, Structure and thermoelectric properties of Te-Ag-Ge-Sb (TAGS) materials obtained by reduction of melted oxide substrates, *Journal of electronic materials*, 45 (2016) 1085-1093.
- [16] B. Russ, A. Glauddell, J.J. Urban, M.L. Chabynec, R.A. Segalman, Organic thermoelectric materials for energy harvesting and temperature control, *Nature Reviews Materials*, 1 (2016) 16050.
- [17] D. Mireille, Polymères organiques conducteurs, influence de la chimie, de la formulation et de la structuration, *Techniques de l'ingénieur Propriétés électriques et électrochimiques, base documentaire : TIB336DUO* (2013).
- [18] A. Weathers, Z.U. Khan, R. Brooke, D. Evans, M.T. Pettes, J.W. Andreasen, X. Crispin, L. Shi, Significant electronic thermal transport in the conducting polymer poly (3, 4-ethylenedioxythiophene), *Advanced Materials*, 27 (2015) 2101-2106.
- [19] I. Petsagkourakis, E. Pavlopoulou, G. Portale, B.A. Kuropatwa, S. Dilhaire, G. Fleury, G. Hadziioannou, Structurally-driven enhancement of thermoelectric properties within poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) thin films, *Scientific reports*, 6 (2016) 30501.
- [20] L. Stepien, A. Roch, R. Tkachov, T. Gedrange, Progress in polymer thermoelectrics, *Thermoelectrics for Power Generation-A Look at Trends in the Technology*, 6 (2016) 111-133.
- [21] J. Wu, Y. Sun, W.-B. Pei, L. Huang, W. Xu, Q. Zhang, Polypyrrole nanotube film for flexible thermoelectric application, *Synthetic Metals*, 196 (2014) 173-177.
- [22] C. Li, H. Ma, Z. Tian, Thermoelectric properties of crystalline and amorphous polypyrrole: A computational study, *Applied thermal engineering*, 111 (2017) 1441-1447.
- [23] H. Wang, M. Wang, C. Qian, X. Hong, D. Zhang, Y. Liu, X. Yang, Spin thermoelectric effects in organic single-molecule devices, *Physics Letters A*, 381 (2017) 1738-1744.
- [24] R. Kroon, D.A. Mengistie, D. Kiefer, J. Hynynen, J.D. Ryan, L. Yu, C. Müller, Thermoelectric plastics: from design to synthesis, processing and structure–property relationships, *Chemical Society Reviews*, 45 (2016) 6147-6164.
- [25] L. Zhao, J. Zhao, X. Sun, Q. Li, J. Wu, A. Zhang, Enhanced thermoelectric properties of hybridized conducting aerogels based on carbon nanotubes and pyrolyzed resorcinol–formaldehyde resin, *Synthetic Metals*, 205 (2015).
- [26] L. Zhao, X. Sun, Z. Lei, J. Zhao, J. Wu, Q. Li, A. Zhang, Thermoelectric behavior of aerogels based on graphene and multi-walled carbon nanotube nanocomposites, *Composites Part B: Engineering*, 83 (2015) 317-322.

- [27] X. Lu, O. Nilsson, J. Fricke, R.W. Pekala, Thermal and electrical conductivity of monolithic carbon aerogels, *Journal of Applied Physics*, 73 (1993) 581-584.
- [28] D. Dong, H. Guo, G. Li, L. Yan, X. Zhang, W. Song, Assembling hollow carbon sphere-graphene polyolithic aerogels for thermoelectric cells, *Nano Energy*, 39 (2017) 470-477.
- [29] Z. Lei, Y. Yan, J. Feng, J. Wu, G. Huang, X. Li, W. Xing, L. Zhao, Enhanced power factor within graphene hybridized carbon aerogels, *RSC Advances*, 5 (2015) 25650-25656.
- [30] I. Lévesque, X. Gao, D.D. Klug, S.T. John, C.I. Ratcliffe, M. Leclerc, Highly soluble poly (2, 7-carbazolenevinylene) for thermoelectrical applications: From theory to experiment, *Reactive and Functional Polymers*, 65 (2005) 23-36.
- [31] I. Lévesque, P.-O. Bertrand, N. Blouin, M. Leclerc, S. Zecchin, G. Zotti, C.I. Ratcliffe, D.D. Klug, X. Gao, F. Gao, Synthesis and thermoelectric properties of polycarbazole, polyindolocarbazole, and polydiindolocarbazole derivatives, *Chemistry of materials*, 19 (2007) 2128-2138.
- [32] Y. Du, S.Z. Shen, K. Cai, P.S. Casey, Research progress on polymer-inorganic thermoelectric nanocomposite materials, *Progress in Polymer Science*, 37 (2012) 820-841.
- [33] O. Bubnova, Thermoelectric properties of conducting polymers, in, Linköping University Electronic Press, 2013.



État de l'art

Sommaire

1.1 Les matériaux nanostructurés.....	19
1.1.1 Introduction	19
1.1.2 Les aérogels	19
1.1.3 Procédés de synthèse	21
1.1.4 Transport thermique	23
1.2 Les gels de Résorcinol/Formaldéhyde (RF)	26
1.2.1 Les aérogels de Résorcinol/Formaldéhyde	26
1.2.2 Synthèse en catalyse basique	27
1.2.3 Synthèse en catalyse acide	28
1.2.4 Variables de synthèse	29
1.3 Les gels de carbone.....	30
1.3.1 Pyrolyse des gels de RF	30
1.3.2 L'intérêt des gels de carbone.....	31
1.4 La thermoélectricité	33
1.4.1 Introduction	33
1.4.2 Les effets thermoélectriques	33
1.4.3 Les semi-conducteurs	35
1.4.4 Le facteur de mérite	36
1.4.5 Transports électrique et thermique.....	37
1.4.6 Les paramètres d'optimisation du ZT	38
1.5 Conversion de l'énergie.....	40
1.5.1 Module thermoélectrique	40
1.5.2 Refroidissement par effet Peltier.....	40
1.5.3 Génération d'énergie par effet Seebeck	41
1.6 Calculs de performances	42
1.6.1 Performances thermoélectriques par effet Peltier	42

1.6.2	Performances thermoélectriques par effet Seebeck	44
1.7	Les matériaux thermoélectriques.....	48
1.7.1	Les différentes classes de matériaux thermoélectriques	48
1.7.2	Les matériaux à basse température (200-500 K)	49
1.7.3	Les matériaux à moyenne température (500-800 K).....	50
1.7.4	Les matériaux à haute température (>800 K).....	51
1.7.5	Conclusion.....	52
1.8	Fabrication du module thermoélectrique	53
1.8.1	Synthèse des matériaux.....	53
1.8.2	Assemblage du module thermoélectrique.....	54
1.8.3	Considérations financières	55
1.9	Applications thermoélectriques	58
1.9.1	Réfrigérateur thermoélectrique.....	58
1.9.2	Générateur thermoélectrique.....	59
1.10	Conclusion de l'étude bibliographique.....	61
1.11	Références bibliographiques du chapitre 1.....	66

1.1 Les matériaux nanostructurés

1.1.1 Introduction

Depuis le début du XX^{ème} siècle, avec la naissance de nouveaux moyens de caractérisation permettant l'observation de la matière à l'échelle atomique, les nanomatériaux ont fait leur apparition. Ils peuvent être de plusieurs types, à savoir, 2D, nanoparticules, nanotubes, nanofils voire encore sous forme de matériaux 3D nanostructurés. Durant ces dernières décennies, l'élaboration de nouveaux nanomatériaux a suscité un réel intérêt. En effet, étant donné leur faible rapport surface/volume ainsi que leur très faible dimension caractéristique, les nanomatériaux présentent des propriétés remarquables et variées (thermiques, optiques, chimiques, magnétiques etc.).

Le fait de pouvoir maîtriser leur structure permet l'amélioration de ces différentes propriétés. Plusieurs techniques d'élaboration de matériaux nanostructurés sont aujourd'hui utilisées. Elles se distinguent généralement en 3 voies spécifiques. La voie physique (pyrolyse laser, décharge plasma, décomposition catalytique ou encore dépôt physique en phase vapeur), les méthodes mécaniques (mécano-synthèse, opérations de compactage et de frittage) et la voie chimique (réactions en milieu liquide telles que les synthèses sol-gel, dépôt chimique en phase vapeur). La voie sol-gel appartenant à la chimie dite douce, s'établit le plus souvent en présence de précurseurs minéraux ou organiques, à des températures plus basses que via les deux autres voies de synthèses. Ainsi, il est possible de maîtriser la structure et la morphologie des différents clusters et agrégats du matériau nanostructuré et de ce fait, la porosité finale. Nous ne parlerons ici que de la voie de synthèse via procédé sol gel, car c'est cette voie qui est utilisée pour l'élaboration d'isolants thermiques de type aérogels [1].

1.1.2 Les aérogels

Les aérogels sont des solides nanoporeux de très faible densité (0,003 à 0,15 kg.m⁻³), avec une structure tridimensionnelle à pores ouverts, réticulée par liaisons covalentes ou interactions physiques. Leur structure donne lieu à une porosité élevée (> 70 %), à une grande surface spécifique (500-1000 m².g⁻¹) ainsi qu'à une valeur de conductivité thermique souvent inférieure à 25 mW.m⁻¹.K⁻¹ [2].

Au cours des dernières années, les aérogels ont attiré de plus en plus l'attention en raison de leurs propriétés surprenantes et uniques, ouvrant la possibilité à un grand nombre d'applications potentielles allant de dispositifs médicaux à des dispositifs de catalyse, capteurs, stockage d'énergie ou encore d'isolation thermique et acoustique. Conformément à la norme IUPAC, l'aérogel est défini comme un gel composé d'un solide microporeux dans lequel la phase dispersée dans l'ensemble de son volume, est un gaz [3]. Il est généralement formé en éliminant tous les agents porogènes du gel initial sans réduction de volume importante ni dégradation significative du réseau structurant, via un procédé de séchage, dit supercritique, réalisé dans un autoclave. Par une élévation de température et de pression rapide, il est possible de dépasser le point critique de la phase liquide. C'est pour cette raison que ce procédé de séchage est appelé séchage supercritique. De plus, le gel initial peut être composé d'un seul matériau ou bien d'une combinaison de différents matériaux (aérogels hybrides). C'est pourquoi, la chimie des aérogels est très flexible, et donc leurs propriétés qui en découlent peuvent être adaptées en fonction des

groupements fonctionnels pouvant être utilisés durant leur synthèse, selon les propriétés mécaniques et physico-chimiques désirées [4].

Les premières synthèses d'aérogels ont été élaborées dès 1932, par Kistler [5]. Il s'agissait de synthèses par gélification en voie aqueuse suivies de procédés de séchage supercritique. Bien que les groupements fonctionnels utilisés durant leur synthèse puissent être très divers, les aérogels adoptent tous des caractéristiques similaires, telles que leur taille de pores et de particules solides inférieures à 100 nm et une porosité supérieure à 90%. Dans un aérogel, des particules nanométriques, amorphes, reliées entre elles par liaisons chimiques covalentes vont engendrer la texture tridimensionnelle de la phase solide (Figure 1) :

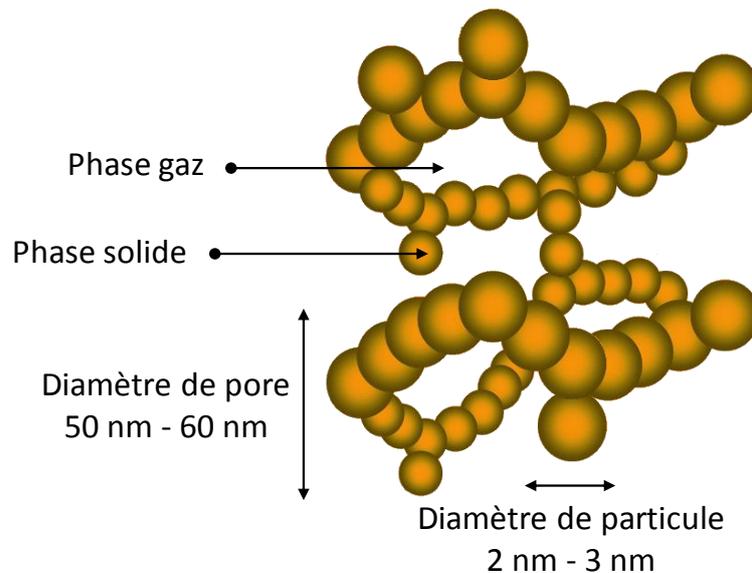


Figure 1 : Schématisation de la structure interne d'un aérogel

Dès 1932, Kistler s'est attelé à l'élaboration d'aérogels de natures différentes, à commencer par les aérogels de silices. Initialement, il utilisait des précurseurs métalliques tels que le méta silicate de sodium Na_2SiO_3 , qui était peu cher et abondant. Par la suite, un procédé de synthèse fut mis au point par BASF, utilisant ce même précurseur. Cependant, l'élimination du chlorure de sodium formé dans les gels de silice élaborés à partir du Na_2SiO_3 , suivi d'un échange de solvant tel que l'eau pour de l'éthanol, nécessite énormément de temps. Ainsi, les précurseurs les plus prisés sont les alcoolates $\text{M}(\text{OR})_n$, où R désigne un groupe alkyle et OR un groupe alcoolate. Les alcoolates sont souvent disponibles en solution, permettant de sécher directement ces gels par séchage supercritique sans procéder à un échange de solvant : ceci permet de gagner du temps de synthèse [2].

Ensuite, en 1989, Pekala et ses collègues ont synthétisé pour la première fois, via catalyse basique, en phase aqueuse, des aérogels purement organiques à partir de précurseurs de résorcinol et de formaldéhyde [6]. Ils ont été les premiers polymères synthétiques introduits dans le commerce au début du XX^{ème} siècle sous le nom de Bakélite (issus du procédé de fabrication de résines thermodurcissables phénol-formaldéhyde par Baekeland entre 1905 et 1909). Une résine thermodurcissable est constituée de réseaux de macromolécules à mailles serrées, qui sous l'effet de la chaleur forment des liaisons fortes interchaînes, rendant le matériau rigide et insoluble. Le résorcinol, un diphénol de formule chimique $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$, a été considéré comme précurseur de départ idéal, car même s'il possède trois sites réactifs sur son cycle aromatique (position 2, 4 et 6)

comme le phénol, il est environ 10 à 15 fois plus réactif que le noyau aromatique et peut donc réagir avec le formaldéhyde, qui est un aldéhyde de formule chimique CH_2O , à des températures plus basses.

Par la suite d'autres types de matériaux issus de résines phénoliques sont apparus, tels que des aérogels de phénol-formaldéhyde, mélamine-formaldéhyde, crésol formaldéhyde, phénol furfural, mais aussi polyimides, polyacrylamides, polyacrylonitriles, polyacrylates, polystyrènes, polyuréthanes etc [4]. Faisant suite à Pekala et ses travaux sur les aérogels à base de résines phénoliques en catalyse basique, de récentes publications traitent de la synthèse d'aérogels phénoliques avec des catalyseurs alcalins et acides [7, 8].

Aujourd'hui, les aérogels de silice sont maîtrisés et utilisés comme super-isolants thermiques mais également comme matériaux absorbants. Mais de nouveaux types d'aérogels ont fait leurs apparitions [9]. Ils peuvent être de formes différentes (monolithe, couche mince, poudres etc.). Ils peuvent également être de natures chimiques différentes (organiques, inorganiques, hybrides) [10]. Ainsi il est possible de distinguer les aérogels de métaux pour des applications de catalyse et photoluminescence, les aérogels de graphène pour leurs propriétés d'élasticité et de densité (environ sept fois plus léger que l'air), puis les aérogels à base de silice et polymère pour leurs propriétés d'isolation thermique mais aussi de sorption de l'huile et enfin les aérogels de carbone pour leurs propriétés électriques pour la production et le stockage de l'énergie (Figure 2) :



Figure 2 : Quelques exemples de types d'aérogels et leurs propriétés associées

1.1.3 Procédés de synthèse

Le processus de production d'aérogel est traditionnellement divisé en 3 étapes : Premièrement, il y a formation du gel. C'est une réaction chimique donnant lieu à la réticulation puis à la transformation du sol en un gel. Elle est composée, dans la majorité des cas, de deux réactions principales qui sont l'hydrolyse et la polycondensation.

L'hydrolyse va permettre de rompre une liaison covalente par action d'une molécule d'eau puis la polycondensation, qui est une polymérisation par étape va permettre aux précurseurs monomères avec deux ou plusieurs groupes fonctionnels de réagir pour former d'abord des dimères, ensuite des trimères et oligomères plus longs, et enfin des polymères à chaîne longue [2].

La gélification est un processus qui fait apparaître, au sein d'une solution, une phase solide qui s'organise pour constituer un réseau continu tridimensionnel qui emprisonnera le solvant. Flory a proposé une classification des gels qui s'applique aussi bien aux gels organiques qu'aux gels inorganiques [11]. On distingue les gels lamellaires comme la mésophase et gels d'argile, les gels à liaison covalente de type polymérique, les gels constitués par l'agrégation physique (cristallisation) de chaînes polymériques et les gels particuliers constitués de particules de taille submicronique liées entre elles pour former un réseau poreux [12]. C'est cette étape qui va principalement conditionner la forme finale de l'aérogel. Puis la deuxième étape consiste généralement à faire un échange de solvant. La phase aqueuse est généralement remplacée par un alcool car sa tension de surface est inférieure à celle de l'eau, ce qui permet ainsi de diminuer la pression capillaire. Cela facilite également l'élimination du solvant durant la dernière étape de séchage [9].

Enfin le séchage supercritique qui consiste à chauffer un gel dans un autoclave, à l'aide d'un fluide supercritique (en général CO_2), jusqu'à ce que la pression et la température dépassent un seuil critique dans les pores du gel. Cette procédure a pour but d'empêcher la formation d'une tension superficielle dans le liquide. Cette contrainte mécanique peut induire une traction sur toute la structure solide avec laquelle le liquide se trouve en contact et une pression sur les parois des pores provoquant un retrait du gel, dégradant ainsi sa structure. Le séchage supercritique permet donc de conserver la microstructure de l'aérogel tout au long du séchage. Toutefois, ce procédé de séchage long et coûteux, reste donc limité à une production de petite échelle bien que quelques industriels tels que Aspen, Cabot ou encore Enersens utilisent ce procédé de séchage supercritique. Cependant, il existe d'autres procédés de séchage :

- Soit à basse pression et température inférieure au point de fusion, on parlera alors de lyophilisation. Dans ce cas précis, le matériau final sera un cryogel. Cependant, ce procédé, généralement très long, engendre une perte sévère du volume poreux et de la surface spécifique du matériau final. Il est aujourd'hui utilisé par exemple pour le séchage des matériaux à base de silice [13].

- Soit dans des conditions ambiantes et dans ce cas, le matériau final sera un xérogel. Ce procédé conduit inévitablement à des tensions de surface menant à une contraction du réseau polymérique et à la diminution du volume poreux ainsi que de la surface spécifique (Figure 3) :

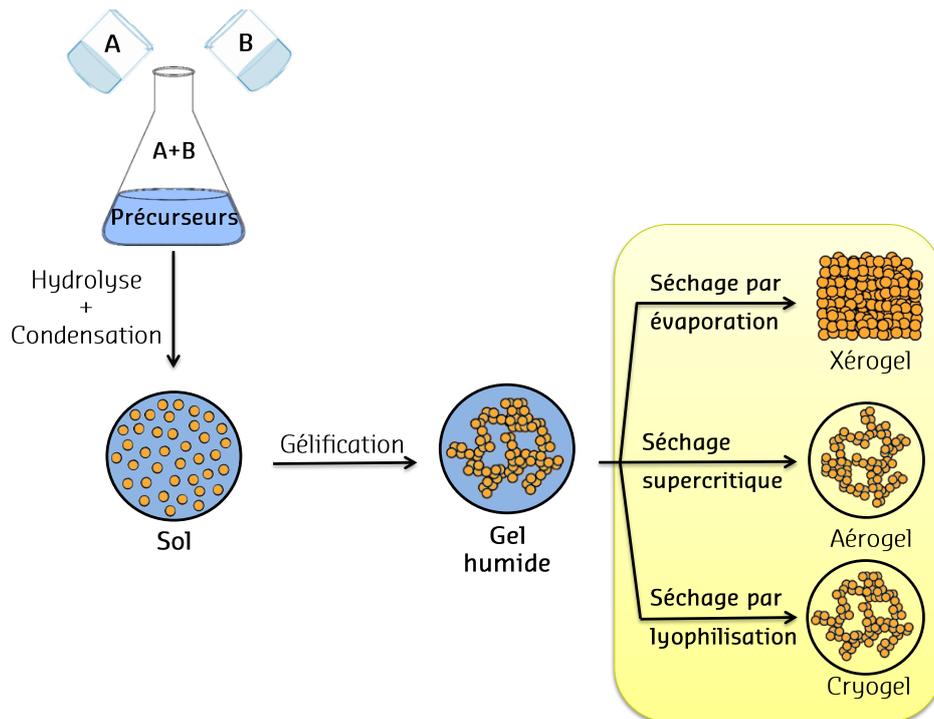


Figure 3 : Procédés de synthèse par voie sol gel

Pour autant, le séchage par évaporation à l'air ambiant, bien que très peu étudié et rejeté trop rapidement, mériterait un intérêt plus poussé afin de limiter la perte de la structure poreuse du xérogel, et ainsi préserver l'isolation thermique spécifique aux aérogels. De plus cela pourrait susciter de l'intérêt pour une production à une échelle industrielle. La partie transport thermique spécifique aux aérogels est décrite dans la suite de ce chapitre.

1.1.4 Transport thermique

Il faut savoir que le passage de l'énergie thermique à travers un matériau isolant se produit à travers trois contributions via des modes de transports différents, à savoir, solide, gazeuse et radiative [12]. La somme de ces trois composantes donne la conductivité thermique globale du matériau. D'une manière générale, la présence de pores dans un matériau entraîne une diminution de sa conductivité thermique. Les matériaux poreux sont considérés comme biphasés, car constitués du solide et du gaz présent dans les pores. Dans la gamme de taille de pores qui nous concerne ($< 100 \mu\text{m}$) la conductivité thermique due à la convection est négligeable.

La contribution du réseau solide, appelé squelette de l'aérogel, peut être donnée par l'expression suivante :

$$\lambda_s = \frac{\rho_a v \lambda_{s0}}{\rho_s v_s} \quad \text{Eq. (I.1)}$$

avec :

- λ_s ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), la contribution du réseau solide à la conductivité thermique globale,
- λ_{s0} ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), la conductivité thermique du matériau,
- v ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$), la vitesse du son dans l'aérogel,
- ρ_a ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$), la masse volumique apparente de l'aérogel,
- v_s ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$), la vitesse du son dans le matériau massif,
- ρ_s ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$), la masse volumique du squelette de l'aérogel.

Une faible densité apparente limitera le transfert de chaleur par le squelette du gel. La conductivité thermique solide d'un aérogel organique résorcinol-formaldéhyde est généralement plus basse que celle d'un aérogel de silice [12] (Figure 4) :

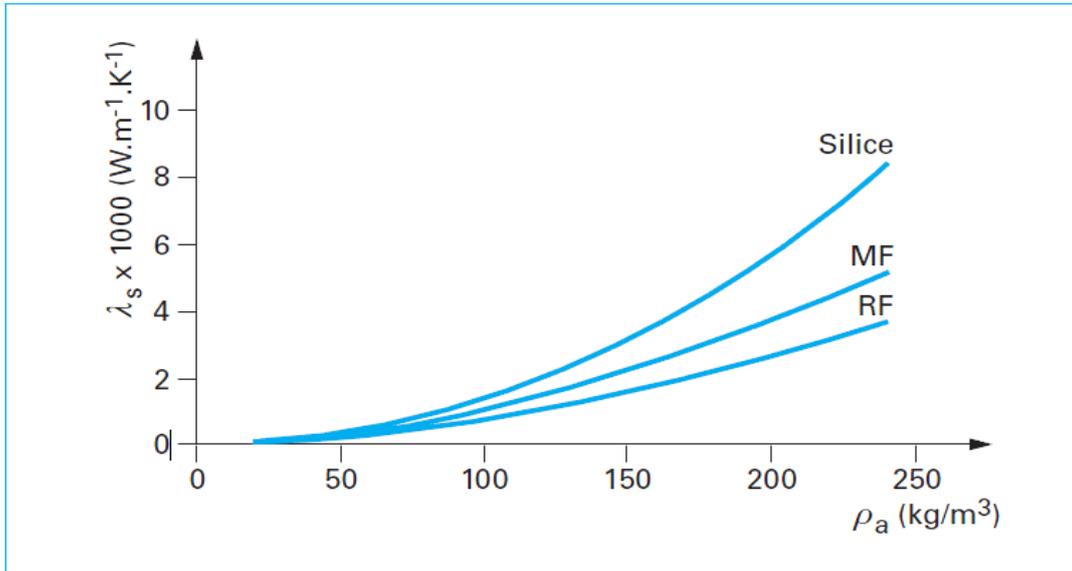


Figure 4 : Variation de la conductivité thermique solide en fonction de la masse volumique d'aérogels de silice, d'aérogels de mélamine/formaldéhyde et d'aérogels de résorcinol/formaldéhyde.

Dans le cas spécifique des aérogels de carbone, la composante thermique du réseau solide, à la conductivité thermique globale comprend deux contributions, l'une issue d'un transport de chaleur par les phonons et la seconde d'un transport de chaleur (dû à la conductivité électrique) par les électrons. Pour les aérogels de carbone les plus étudiés qui sont issus de la pyrolyse à 1050°C d'aérogels de type RF, la contribution électronique au transport de chaleur dans le solide est minimale et est estimée à quelques pourcents de la conductivité thermique globale.

La contribution par rayonnement peut être donnée par la relation suivante [14] :

$$\lambda_r = \frac{16n^2\sigma T^3}{3\beta^R(T)} \quad \text{Eq. (I.2)}$$

avec :

λ_r (W.m⁻¹.K⁻¹), la contribution radiative à la conductivité thermique globale,

n , indice de réfraction (≈ 1 pour les aérogels),

σ , la constante de Stefan-Boltzmann ($= 5.67 \cdot 10^{-8}$ W.m⁻².K⁻⁴),

$\beta^R(T)$, le coefficient d'extinction moyen de Rosseland à la température considérée.

$\beta^R(T)$, se déduit du spectre d'absorption du matériau poreux. Due au caractère opacifiant du carbone, la composante radiative, peut généralement être négligée à basse température, mais devient non négligeable pour des températures élevées. Par exemple, à une température de 1000°C pour un aérogel de carbone de 100 kg.m⁻³, elle est inférieure à 0,007 W.m⁻¹.K⁻¹. Si on prend le cas de la silice (SiO₂) le coefficient d'extinction spécifique moyen de Rosseland à 300 K est de 22.7 m².kg⁻¹, alors que pour une silice opacifiée il sera de 84.2 m².kg⁻¹. De plus, la figure suivante illustre l'intérêt d'avoir un matériau opacifiant afin de diminuer la conductivité thermique d'un tel matériau (Figure 5) [12, 15] :

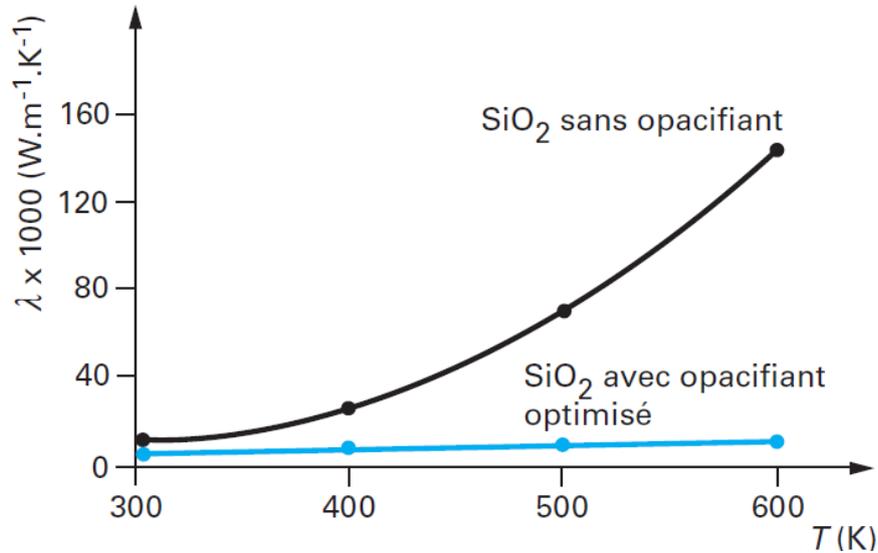


Figure 5 : Conductivité thermique d'aérogels de silice avec un taux de charge en opacifiant

Enfin, concernant la composante du transfert thermique par la phase gazeuse, elle est étroitement liée à la texture et porosité ouverte du matériau et s'exprime comme suit :

$$\lambda_g = \frac{\lambda_{g0}P}{1 + \alpha Kn} \quad \text{Eq. (I.3)}$$

avec :

λ_g (W.m⁻¹.K⁻¹), la contribution gazeuse à la conductivité thermique globale,

λ_{g0} (W.m⁻¹.K⁻¹), la conductivité du gaz dans un état non confiné,

P , la porosité de l'aérogel,

α , une constante qui dépend de la nature du gaz (≈ 2 pour l'air),

Kn , le nombre de Knudsen, qui correspond au rapport entre le libre parcours moyen des molécules de gaz et une dimension représentative de l'espace de confinement.

Ainsi, les trois contributions à la conductivité thermique globale de l'aérogel peuvent être représentées comme ci-après (Figure 6) :

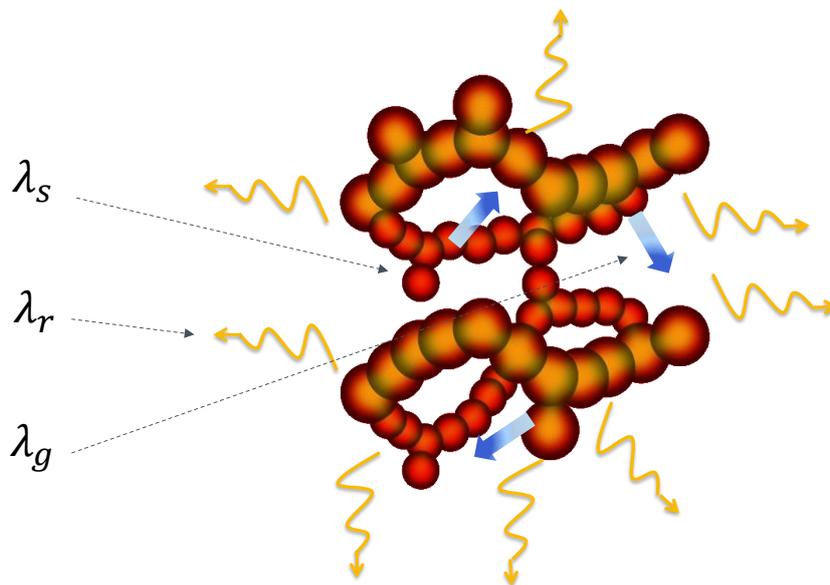


Figure 6 : Transport thermique dans un aérogel

Le rapport entre la distance moyenne parcourue par une molécule entre deux chocs successifs, appelée libre parcours moyen et la taille des pores permet d'évaluer la conductivité thermique induite par la phase gazeuse du matériau. Ainsi, plus les pores seront de petite taille plus la conductivité thermique induite par la phase gazeuse sera faible. Dans le cas des aérogels, la taille des pores est souvent de l'ordre du libre parcours moyen des molécules d'air. Kn est alors supérieur à 1. Ce phénomène, appelé effet Knudsen, limite le mouvement des molécules d'air qui sont piégées dans le matériau. Ainsi, il présente des valeurs de conductivités thermiques inférieures à celle de l'air [13]. Nous pouvons donc conclure que dans le cas spécifique des aérogels, les contributions majoritaires à la conductivité thermique proviennent du mode de transport par phonon issu du réseau solide.

1.2 Les gels de Résorcinol/Formaldéhyde (RF)

1.2.1 Les aérogels de Résorcinol/Formaldéhyde

Aujourd'hui, les aérogels organiques à base de résorcinol formaldéhyde sont les plus courants. Ils sont également les principaux précurseurs utilisés pour l'élaboration d'aérogels de carbone. Ces gels sont obtenus par polycondensation en milieu aqueux du résorcinol (1,3-dihydroxybenzène) en présence de formaldéhyde. Le résorcinol est une molécule difonctionnelle dont les positions réactives (plus forte densité électronique) se situent sur les carbones 2, 4 et 6 du noyau aromatique. Le formaldéhyde est un carbonyle (caractère électrophile du carbone central) qui permet de relier deux noyaux aromatiques entre eux par des ponts méthylènes ou diméthylène-éther. La réaction du résorcinol avec le formaldéhyde s'effectue classiquement avec un rapport molaire 1:2 (1 mole de résorcinol pour 2 moles de formaldéhyde) en présence de catalyseur [2].

Classiquement, on utilise le carbonate de sodium (Na_2CO_3) en tant que catalyseur basique. Pekala a mis au point un protocole de synthèse qui consiste tout d'abord à faire réagir le précurseur de résorcinol avec le réactif formaldéhyde en présence du catalyseur Na_2CO_3 , dans un solvant (eau ou acétone). La solution est ensuite placée dans une étuve entre 50°C et 70°C pour amorcer la réaction de gélification.

Au cours de cette synthèse, le résorcinol réagit avec le formaldéhyde pour former le résorcinol hydroxyméthylé. Puis, les groupes hydroxyméthyle se condensent entre eux pour former des clusters de taille nanométrique, qui se réticulent ensuite pour former un gel. Les résines phénoliques à base de phénol et de formaldéhyde sont appelées «Résole» ou «Novolaque» selon la présence respective de liaisons de type méthylène éther ($-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$) ou de liaisons méthylène ($-\text{CH}_2-$) entre les noyaux aromatiques. Ceci dépend essentiellement du rapport molaire entre les réactifs, du pH et du catalyseur utilisé durant la synthèse [2].

Cependant, la réaction du résorcinol et du formaldéhyde conduit principalement à la formation de ponts méthylène reliant deux molécules de résorcinol. Ceci est dû à la forte réactivité du résorcinol. C'est un monomère trifonctionnel pouvant ajouter jusqu'à trois équivalents de formaldéhyde. Ces dérivés de résorcinol substitués se condensent alors avec la formation de nano clusters, qui réticulent ensuite via les groupements de surface. Généralement, en cas de catalyse basique, la réaction est effectuée en milieu aqueux en présence de carbonate de sodium ou de catalyseur basique similaire. La gélification nécessite alors un chauffage à des températures élevées sur de longues durées. En revanche, en catalyse acide, les monomères sont

mélangés soit en milieu non aqueux, soit en milieu aqueux avec le catalyseur (acide chlorhydrique, acide acétique et acide perchlorique), et la gélification peut avoir lieu même à température ambiante et est généralement plus rapide.

1.2.2 Synthèse en catalyse basique

Dans des conditions basiques, le résorcinol est déprotoné en anion résorcinol. En raison de la résonance, la densité électronique augmente à la position 4 (ou 6) du résorcinol. S'en suit, une hydroxyméthylation due au don d'électrons au carbonyle du formaldéhyde, partiellement positivement chargé (addition du groupement $-\text{CH}_2\text{OH}$). Le catalyseur basique provoque ensuite la déprotonation du résorcinol hydroxyméthylé, conduisant à un intermédiaire très réactif et instable, l'o-quinone méthide. L'o-quinone méthide réagit à son tour avec une autre molécule de résorcinol pour former une liaison méthylène stable. Les groupements méthyl-o-quinone et la forte densité électronique aux positions 2, 4 et 6 du noyau de résorcinol sont les raisons de la réactivité accrue du résorcinol par rapport au phénol [6]. En fait, il existe une plus grande tendance à la condensation continue tant qu'il y a des sites actifs sur les molécules de résorcinol ou les grappes RF. Par conséquent, les résines RF produites par catalyse basique conduisent majoritairement à des structures de type Réséole avec majoritairement des ponts méthylène comme dans les structures de type Novolaque (Figure 7) [2] :

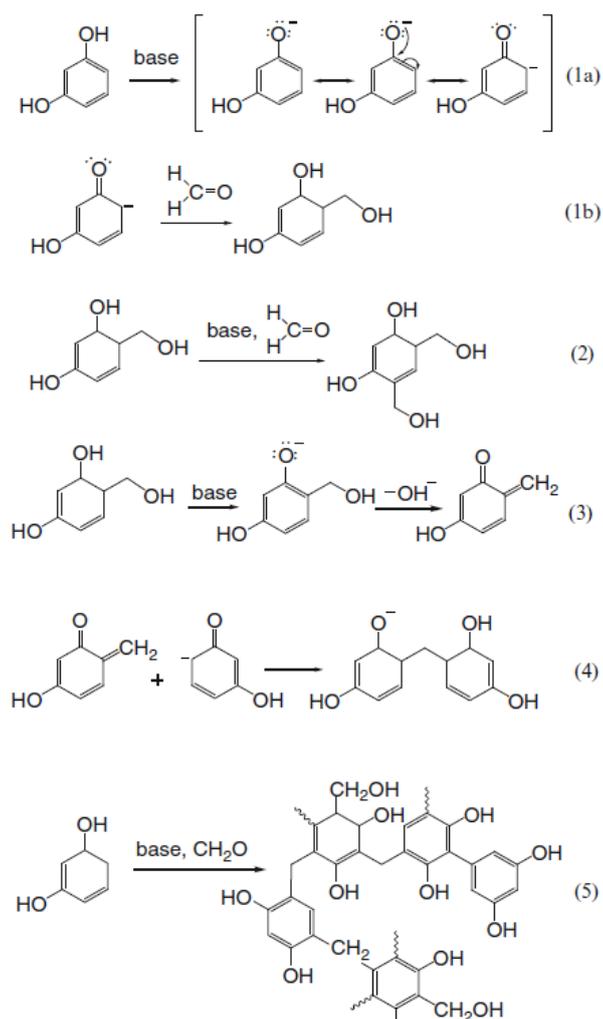


Figure 7 : Synthèse de l'aérogel de Résorcinol/Formaldéhyde en catalyse basique

1.2.3 Synthèse en catalyse acide

Contrairement à la synthèse en catalyse basique, la voie de synthèse en catalyse acide repose sur l'accélération de la réaction en augmentant le caractère électrophile du formaldéhyde. La protonation du formaldéhyde est suivie par une réaction d'attaque nucléophile par le système pi du résorcinol conduisant à son hydroxyméthylation. En milieu acide, la protonation des groupes hydroxyméthyle conduit à la formation de groupements $-\text{OH}_2^+$, qui sont de bons groupes partants et se scindent de manière unimoléculaire pour former des intermédiaires réactionnels de type o-quinone méthide [16]. L'o-quinone méthide peut ensuite induire la condensation ou bien le système pi d'un autre résorcinol peut attaquer à son tour le résorcinol hydroxyméthylé protoné pour former des liaisons méthylène [2]. Ainsi, ces réactions simultanées d'addition et de condensation conduisent à la structure réticulée de l'aérogel résorcinol-formaldéhyde de type Novolaque (Figure 8) :

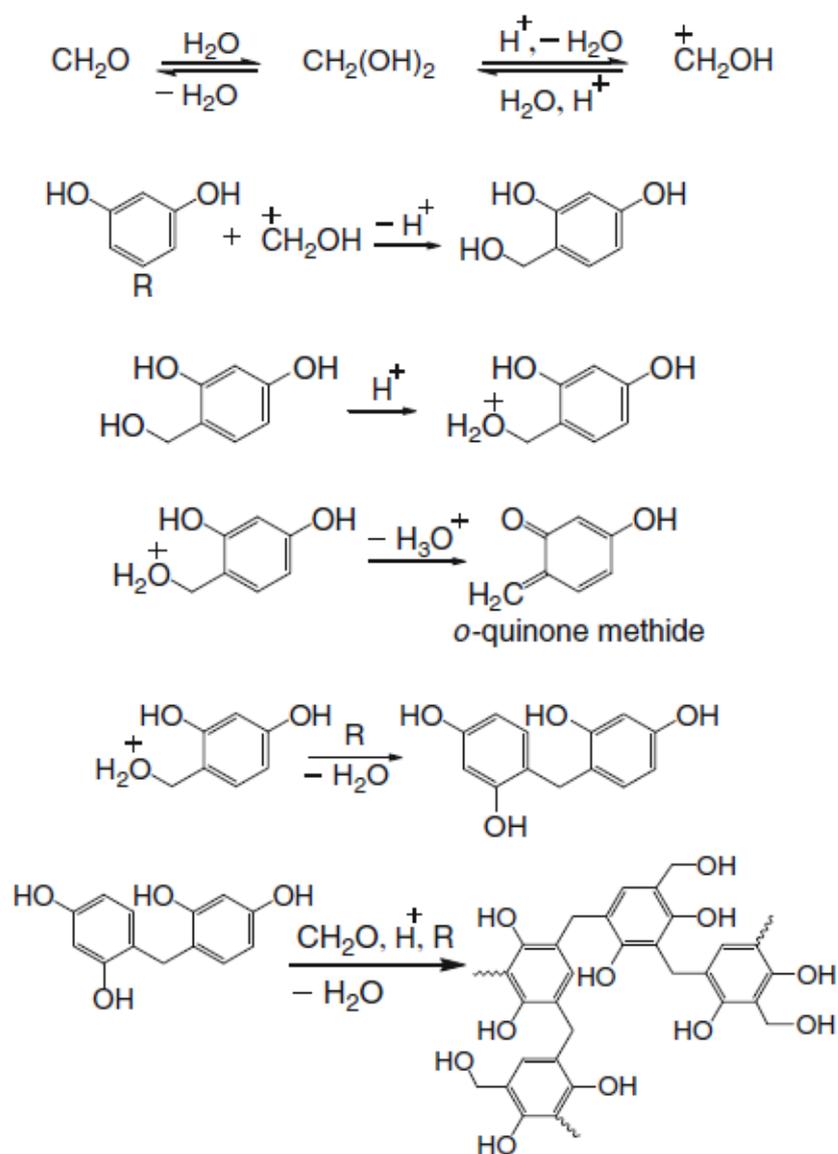


Figure 8 : Synthèse de l'aérogel de Résorcinol/Formaldéhyde en catalyse acide

1.2.4 Variables de synthèse

Quelle que soit la voie de synthèse choisie, il a été démontré que toutes les variables de synthèse affectent directement la structure et les propriétés finales de l'aérogel telles que la densité, la surface spécifique, la taille des particules et la distribution de la taille des pores [14]. A commencer par le ratio résorcinol/formaldéhyde qui va déterminer le taux de réticulation du réseau. Le résorcinol ayant trois sites réactifs, plus on augmente la quantité de formaldéhyde par rapport au résorcinol plus la réticulation sera importante et plus le réseau sera dense. Le ratio résorcinol/eau définit la dilution du milieu, plus le milieu sera dilué plus la surface spécifique sera importante avec un réseau poreux et moins l'aérogel sera dense. Ensuite, la nature et la quantité de solvant utilisé ont elles aussi leur importance. Une formulation contenant beaucoup de solvant aura tendance à être très poreuse et aura de bonnes propriétés thermiques mais elle sera fragile alors qu'un gel contenant peu de solvant aura de meilleures propriétés mécaniques mais une capacité d'isolation thermique moins bonne [16]. Le ratio résorcinol/catalyseur est le paramètre qui va majoritairement définir toute la nanostructuration de l'aérogel. Il détermine la cinétique de la réaction. Plus ce ratio est faible, plus la réaction sera rapide et plus les particules seront petites. Le réseau final aura ainsi une meilleure nanostructuration [17]. Enfin, selon le catalyseur utilisé (acide ou basique), la valeur du pH sera différente. Pour des pH plus faibles, la cinétique de réaction sera plus grande que pour des pH élevés. Toutefois, il faut savoir que la surface spécifique sera d'autant plus importante que le pH sera élevé [18]. En effet, au fur et à mesure que le pH augmente, la concentration de résorcinol déprotoné augmente, ce qui améliore également la formation de dérivés d'hydroxyméthyle de résorcinol entraînant la formation de clusters hautement réticulés. Ces structures hautement réticulées conduisent à des particules de polymère plus petites et plus interconnectées. D'autre part, à un pH plus faible, la concentration en anions de résorcinol diminue, ce qui ralentit la formation de dérivés d'hydroxyméthyle. Le système moins ramifié reste plus longtemps dans le régime de nucléation, conduisant à des particules plus grosses [16].

En tenant compte de tous ces paramètres, et selon la voie de synthèse choisie, l'aérogel final pourrait avoir une structure présentant une densité comprise entre 100 kg.m^{-3} et 200 kg.m^{-3} , une porosité supérieure à 80 %, une surface spécifique comprise entre $200 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et $600 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. La taille des pores sera inférieure à 100 nm en catalyse basique et sera de quelques centaines de nanomètres, en catalyse acide [19]. A titre d'exemple, le tableau suivant illustre la variation des propriétés structurales d'un aérogel de RF en fonction des paramètres de synthèse (Tableau 1) [18] :

R/Eau (mol)	pH	Densité du squelette	Densité apparente (g.cm^{-3})	Porosité (%)	Volume poreux ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)	Diamètre de pore moyen (nm)	Surface spécifique ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)
0.012	6.5	1.49	0.10	93.3	9.3	171	218
0.012	7	1.44	0.12	91.7	7.6	60	507
0.019	6.5	1.52	0.15	90.1	6.0	66	364
0.019	7	1.42	0.18	87.3	4.9	33	589

Tableau 1 : Propriétés structurales d'un aérogel de RF en fonction des paramètres de synthèse

Ainsi, ces variables de synthèse suggèrent qu'il existe de grandes différences de structures, de porosité, de taux de réticulation *etc.* conduisant à des «grappes» de RF différentes selon les conditions de réaction [20]. On notera également que les variables de synthèse ont un impact direct sur les propriétés d'isolations thermiques de l'aérogel. Nous reviendrons plus longuement sur ces variables de synthèse dans le chapitre III, lors de la synthèse de notre matériau.

1.3 Les gels de carbone

1.3.1 Pyrolyse des gels de RF

Les gels (aérogels et xérogels) de résorcinol-formaldéhyde constituent une classe importante de gels et sont intensément étudiés pour leurs utilisations potentielles en isolation thermique, et catalyse. Toutefois, ces gels sont aussi très souvent utilisés en tant que précurseurs organiques pour élaborer des gels de carbone. Les premiers aérogels de carbone ont été synthétisés par Pekala, à partir de dérivés phénoliques, suivi d'une dernière étape de pyrolyse [21]. Cette dernière étape de pyrolyse, généralement réalisée dans un four tubulaire, permet d'obtenir des gels de carbone qui présentent des propriétés de conduction électrique. Ainsi, ces matériaux sont alors utilisés pour le stockage de l'énergie, la filtration, ou encore dans les supercapacités en tant qu'électrodes dans des systèmes où la surface spécifique joue un rôle prépondérant.

Un tel procédé permet l'obtention de structures nanostructurées, ultraporeuses (jusqu'à 95% en porosité) à base de carbone. Il consiste à éliminer en théorie, tous les hétéroatomes (N, O, H, S) présents au sein du précurseur organique [22]. Plusieurs paramètres opératoires conditionnent le procédé de pyrolyse tels que la vitesse de chauffe ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$), la température finale de pyrolyse ($^{\circ}\text{C}$), le temps de séjour (s), le débit de gaz inerte ($\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$) ainsi que la forme de l'écoulement gazeux. Ils ont tous une influence sur la structure finale du matériau carboné obtenu. Par exemple, une vitesse de chauffage lente va conduire à une meilleure conservation du réseau de réticulation du gel. Cela permettra ainsi d'éviter d'éventuelles cassures du matériau et préservera ses propriétés mécaniques. Quant à la température finale, c'est elle qui va conditionner la perte de masse finale et également la teneur en carbone, dans le gel de carbone. Elle est généralement comprise entre 600°C et 1200°C [23]. Le flux gazeux va lui servir à éviter toute combustion, entraînant une perte de masse trop importante et ainsi une dégradation du matériau. Les pertes de masse à 1000°C sont de l'ordre de 40% pour les gels de résorcinol formaldéhyde [16]. Ces pertes surviennent principalement entre 400°C et 600°C puis se poursuivent jusqu'à des températures de 800°C à 1200°C .

Il est également intéressant de noter que la conductivité électrique du gel de carbone augmente de manière significative durant le procédé de pyrolyse. En revanche, la surface spécifique augmente également avec la température de pyrolyse puis diminue pour des températures au-delà de 1200°C . Pour les gels de résorcinol formaldéhyde, le volume microporeux augmente et atteint son maximum pour une température de l'ordre de 1000°C , puis diminue ensuite jusqu'à des températures avoisinant les 2800°C . Lorsque la température devient trop élevée, il y a un réarrangement des atomes de carbone ce qui entraîne une porosité fermée [24]. Ainsi, les gels de carbone carbonisés à 1200°C sont nettement plus denses que ceux carbonisés à 600°C mais sont de meilleurs conducteurs électriques. De manière générale, le matériau RF pyrolysé aura une structure présentant une densité comprise entre $200\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ et $700\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, une porosité supérieure à 80%, une surface spécifique comprise entre $500\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ et 2000

$\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ avec une taille de pores inférieure à 50 nm en catalyse basique et de l'ordre de 100 nm, en catalyse acide. A titre d'exemple, le tableau suivant illustre la variation des propriétés structurales d'un aérogel de RF pyrolysé en fonction des paramètres de synthèse (Tableau 2) [25] :

R/F	R/C	% Solide	Densité apparente ($\text{g}.\text{cm}^{-3}$)	Volume poreux ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)	Diamètre de pore moyen (nm)	Volume microporeux ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)	Surface spécifique ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)
0.5	75	10	0.48	2.46	13-70	0.22	602
0.5	200	10	0.19	3.48	73	0.26	968
0.5	75	20	0.63	1.31	10	0.09	700
0.5	200	20	0.37	2.26	30	0.09	566
0.5	75	30	0.72	0.98	8.8	0.08	643
0.5	200	30	0.51	1.65	17	0.07	554

Tableau 2 : Propriétés structurales d'un aérogel de RF pyrolysé en fonction des paramètres de synthèse

On remarque alors, en accord avec les paragraphes ci-dessus, que le procédé de pyrolyse entraîne ici une augmentation de la densité ainsi que la surface spécifique du matériau, accompagnées d'une diminution du volume poreux et du diamètre des pores.

La figure suivante illustre l'évolution de la conductivité thermique solide λ_s et de la résistivité électrique d'un aérogel de carbone, pyrolysé à 1050°C , en fonction de la masse volumique, à température ambiante (Figure 9). On pourra noter une évolution similaire entre la conductivité électrique et la conductivité thermique, augmentant avec la densité du matériau [24].

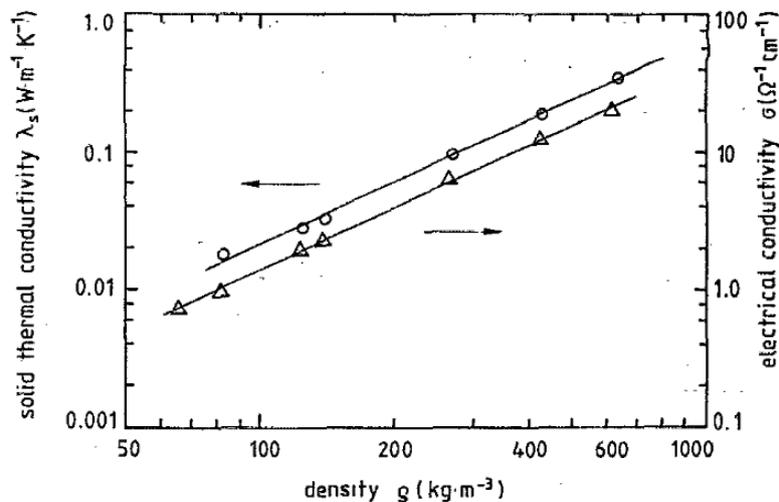


Figure 9 : Contribution du réseau (λ_s), à la conductivité thermique globale et conductivité électrique d'aérogels RF pyrolysés à 1050°C .

1.3.2 L'intérêt des gels de carbone

En plus de leur intérêt certain dans des applications électriques, ces matériaux carbonés présentent également un intérêt dans le domaine de la catalyse, de l'isolation acoustique et l'isolation thermique. En effet, concernant les applications relatives au stockage de l'énergie, leur structure monolithique ainsi que leur grande surface spécifique, combinées à leur haute conductivité électrique, font de ces matériaux de parfaits candidats en tant qu'électrodes pour des applications électrochimiques [26]. Ils peuvent aussi être utilisés en tant qu'électrode négative, grâce à leur potentiel redox, fortement négatif comparé à des oxydes de métaux ou autres polymères. De plus, ils présentent l'avantage d'être très stables, même après de nombreux cycles de charge/décharge. Ensuite, les gels de carbone sont utiles pour le stockage de l'hydrogène du

fait de leur structure solide ultra poreuse avec une grande surface spécifique [2]. Il est également possible, en ajoutant une solution métallique durant la gélification, de ramifier la structure du gel avec des groupements métalliques, qui après pyrolyse, vont venir se distribuer de manière homogène dans l'ensemble des pores du matériau carboné [27]. Ainsi, ce nouveau matériau peut être ensuite utilisé pour des réactions de catalyse ou encore, pour du stockage de l'énergie grâce à l'amélioration des propriétés électriques [28].

Les gels de carbone voient aussi leur intérêt dans l'isolation acoustique. En effet, les propriétés acoustiques sont directement liées à la densité du matériau. Il est ainsi possible d'abaisser le rapport signal sur bruit dans des applications de la microélectronique. Enfin, plus généralement, les aérogels et xérogels de carbone sont utilisés en tant que matériaux d'isolation thermique. En effet, leur capacité d'isolation thermique, directement liée à l'efficacité énergétique, est probablement la propriété la plus attrayante notamment pour des applications à haute température. Leur structure très spécifique, leur permet ici de limiter les mécanismes de conduction de la chaleur, comme développé ci-après.

Nous avons vu que les gels de carbone, d'une manière générale, ont vu leurs applications se développer avec le temps. Nous avons également évoqué les raisons des difficultés quant à leur élaboration à l'échelle industrielle. Toutefois, des perspectives d'amélioration du procédé de séchage à l'air ambiant ont recueilli beaucoup d'attention ces dernières années. Ainsi, les xérogels de carbone, bien moins coûteux et se rapprochant de plus en plus de structures aérogels de carbone, pourraient rapidement faire leur apparition dans le commerce. Nous verrons que dans ce manuscrit, nos travaux sont consacrés aux gels carbonés de résorcinol formaldéhyde. Plus précisément, c'est la voie de séchage à l'air ambiant qui a été préférée aux autres procédés de séchage. Notre attention s'est portée sur les xérogels de résorcinol formaldéhyde, en raison de leurs propriétés d'isolation thermique. Ce matériau nous a servi de précurseur afin d'obtenir des xérogels de carbone à base de résorcinol formaldéhyde, grâce à un procédé de pyrolyse, comme illustré sur le schéma réactionnel suivant (Figure 10) :

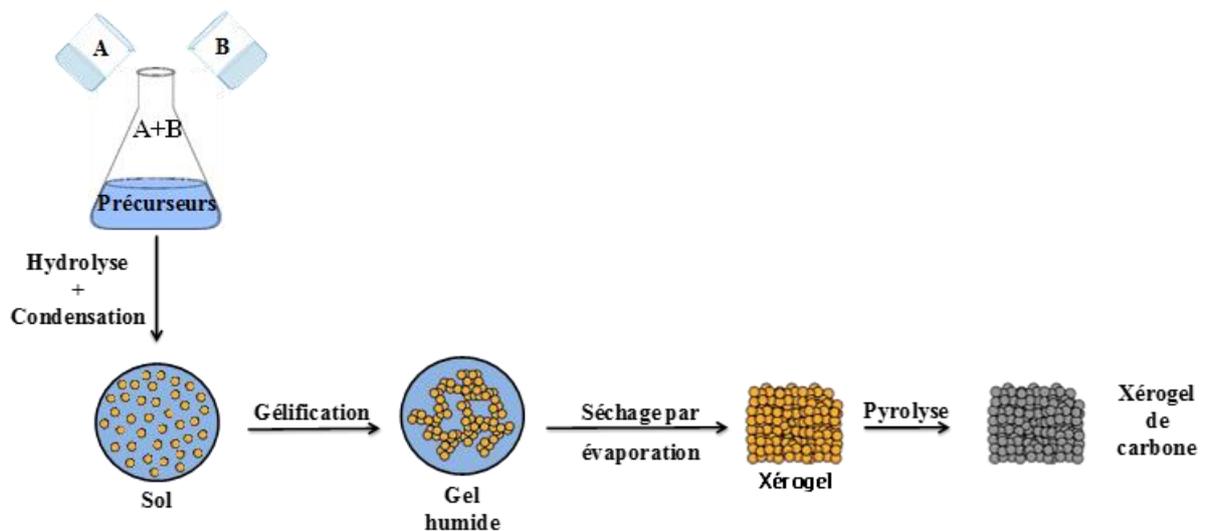


Figure 10 : Schéma réactionnel de notre xérogel de carbone

Ainsi, notre objectif ici est de combiner les propriétés d'isolation thermique de ce matériau, avec ses propriétés de conduction électrique, dans le but d'une fonctionnalisation thermoélectrique. Nous allons donc maintenant apporter quelques informations sur la thermoélectricité dans les pages qui vont suivre.

1.4 La thermoélectricité

1.4.1 Introduction

Les gels conducteurs électroniques constituent une classe émergente de matériaux pour l'électronique nouvelle, telle que l'électronique imprimée et l'électronique flexible. De récentes avancées ont permis de démontrer que cette nouvelle classe de matériaux présente un réel intérêt pour la thermoélectricité, du fait de leur faible conductivité thermique et de leurs propriétés électriques devenues aujourd'hui intéressantes [29]. Ainsi, de nouveaux dispositifs voient le jour, tels que des films thermoélectriques, des capteurs de température et des générateurs thermoélectriques [30]. Leur spécificité thermoélectrique, différente de la plupart des matériaux thermoélectriques connus, tels que les semi-conducteurs, pourrait permettre de répondre à des problématiques adaptées à leurs propriétés uniques [31]. Mais avant d'approfondir nos recherches avec cette nouvelle famille de matériaux thermoélectriques, il est tout d'abord nécessaire de rappeler l'histoire de la thermoélectricité afin de mieux appréhender les problématiques liées à notre étude.

1.4.2 Les effets thermoélectriques

La thermoélectricité a connu deux principales périodes de développement. La première s'étend de 1821 à 1851 et la seconde, de la fin des années 1930 jusqu'au début des années 1960. C'est en 1821, que le physicien allemand, Thomas Johann Seebeck découvre pour la première fois un des effets thermoélectriques [32]. Il nota qu'une aiguille métallique, placée entre deux conducteurs métalliques différents, liés entre eux à leurs extrémités, par des jonctions à des températures différentes, était déviée. Il pensa alors à tort, que ce phénomène était dû au champ magnétique induit par cette différence de température au niveau des jonctions métalliques, croyant ainsi montrer une explication au champ magnétique terrestre. Ce n'est qu'en 1825 que Oersted démontre que ce phénomène s'explique par l'apparition d'une différence de potentiel à la jonction de deux matériaux soumis à une différence de température. Cet effet sera par la suite appelé effet Seebeck. Il est donc possible d'utiliser une différence de température pour générer un courant électrique selon l'équation :

$$\Delta V = \alpha \cdot \Delta T \quad \text{Eq. (1.4)}$$

avec α le coefficient Seebeck ou pouvoir thermoélectrique du matériau qui s'exprime généralement en $\mu\text{V.K}^{-1}$, ΔV la différence de potentiel électrique générée par la différence de température ΔT .

En 1834, le physicien et horloger, Jean-Charles Peltier, découvre qu'une différence de température apparaît aux jonctions de deux matériaux de nature différente s'ils sont soumis à un courant électrique [33]. Ce n'est qu'en 1838 que Lenz a su expliquer le phénomène [34]. Il a démontré à travers une expérience, que le sens du transfert thermique dépendait du sens de circulation du courant : il a cristallisé de l'eau autour d'une jonction bismuth-antimoine et, en inversant le sens de circulation du courant, a fait fondre la glace. Par la suite, on appela ce phénomène, l'effet Peltier. Comme chaque matériau présente son propre coefficient Peltier, π , le passage du courant dans la jonction va s'accompagner d'une discontinuité du flux de chaleur au

niveau de la jonction. Ainsi, par exemple, pour un courant qui circule du matériau a vers le matériau b , la jonction va s'échauffer (si $\pi a > \pi b$) ou se refroidir (si $\pi a < \pi b$) selon l'équation :

$$Q = (\pi a - \pi b).I \quad \text{Eq. (1.5)}$$

avec Q la puissance thermique générée, I le courant électrique, πa et πb respectivement les coefficients Peltier des matériaux a et b .

Puis en 1840, James Prescott Joule montre que lorsqu'un courant électrique circule dans un matériau, alors une quantité de chaleur est produite de manière proportionnelle à l'intensité de ce même courant [35]. Ce sera l'effet Joule, il se manifeste selon l'équation suivante :

$$q_J = \rho. \vec{j}^2 \quad \text{Eq. (1.6)}$$

avec ρ la résistivité électrique du matériau.

Il apparaît que la densité de flux de courant est au carré et la résistivité électrique est toujours positive. Par conséquent, la quantité de chaleur q_J est toujours positive. Contrairement aux effets Peltier et Thomson, l'effet Joule est irréversible et ne peut que créer de la chaleur et non l'absorber. Enfin, en 1851, le physicien William Thomson, conclut que les effets Seebeck et Peltier sont liés [36]. Ainsi, par application simultanée d'une différence de température et d'un courant électrique, il y a échange de chaleur avec le milieu extérieur. De manière réciproque, un courant électrique est engendré par un matériau soumis à un gradient thermique et parcouru par un flux de chaleur. On parlera alors d'effet Thomson. On peut exprimer la puissance thermique émise ou absorbée par unité de volume avec la formule suivante :

$$Q_T = -\tau. \vec{j}. \vec{\nabla} T \quad \text{Eq. (1.7)}$$

avec τ , le coefficient Thomson.

Cet effet étant une combinaison des deux précédents effets, le coefficient Thomson est lié aux coefficients Seebeck et Peltier comme suit :

$$\pi = \alpha. T \quad \text{Eq. (1.8)}$$

$$\tau = \rho. \frac{d\alpha}{dT} \quad \text{Eq. (1.9)}$$

La différence fondamentale entre les effets Peltier, Seebeck et Thomson, est que ces deux derniers existent pour un seul matériau et ne nécessitent pas la présence d'une jonction entre deux matériaux de natures différentes. La figure suivante retrace la chronologie de découverte de ces différents effets thermoélectriques par leurs auteurs respectifs (Figure 11) :

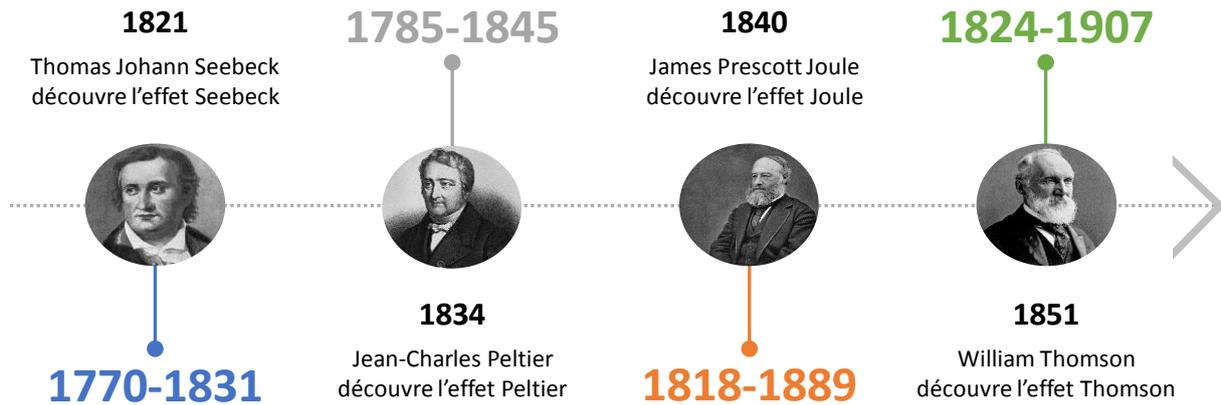


Figure 11 : Personnages importants de la thermoélectricité

1.4.3 Les semi-conducteurs

Aujourd'hui, les effets thermoélectriques tels que l'effet Peltier et l'effet Seebeck, sont majoritairement employés dans la génération d'électricité et le refroidissement. Dans la pratique, ces effets nécessitent l'utilisation de semi-conducteurs. Ce sont des matériaux qui ont les caractéristiques électriques d'un isolant à 0 K, mais pour lesquels par élévation de la température, la probabilité qu'un électron puisse contribuer à un courant électrique devient suffisamment importante [37]. En d'autres termes, la conductivité électrique d'un semi-conducteur est intermédiaire entre celle des métaux et celle des isolants.

Contrairement aux métaux, chez les semi-conducteurs et les isolants, il y a présence d'une bande interdite, appelée gap, qui vient séparer la bande de valence de la bande de conduction. La bande de valence, qui ne participe pas à la conduction, est riche en électrons, quant à la bande de conduction, elle peut être partiellement ou totalement remplie et c'est elle qui gouverne les propriétés de conduction du matériau [38]. En revanche, chez les isolants, la valeur du gap est si grande, qu'elle empêche le passage des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction aux températures ordinaires. Alors que dans le cas des semi-conducteurs, le gap étant plus petit, les électrons ont la possibilité de franchir la barrière énergétique pour rejoindre la bande de conduction, dans le cas d'un apport d'énergie. Ainsi, il y a circulation d'électrons dans le matériau.

Un semi-conducteur est dit intrinsèque s'il est pur, ce qui n'est jamais parfaitement le cas. Dans ce cas, les porteurs de charge ne sont créés que par des défauts cristallins et par excitation thermique. Ainsi, ces semi-conducteurs ne conduisent que très peu le courant et ne présentent que peu d'intérêt pour la thermoélectricité. Pour remédier à ce problème, on a recours à un dopage consistant à rajouter des impuretés au sein du semi-conducteur intrinsèque. Ainsi, la densité des porteurs de charge se voit augmenter. Si c'est la densité d'électrons qui augmente, alors le matériau sera de type n, en revanche, si c'est la densité de trous qui augmente, alors il sera de type p [39]. Les matériaux ainsi dopés sont appelés semi-conducteurs extrinsèques et sont utilisés pour la génération d'électricité (effet Seebeck) et le refroidissement (effet Peltier) [40].

Il faut savoir que le coefficient Seebeck diminue avec la concentration en porteurs de charge. Ainsi, les semi-conducteurs faiblement dopés, où un seul type de porteurs de charge prédomine, présentent un coefficient Seebeck maximal. Ceci s'explique par le fait que le niveau de Fermi (qui désigne l'énergie du plus haut état quantique occupé dans un système par des

fermions à 0 K) est presque équidistant de la bande de conduction et de la bande de valence. En revanche, leur conductivité électrique reste généralement faible, par conséquent ils ne présentent pas les meilleures performances thermoélectriques. Pour les semi-conducteurs fortement dopés, où un type de porteurs de charge prédomine, le niveau de Fermi a tendance à se rapprocher d'une des deux bandes de conduction (selon le type de dopage). Dans ce cas, le coefficient Seebeck va avoir tendance à diminuer, du fait de l'augmentation trop importante de la densité de porteurs de charge, mais la conductivité électrique va elle significativement augmenter. Ainsi, le matériau semi-conducteur présentera ses meilleures performances thermoélectriques pour des taux de dopage élevés [41]. Par ailleurs, lorsqu'un semi-conducteur est soumis à une élévation de température, le niveau de Fermi va avoir tendance à revenir à équidistance de la bande de conduction et de la bande de valence, jusqu'à avoir la contribution des deux types de porteurs de charge. Alors, le coefficient Seebeck pourra alors présenter un maximum au début de l'activation thermique mais aura tendance à diminuer par la suite. En revanche, l'activation thermique permet le passage des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction, ce qui entraîne une augmentation de la conductivité électrique [38]. La figure suivante résume les gammes de résistivité électrique ainsi que les valeurs de gap énergétique de ces différents types de matériaux (Figure 12) [39] :

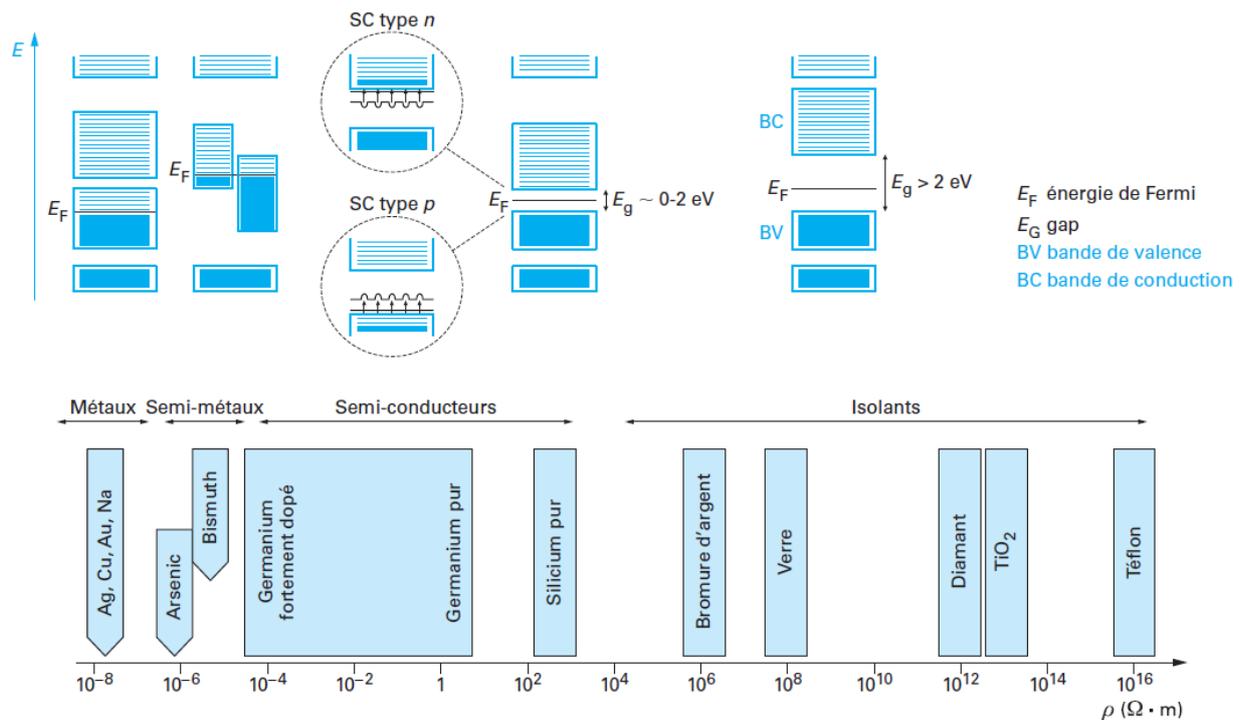


Figure 12 : Résistivité électrique à température ambiante de quelques matériaux appartenant à la classe des métaux, semimétaux, semi-conducteurs et isolants

1.4.4 Le facteur de mérite

Le facteur de mérite $Z\bar{T}$, est le facteur adimensionnel qui permet de mesurer les qualités thermoélectriques d'un matériau. C'est lui qui détermine si un matériau est un bon matériau thermoélectrique ou non. L'expression du facteur de mérite est plus généralement écrite sous la forme [38, 42]:

$$Z\bar{T} = \frac{\alpha^2}{KR} \bar{T} \quad \text{ou encore} \quad Z\bar{T} = \frac{\alpha^2 \sigma}{\lambda} \bar{T} \quad \text{Eq. (I.10)}$$

où :

\bar{T} , est la température moyenne,
 K , est la conductance thermique,
 R , est la résistance électrique,
 σ est la conductivité électrique,
 λ est la conductivité thermique,
 α , le coefficient Seebeck.

Afin d'obtenir des rendements de conversion thermoélectrique les plus élevés possible, il faut donc avoir une valeur de $Z\bar{T}$ la plus grande possible [43]. Pour cela, il faut que le coefficient Seebeck soit le plus grand possible, que la conductivité électrique soit également la plus élevée possible et en revanche, il faut que la conductivité thermique soit la plus faible possible. L'optimisation des propriétés de transport électrique et thermique est donc la clef pour avoir un $Z\bar{T}$ important.

1.4.5 Transports électrique et thermique

Concernant le transport électrique, c'est l'une des grandeurs physiques qui varie le plus [38]. Les métaux présentent une forte conductivité électrique, alors que les isolants présentent une conductivité électrique quasi nulle. Elle peut s'exprimer de la sorte :

$$\sigma = n|e|\mu \quad \text{Eq. (I.11)}$$

avec :

σ , la conductivité électrique,
 n , la concentration en porteurs de charge,
 e , la charge de l'électron,
 μ , la mobilité des porteurs de charge.

Concernant le transport thermique, plusieurs mécanismes en sont responsables. D'après la loi empirique de Wiedemann-Franz, dans les métaux, la chaleur est transportée par les électrons, alors que dans le cas des isolants, ce sont les vibrations atomiques du réseau qui vont le plus contribuer à la conductivité thermique totale. Dans ce cas, la chaleur est transportée par les phonons. Ainsi, on exprime la conductivité thermique globale d'un matériau semi-conducteur de la manière suivante :

$$\lambda = \lambda_e + \lambda_r \quad \text{Eq. (I.12)}$$

avec :

λ , la conductivité thermique totale,
 λ_e , la conductivité thermique due aux électrons,
 λ_r , la conductivité thermique due aux vibrations du réseau.

où :

$$\lambda_e = \frac{L_0}{\rho} T \quad \text{Eq. (I.13)}$$

et :

$$\lambda_r = \frac{1}{3} clv \quad \text{Eq. (I.14)}$$

avec :

- L_0 , le nombre de Lorenz,
- T , la température absolue,
- ρ , la résistivité électrique,
- c , la chaleur spécifique volumique,
- l , le libre parcours moyen des phonons,
- v , la vitesse du son.

Par conséquent, la conductivité thermique totale tient compte de ces deux composantes. On notera toutefois, que contrairement à la conductivité électrique qui peut s'étendre sur 24 ordres de grandeur à température ambiante, la conductivité thermique ne s'étend seulement que sur 4 ordres de grandeur [44]. Pour conclure, nous noterons que ces lois qui permettent de déterminer la conductivité thermique globale sont vérifiées pour des solides non poreux. Dans le cas de structures nanométriques, à forte porosité et avec des paramètres de rugosité importants, le transport des phonons va suivre des lois différentes. Les modèles précédents devront ainsi être mis de côté afin de privilégier des modèles qui tiennent compte des dimensions caractéristiques qui régissent le transport des phonons [45]. Ainsi, par la suite, concernant la détermination de la conductivité thermique globale, nous nous appuyerons sur le modèle de transport thermique, propre aux isolants thermiques de type aérogels, établi dans le paragraphe 1.1.4.

1.4.6 Les paramètres d'optimisation du $Z\bar{T}$

Nous venons de voir à travers l'expression du facteur de mérite, que les matériaux thermoélectriques performants, les semi-conducteurs de type n ou de type p, se devaient de présenter des propriétés de transports thermique et électrique, très spécifiques, afin d'obtenir un $Z\bar{T}$ le plus grand possible. Hélas, nous allons voir que ces phénomènes de transports sont fortement corrélés. En effet, un bon conducteur thermique est généralement un bon conducteur électrique [39]. La figure suivante nous permet d'avoir une idée de l'évolution générale des caractéristiques physiques en fonction de la concentration en porteurs de charge (Figure 13) :

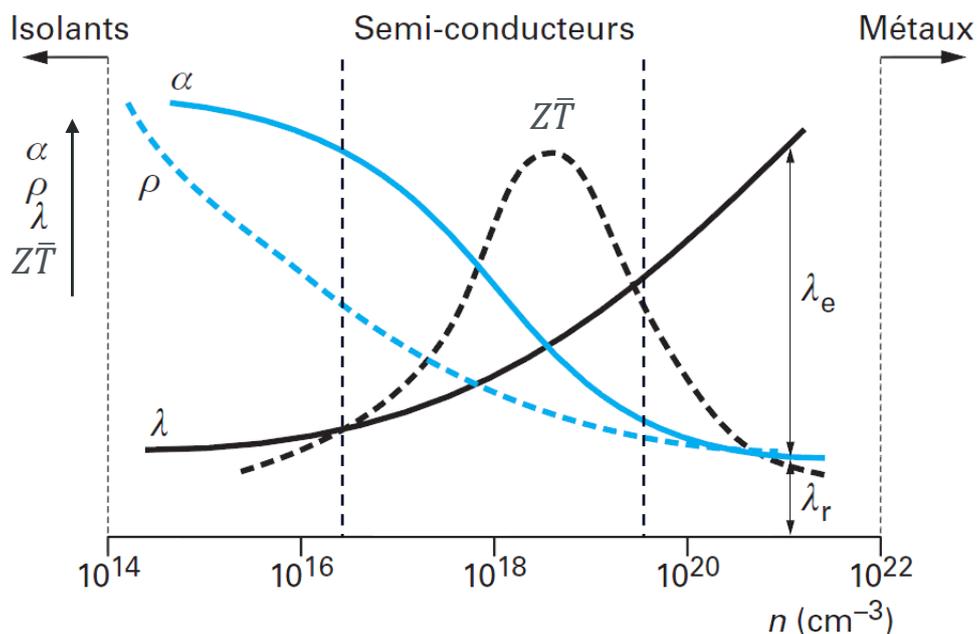


Figure 13 : Évolution des paramètres thermoélectriques en fonction de la concentration en porteurs de charge, n , à 300 K

Cette figure met en évidence le fait que le facteur de mérite dépend de paramètres qui sont intrinsèquement reliés entre eux, tous dépendant de la concentration en porteurs de charge et évoluant en sens inverse les uns des autres. Par exemple, une augmentation de la concentration en porteurs de charge, entraîne une diminution du coefficient Seebeck mais également une augmentation des conductivités électrique et thermique. On peut ainsi s'apercevoir qu'il existe une concentration en porteurs de charge optimale permettant de maximiser le $Z\bar{T}$ se situant dans le domaine des semi-conducteurs fortement dopés. En général, les concentrations optimales en porteurs de charge quant à l'obtention d'un facteur de mérite important, se situent entre 10^{19} et 10^{20} cm^{-3} , bien que chaque semi-conducteur possède son propre optimum.

Selon les propriétés évoquées dans les paragraphes précédents, un bon matériau thermoélectrique doit être perçu par les phonons comme un verre, dû à la faible conductivité thermique d'un verre, mais comme un cristal pour les électrons, du fait des bonnes propriétés électriques de cristaux [46]. Pour être performant, il faut donc que le semi-conducteur possède une structure cristalline complexe permettant d'inhiber la propagation des phonons. Afin d'y parvenir, des recherches ont montré qu'il y avait plusieurs degrés de liberté sur lesquels il était possible d'intervenir afin d'influencer le facteur de mérite [47]. Ils sont résumés sur la figure suivante (Figure 14) :

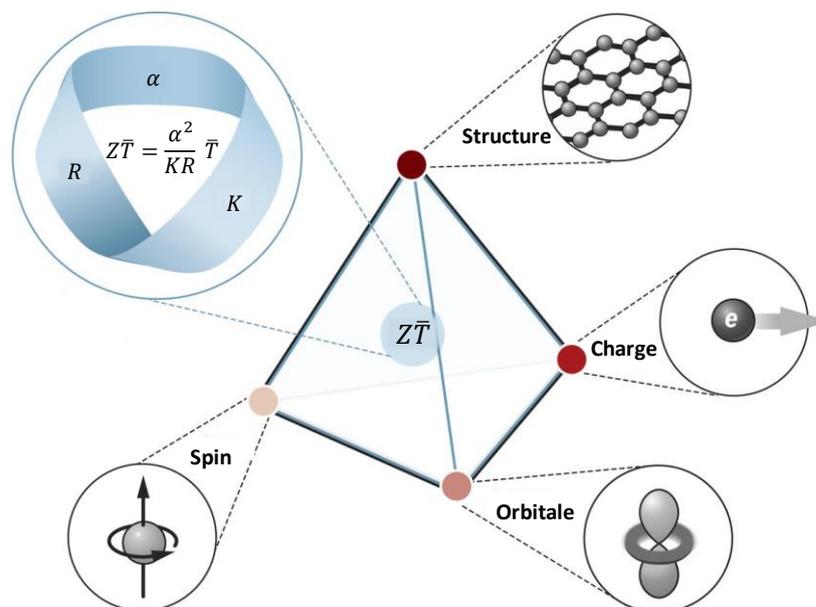


Figure 14 : Les degrés de liberté pouvant influencer le facteur de mérite

Ainsi, c'est à travers ces 4 degrés de liberté, qu'il est possible d'optimiser le facteur de mérite. Ces mécanismes contribuant au transport des porteurs de charge sont la clef pour permettre de comprendre les différentes interactions liées à la charge, aux orbitales, au spin [48] et à la structure du réseau. Par exemple, en jouant sur la complexité de la structure cristalline du semi-conducteur, il va y avoir une augmentation de la proportion de phonons optiques par rapport aux phonons acoustiques. Or, ce sont majoritairement les phonons acoustiques qui transportent la chaleur, ainsi, la conductivité thermique du semi-conducteur, sera d'autant plus faible que la structure sera complexe [49].

On peut également, par ajouts d'impuretés ou de défauts ponctuels, augmenter la diffusion de phonons diminuant ainsi la conductivité thermique [50]. De plus, comme nous l'avons évoqué dans le paragraphe 1.4.3, le dopage permet également l'amélioration des propriétés électriques du semi-conducteur [51]. D'autre part, en limitant le libre parcours moyen

des phonons, par nanostructuration, de manière à se rapprocher de la distance interatomique et donc d'une structure plus amorphe [52], le mécanisme de transport de chaleur est altéré et va suivre un mode de transport thermique aléatoire d'Einstein [53]. De plus la nanostructuration permet d'engendrer de fortes variations de la densité électronique, ce qui est favorable pour obtenir un large coefficient Seebeck sans diminuer la conductivité électrique du matériau [54].

1.5 Conversion de l'énergie

1.5.1 Module thermoélectrique

Dans la pratique, la conversion de l'énergie par effet Seebeck et par effet Peltier, s'établit par le biais de modules thermoélectriques. Ils sont constitués de thermocouples à base de semi-conducteurs de types n et p reliés par une jonction électrique. Pour se faire, les couples thermoélectriques doivent être reliés électriquement en série et thermiquement en parallèle [39]. La structure du dispositif la plus répandue est la structure dite en forme de π , comme vu précédemment, ce qui convient à la plupart des applications. De plus, le module est généralement supporté à l'aide de matériaux de substrat durs, tels que de la céramique, afin de fournir un support mécanique et une isolation électrique par rapport à l'environnement ambiant (Figure 15). Par conséquent, l'utilisation de la structure en π n'est pas flexible, ce qui limite considérablement le champ d'application pour la conversion d'énergie dans des espaces spécifiques [38].

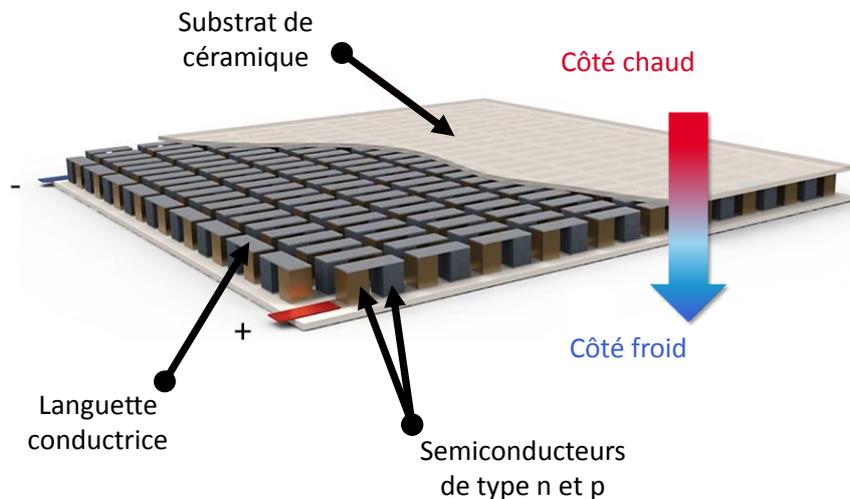


Figure 15 : Exemple de module thermoélectrique

1.5.2 Refroidissement par effet Peltier

Dans le cas du module thermoélectrique à effet Peltier, si l'on applique, par exemple une tension positive du côté de la région de type p, où les porteurs de charge majoritaires sont des trous, alors ces trous vont être repoussés vers la jonction. De même, les porteurs de charge de la région de type n, les électrons, vont également être repoussés vers cette même jonction, qui deviendra la jonction chaude. Or, ces porteurs de charge transportent de la chaleur. Ainsi, la surface d'où la chaleur est prise se refroidit tandis que l'autre face, qui accumule l'excédent de chaleur, devient chaude [55]. Il est intéressant de noter que le sens du transfert de chaleur

véhiculé par des porteurs de charge mis en mouvement par l'application d'une tension électrique peut être ajusté selon le sens de polarisation du courant (Figure 16). Les modules Peltier, sont surtout utilisés pour produire du froid, et présentent quelques avantages par rapport au système que l'on trouve dans un réfrigérateur. En effet, il n'y a aucune partie mobile, pas de bruit, une longue durée de vie et une faible consommation électrique. Etant toutefois de faible puissance, leur application dans la vie courante reste donc limitée à de petites productions de froid pour des mini frigos USB, ou réfrigérateurs de voyage, par exemple, bien que de récentes investigations soient menées notamment pour le secteur automobile [56].

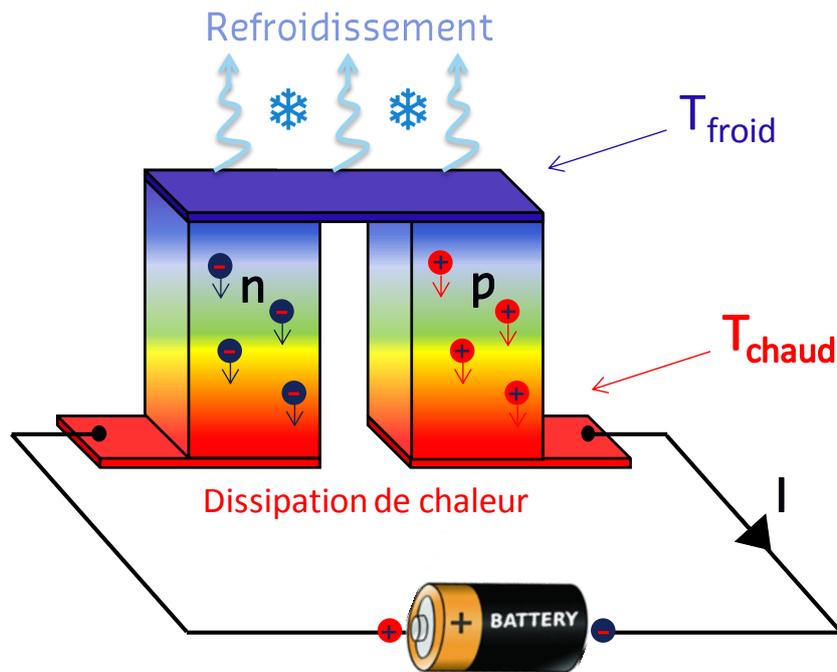


Figure 16 : Principe de l'effet Peltier

1.5.3 Génération d'énergie par effet Seebeck

Concernant la génération par effet Seebeck, lorsqu'on applique une différence de température entre les deux extrémités du module thermoélectrique, les électrons, porteurs de charge majoritaires dans le matériau de type n, et les trous, porteurs de charge majoritaires dans le matériau de type p, vont circuler du côté chaud vers le côté froid [38]. Il va ainsi se créer une différence de potentiel à travers le matériau que l'on peut récupérer sous forme de courant (Figure 17). Initialement, les tensions mises en jeu étant faibles, les modules thermoélectriques à effet Seebeck sont essentiellement utilisés dans de la microélectronique ou encore dans l'horlogerie [57]. Plus récemment, ces dispositifs ont suscité de l'intérêt dans des secteurs industriels, tels que l'aéronautique [58] et l'automobile [59], du fait de leurs applicatifs mettant souvent en jeu de grandes différences de températures.

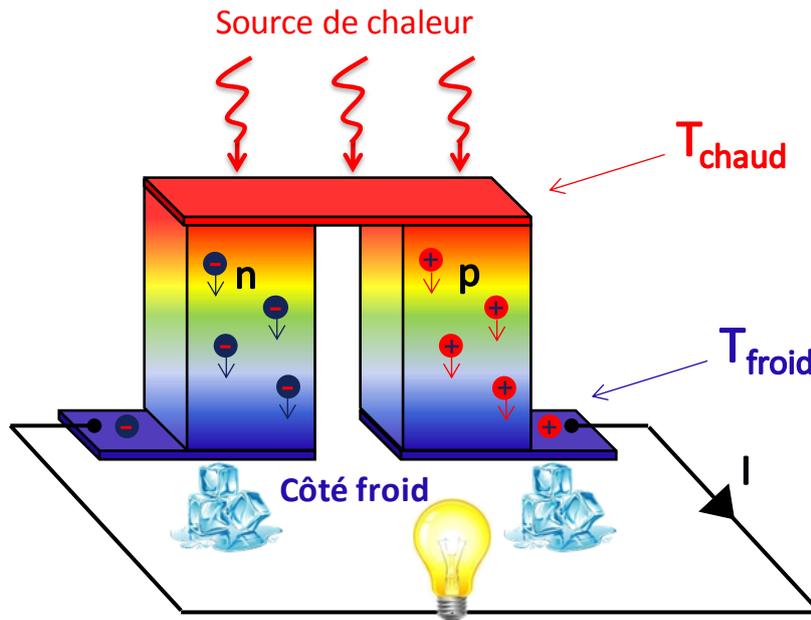


Figure 17 : Principe de l'effet Seebeck

1.6 Calculs de performances

1.6.1 Performances thermoélectriques par effet Peltier

Les convertisseurs thermoélectriques obéissent eux aussi aux lois de la thermodynamique. Ainsi, leur rendement ne peut aller au-delà du rendement d'une machine idéale de Carnot. Dans le cas des modules à effet Peltier, on parlera de coefficient de performance, COP , qui correspond, par exemple, en mode réfrigération, au rapport de la puissance frigorifique extraite de la surface froide Q_f , sur la puissance électrique fournie au module, P_e , pour une jonction :

$$COP = \frac{Q_f}{P_e} \quad \text{Eq. (I.15)}$$

avec :

$$Q_f = (\alpha_p - \alpha_n)IT_f - K\Delta T - \frac{1}{2}RI^2 \quad \text{Eq. (I.16)}$$

où :

$$\Delta T = T_c - T_f,$$

K , est la conductance thermique totale,

R , est la résistance électrique totale,

α_p et α_n , respectivement les coefficients Seebeck des matériaux n et p .

tels que :

$$K = \frac{\lambda_p S_p}{L} + \frac{\lambda_n S_n}{L} \quad \text{Eq. (I.17)}$$

et :

$$R = \frac{\rho_p L}{S_p} + \frac{\rho_n L}{S_n} \quad \text{Eq. (I.18)}$$

avec :

λ_p et λ_n , étant respectivement la conductivité thermique des matériaux p et n ,
 ρ_p et ρ_n , étant respectivement la résistivité électrique des matériaux p et n ,
 S_p et S_n , étant respectivement la section des branches des matériaux p et n et
 L , étant la longueur des branches des matériaux p et n .

Le premier terme de l'équation de Q_f est la puissance brute pompée par effet Peltier. Le second terme donne l'effet de la conductivité thermique au travers des branches p et n sous l'effet du gradient de température créé. Cet effet est toujours antagoniste à l'effet Peltier puisqu'il apporte au côté froid la chaleur retirée au côté chaud. Enfin, le dernier terme est l'expression de l'inévitable effet Joule qui se répartit pour moitié entre la face froide et la face chaude. On peut ainsi voir que Q_f sera maximal lorsque $\Delta T = 0$.

La tension U appliquée aux bornes du thermocouple est, compte tenu de l'effet Seebeck :

$$U = RI + (\alpha_p - \alpha_n)\Delta T \quad \text{Eq. (I.19)}$$

Si bien que la puissance électrique P_e , consommée par le couple unitaire est telle que :

$$P_e = UI \quad \text{Eq. (I.20)}$$

et donc :

$$P_e = RI^2 + (\alpha_p - \alpha_n)I\Delta T \quad \text{Eq. (I.21)}$$

Ainsi, l'expression du coefficient de performance devient [39] :

$$COP = \frac{(\alpha_p - \alpha_n)IT_f - K\Delta T - \frac{1}{2}RI^2}{RI^2 + (\alpha_p - \alpha_n)I\Delta T} \quad \text{Eq. (I.22)}$$

Le courant pouvant maximiser le COP peut être obtenu en résolvant l'équation :

$$\frac{d(COP)}{d(I)} = 0 \quad \text{Eq. (I.23)}$$

On trouve la solution suivante :

$$I_{COP} = \frac{\alpha\Delta T}{R(\sqrt{1 + Z_{pn}T_m} - 1)} \quad \text{Eq. (I.24)}$$

Ainsi, en injectant l'équation précédente, dans celle du COP , on trouve :

$$(COP)_{max} = \frac{T_f}{T_c - T_f} \frac{\sqrt{1 + Z_{pn}T_m} - \frac{T_c}{T_f}}{\sqrt{1 + Z_{pn}T_m} + 1} \quad \text{Eq. (I.25)}$$

avec :

$$T_m = \frac{T_c + T_f}{2} \quad \text{Eq. (I.26)}$$

et :

$$Z_{pn} = \frac{(\alpha_p - \alpha_n)^2}{[(\rho_p \lambda_p)^{1/2} + (\rho_n \lambda_n)^{1/2}]^2} \quad \text{Eq. (I.27)}$$

où, T_m est la température moyenne de fonctionnement et Z_{pn} est le facteur de mérite du thermocouple [60].

Si on veut maintenant déterminer la puissance de refroidissement maximale, $(Q_f)_{max}$, il faut trouver le courant électrique qui permet de maximiser Q_f , appelé I_q . Il faut pour cela résoudre :

$$\frac{d(Q_f)}{d(I)} = 0 \quad \text{Eq. (I.28)}$$

avec :

$$Q_f = (\alpha_p - \alpha_n)IT_f - K\Delta T - \frac{1}{2}RI^2 \quad \text{Eq. (I.29)}$$

on trouve alors :

$$I_q = \frac{(\alpha_p - \alpha_n)}{R} T_f \quad \text{Eq. (I.30)}$$

Ainsi en injectant cette équation dans l'expression de Q_f , on trouve $(Q_f)_{max}$, tel que [38] :

$$(Q_f)_{max} = \frac{(\alpha_p - \alpha_n)^2 T_f^2}{2R} - K(T_c - T_f) \quad \text{Eq. (I.31)}$$

Via un calcul similaire, on peut montrer que sous charge nulle ($Q_f = 0$), on peut abaisser, au maximum, la température de la jonction froide par rapport à la température de la jonction chaude, de telle sorte à avoir :

$$\Delta T_{max} = \frac{Z_{pn} T_c^2}{2} \quad \text{Eq. (I.32)}$$

Bien sûr, il suffit de raisonner à l'identique dans le cas du dispositif à effet Peltier en mode production de chaleur.

1.6.2 Performances thermoélectriques par effet Seebeck

Concernant les modules à effet Seebeck, on parlera cette fois-ci du rendement énergétique, η , qui est égal au rapport de la puissance électrique générée sur la puissance thermique délivrée par la source chaude, Q_c :

$$\eta = \frac{P_e}{Q_c} \quad \text{Eq. (I.33)}$$

avec :

$$Q_c = (\alpha_p - \alpha_n)IT_c + K\Delta T - \frac{1}{2}RI^2 \quad \text{Eq. (I.34)}$$

et :

$$P_e = (\alpha_p - \alpha_n)I\Delta T - RI^2 \quad \text{Eq. (I.35)}$$

où :

$$\Delta T = T_c - T_f,$$

K , est la conductance thermique totale,

R , est la résistance électrique interne,

α_p et α_n , respectivement les coefficients Seebeck des matériaux p et n .

On peut ainsi assimiler un module thermoélectrique à effet Seebeck, à un générateur de tension tel que $E_0 = \alpha(T_c - T_f)$ et de résistance électrique interne R [38].

On obtient alors l'expression η telle que :

$$\eta = \frac{(\alpha_p - \alpha_n)I\Delta T - RI^2}{(\alpha_p - \alpha_n)IT_c + K\Delta T - \frac{1}{2}RI^2} \quad \text{Eq. (I.36)}$$

Selon la même démarche que pour le coefficient de performance, le rendement du générateur peut être optimisé en jouant sur la résistance de charge, qui est liée au courant débité I selon [61] :

$$I = \frac{(\alpha_p - \alpha_n)}{R + R_c}(T_c - T_f) \quad \text{Eq. (I.37)}$$

où R est la résistance interne du module et R_c la résistance de charge.

En injectant l'expression de I dans celle de η , on obtient une équation de rendement en fonction de R et R_c .

Ainsi, en posant :

$$\mu = \frac{R_c}{R} \quad \text{Eq. (I.38)}$$

et :

$$\eta_c = \frac{\Delta T}{T_c} \quad \text{Eq. (I.39)}$$

où η_c correspond au rendement de Carnot,

On obtient [38] :

$$\eta = \frac{\mu\eta_c}{\left[\frac{KR(\mu + 1)^2}{\alpha^2 T_c} + (\mu + 1) - \frac{\eta_c}{2} \right]} \quad \text{Eq. (I.40)}$$

Comme précédemment, il est possible de maximiser η , en résolvant l'équation :

$$\frac{d(\eta)}{d(\mu)} = 0 \quad \text{Eq. (I.41)}$$

On trouve alors, une valeur optimale de μ , appelée μ_0 , telle que :

$$\mu_0 = \sqrt{1 + Z_{pn}} \quad \text{Eq. (I.42)}$$

Par conséquent, en injectant, cette dernière dans l'expression de η , on obtient le rendement maximum, η_{max} tel que [38]:

$$\eta_{max} = \frac{T_c - T_f}{T_c} \frac{\sqrt{1 + Z_{pn} T_m} - 1}{\sqrt{1 + Z_{pn} T_m} + \frac{T_f}{T_c}} \quad \text{Eq. (I.43)}$$

Déterminons à présent, la puissance maximale pouvant être générée par le module thermoélectrique :

On sait que :

$$P_e = (\alpha_p - \alpha_n) I \Delta T - R I^2 \quad \text{Eq. (I.44)}$$

et :

$$I = \frac{(\alpha_p - \alpha_n)}{R + R_c} \Delta T \quad \text{Eq. (I.45)}$$

Ainsi, et en injectant l'expression de I , dans celle de P_e , on obtient alors :

$$P_e = \frac{(\alpha_p - \alpha_n)^2 \mu}{R(\mu + 1)^2} \Delta T^2 \quad \text{Eq. (I.46)}$$

Alors pour obtenir la valeur de la puissance maximale, il faut résoudre :

$$\frac{d(P_e)}{d(\mu)} = 0 \quad \text{Eq. (I.47)}$$

On trouve alors que la puissance maximale, $P_{e_{max}}$, est obtenue pour $\mu = 1$, soit $R = R_c$.

On a alors :

$$P_{e_{max}} = \frac{(\alpha_p - \alpha_n)^2}{4R} \Delta T^2 \quad \text{Eq. (I.48)}$$

Mais on trouvera plus généralement l'expression suivante :

$$P_{e_{max}} = \frac{\alpha^2}{4R} \Delta T^2 \quad \text{Eq. (I.49)}$$

avec :

$$\alpha = (\alpha_p - \alpha_n) \quad \text{Eq. (I.50)}$$

où α correspond au coefficient Seebeck du couple thermoélectrique.

On trouvera également :

$$P_{e_{max}} = \frac{E_0^2}{4R} \quad \text{Eq. (I.51)}$$

avec :

$$E_0 = \alpha \Delta T \quad \text{Eq. (I.52)}$$

où E_0 représente la tension à vide délivrée par le couple thermoélectrique.

Ces équations valables pour un module constitué d'un seul thermocouple, peuvent alors être étendues à un module constitué de N thermocouples connectés électriquement en série et thermiquement en parallèle. Ainsi, les équations établies précédemment seront alors identiques en multipliant toutes les expressions par N . Finalement, on remarquera que, aussi bien dans le cas d'un module Peltier que dans le cas d'un module Seebeck, les expressions des rendements maximums, $(COP)_{max}$ et η_{max} , ne dépendent exclusivement que des conditions de température et du facteur de mérite $Z_{pn}T_m$, du thermocouple.

$$(COP)_{max} = \frac{T_f}{T_c - T_f} \frac{\sqrt{1 + Z_{pn}T_m} - \frac{T_c}{T_f}}{\sqrt{1 + Z_{pn}T_m} + 1} \quad \text{Eq. (I.53)}$$

et :

$$\eta_{max} = \frac{T_c - T_f}{T_c} \frac{\sqrt{1 + Z_{pn}T_m} - 1}{\sqrt{1 + Z_{pn}T_m} + \frac{T_f}{T_c}} \quad \text{Eq. (I.54)}$$

avec :

$$Z_{pn} = \frac{(\alpha_p - \alpha_n)^2}{[(\rho_p \lambda_p)^{1/2} + (\rho_n \lambda_n)^{1/2}]^2} \quad \text{Eq. (I.55)}$$

Maintenant que le calcul des performances a été abordé, il est important de noter que la plupart des matériaux thermoélectriques possèdent des structures complexes avec des types de dopants souvent différents et sont généralement adaptés à des domaines de températures spécifiques. Il paraît donc judicieux par la suite, de les présenter en fonction de leurs différentes plages d'utilisation.

1.7 Les matériaux thermoélectriques

1.7.1 Les différentes classes de matériaux thermoélectriques

Les paramètres microstructuraux, et donc les propriétés thermoélectriques qui en découlent, peuvent être contrôlés précisément selon la composition de l'alliage et de son histoire thermique. Les résultats les plus avancés sur la nanostructuration des matériaux thermoélectriques concernent le Tellurure de plomb (PbTe). Il a été le premier matériau étudié pour son intérêt en thermoélectricité jusqu'à 800 K.

Aujourd'hui de récents travaux démontrent une amélioration du $Z\bar{T}$ des matériaux nanostructurés, souvent associée à une diminution importante de la conductivité thermique de réseau [62]. Les figures suivantes présentent les principaux semi-conducteurs fortement dopés, de type n (Figure 18) et de type p (Figure 19), utilisés en thermoélectricité. Cette liste non exhaustive permet un classement selon leur température de travail optimale associée à leur $Z\bar{T}$ maximal [63-65] :

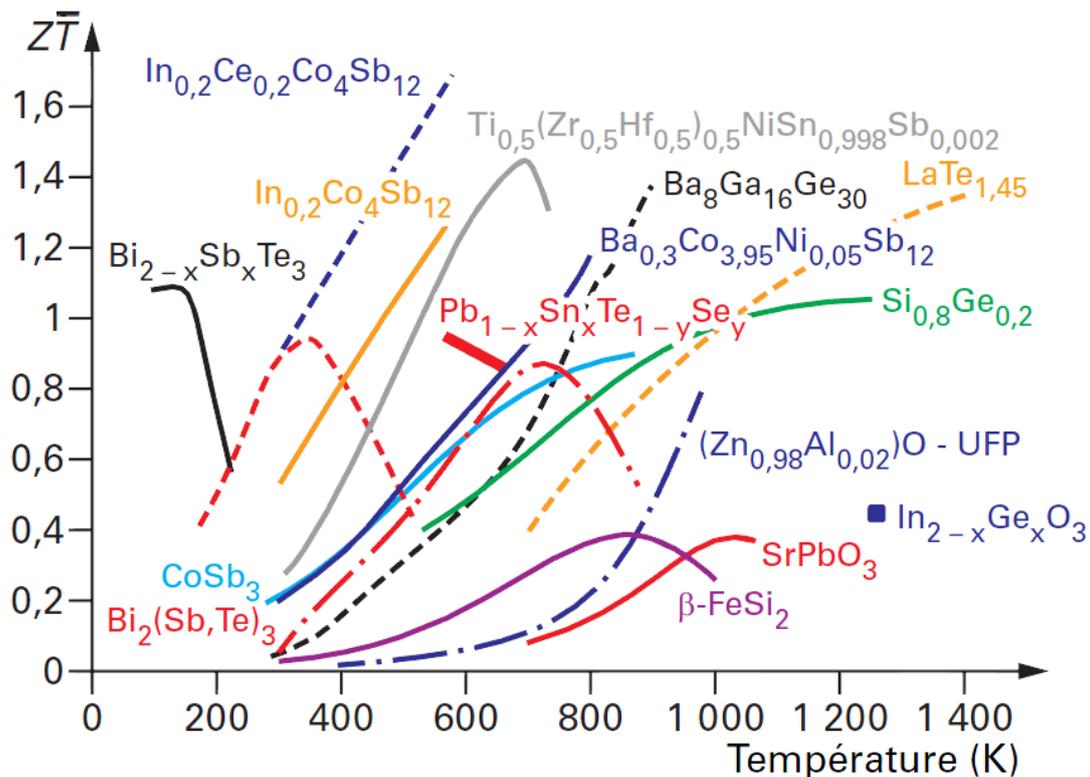


Figure 18 : Plus grandes valeurs de $Z\bar{T}$ pour les matériaux thermoélectriques de type n (non exhaustif-2009)

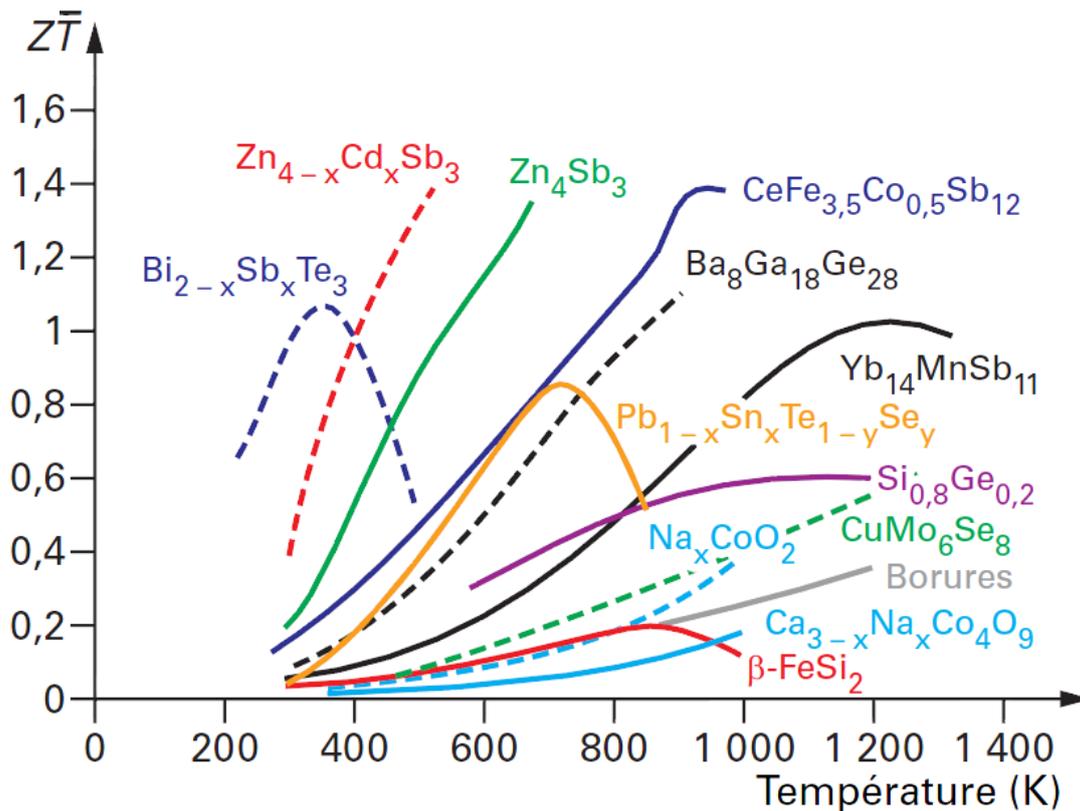


Figure 19 : Plus grandes valeurs de $Z\bar{T}$ pour les matériaux thermoélectriques de type p (non exhaustif-2009)

Ce sont tous des semi-conducteurs avec un faible gap (< 1 eV), possédant des propriétés thermoélectriques intéressantes. Certains de ces matériaux conventionnels sont connus et utilisés depuis des décennies, tandis que d'autres résultent de développements plus récents. Ils peuvent être classés selon des critères différents, tels que leur structure cristalline, leur rendement de conversion, leur coût ou encore leur plage de température. Par la suite nous allons les présenter selon trois groupes de température en fonction de la plage de température de leur fonctionnement idéal. Nous trouverons ainsi les matériaux à basse température (200-500 K), les matériaux à température moyenne (500-800 K) et les matériaux à haute température (> 800 K).

1.7.2 Les matériaux à basse température (200-500 K)

Le matériau le plus utilisé à basse température, est à base de tellure de bismuth Bi_2Te_3 . Ce sont généralement les chalcogénures de bismuth, les semi-conducteurs organiques, les matériaux composites et plus récemment le silicium, qui sont les plus adaptés pour des applications thermoélectriques à basse température. Les chalcogénures de bismuth, dont les propriétés sont connues depuis les années 1950 [66], ont joué un rôle important dans l'histoire de la thermoélectricité et continuent d'être un incontournable du commerce, avec un record de $Z\bar{T}$ de 1,9 à 323 K pour le composé $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ qui a été atteint via ajouts de défauts de type dislocations [67]. Combiné à du tellure d'antimoine, Sb_2Te_3 , il est possible d'atteindre de meilleures performances [68]. L'inconvénient majeur de ces matériaux réside dans le fait de la rareté du tellure ainsi que de la relative toxicité à la fois du tellure et du bismuth [69, 70]. Ceci pose donc un problème quant à la production en masse de ce matériau et les problématiques environnementales actuelles. Toutefois, il est à noter que les matériaux à base de tellure de

bismuth ont été les matériaux de prédilection dans une grande variété de dispositifs thermoélectriques commerciaux ayant des applications dans la réfrigération et la régulation de la température pour des instruments scientifiques, par exemple. Ils sont également présents dans des applications de récupération de la chaleur rejetée provenant de processus de combustion ou même de circuits électroniques. Aujourd'hui, ce composé est toujours d'actualité et des recherches montrent que l'ajout de nanoparticules de carbure de silicium (SiC), permet d'augmenter ses performances et de limiter sa toxicité, le rendant ainsi encore plus attractif sur le marché [71]. Ensuite, le silicium a également été envisagé pour des applications à température ambiante [72]. Des résultats récents ont montré la possibilité d'augmenter son rendement de conversion [73, 74], ce qui suscite encore de l'intérêt quant au silicium en tant que matériau thermoélectrique à basse température, du fait de sa facilité d'intégration et de son faible coût.

Dans la même plage de température, on trouve une nouvelle classe de matériaux, récemment découverte, les semi-conducteurs organiques. Des résultats récents ont rapporté des $Z\bar{T}$ très prometteurs [75]. Malgré leurs faibles performances vis-à-vis des autres matériaux, ils présentent d'autres propriétés spécifiques, telles que leur flexibilité, leur capacité d'isolation thermique mais aussi la possibilité de les produire en solution, ce qui pourrait représenter un avantage en termes de coût ainsi que pour la production à grande échelle chez un industriel. De plus, ces composés organiques sont généralement non toxiques, et peuvent parfois être synthétisés à partir de ressources renouvelables leur donnant ainsi de l'intérêt pour des applications de niche innovantes, telles que la récupération d'énergie dans la microélectronique ou l'alimentation de dispositifs de basse consommation. Cependant, alors que les matériaux organiques de types p ont connu des progrès significatifs au cours des dernières années, les matériaux de type n font toujours défaut. Nous reviendrons sur cette nouvelle classe de matériaux plus longuement par la suite.

1.7.3 Les matériaux à moyenne température (500-800 K)

Les matériaux thermoélectriques ayant une plage d'utilisation à des températures moyennes, représentent un domaine d'étude important car ils pourraient avoir un impact important quant à la récupération d'énergie dans les secteurs industriels du transport, notamment dans le secteur de l'automobile. Parmi cette classe de matériaux, on trouve les skutterudites, les clathrates, les half-Heusler, les chalcogénures de plomb, le Zn_4Sb_3 , le Mg_2Si et aussi les matériaux de type TAGS (Tellure-Antimoine-Germanium-Argent). Ces matériaux ont généralement en commun une faible conductivité thermique due principalement à leur structure cristalline complexe. Une fois remplie d'atomes lourds, de nouveaux modes de diffusion des phonons vont apparaître, ce qui va engendrer une baisse de la conductivité thermique [76]. Aujourd'hui, le matériau le plus utilisé est le tellure de plomb, PbTe. Cependant, c'est le matériau de type n qui présente aujourd'hui les meilleures performances. Ainsi, afin d'optimiser le module thermoélectrique, on l'associe généralement avec un matériau de type TAGS (Tellure-Antimoine-Germanium-Argent), pour la branche p [77].

Les skutterudites ont montré des $Z\bar{T}$ de l'ordre de 1 [78, 79], tandis que les clathrates ont montré des $Z\bar{T}$ possibles de 1.7 à 800 K [80]. Cependant le haut degré de complexité de ces matériaux, tant d'un point de vue de leur grand nombre d'atomes différents que de leur stœchiométrie, rend leur synthèse et leur application industrielle très difficile.

Les chalcogénures de plomb ont été parmi les premiers matériaux issus du commerce à être exploités par la NASA depuis les années 1960. Ils font encore partie des matériaux les plus performants dans le domaine des températures moyennes, présentant un $Z\bar{T}$ moyen de 1.7 entre 300 K et 900 K [81]. De plus, ces composés ont l'avantage d'être stables mécaniquement, mais la toxicité du plomb accompagnée de la rareté du tellure s'opposent à leur production à une échelle industrielle. Cependant, ces matériaux présentent souvent de meilleures performances pour leurs composés de type n, c'est par exemple le cas du tellure de plomb (PbTe). Ainsi, la branche p est généralement constituée de TAGS, ce qui permet d'obtenir des facteurs de mérite supérieurs à l'unité à 700 K uniquement pour le type p [82].

Les composés half-Heusler sont connus pour leur robustesse mécanique et leur stabilité thermique. Ils sont traditionnellement décrits comme des matériaux intermétalliques et peuvent également être utilisés à de hautes températures. En revanche, ils ont l'inconvénient de présenter un déséquilibre de performance, les matériaux de type n, $Z\bar{T} = 0.7$, sont généralement plus performants que ceux de type p, $Z\bar{T} = 0.5$, comme le montre la publication de Bartholomé et al. [83].

Les siliciures, représentent une classe de matériaux thermoélectriques relativement nouvelle. Ils constituent un groupe de matériaux intéressants pour la génération d'énergie, du fait de leurs bonnes propriétés thermoélectriques, leurs faibles coûts en matières premières ainsi que de leurs bonnes stabilités mécanique et chimique. De plus, les matériaux thermoélectriques à base de silicium suscitent un réel intérêt car le silicium, en plus d'être écologique, est l'un des éléments les plus abondants de la croûte terrestre, après l'oxygène [84]. Cela rend sa production peu coûteuse par rapport à d'autres matériaux thermoélectriques. Des travaux ont montré un $Z\bar{T}$ de 1.4 à 800 K pour le composé de type Mg_2Si [85]. Cependant, en particulier pour Mg_2Si , la stabilité, dans des conditions normales d'utilisation, nécessite encore d'être améliorée.

1.7.4 Les matériaux à haute température (>800 K)

Les matériaux thermoélectriques qui fonctionnent dans une plage de température supérieure à 800 K présentent un intérêt particulier pour la génération d'électricité, notamment dans le domaine du spatial. On y trouve, des alliages de silicium-germanium, des oxydes et des composés faisant l'objet de recherches plus récentes, appelés phases de Zintl. C'est cependant le composé SiGe qui présente les meilleurs $Z\bar{T}$, avec des valeurs supérieures à 1 pour des températures de 1073 K à 1273 K [86]. Ce matériau, très stable thermiquement, a d'abord été utilisé pour le spatial et a été utilisé dans la conception d'un générateur thermoélectrique à radio-isotopes mis au point par le Jet Propulsion Laboratory en 1977 [87, 88]. Le silicium, présente une conductivité électrique élevée, mais aussi une conductivité thermique élevée. Une fois couplé au germanium, ce composé de silicium-germanium forme une solution solide sans composé intermétallique. Ceci engendre une baisse de la conductivité thermique. Ainsi, des facteurs de mérite de l'ordre de 1 pour le type n et de 0.6 pour le type p sont obtenus avec le composé $Si_{0.8}Ge_{0.2}$ à des températures voisines de 1200 K [89]. Comme dit précédemment, le silicium a le grand avantage d'être non toxique et d'être abondant. En revanche, le germanium est beaucoup plus rare et coûteux. En conclusion, de nouvelles investigations permettant une réduction supplémentaire de la teneur en germanium doivent être menées afin d'améliorer le facteur de mérite et de réduire le coût de ce composé.

Les oxydes présentent des structures complexes, de fortes anisotropies structurales et présentent un potentiel important pour des applications futures à haute température, notamment grâce à leur non toxicité et leurs faibles coûts. Les oxydes étaient d'abord considérés comme de mauvais matériaux thermoélectriques du fait de leur grande différence d'électronégativité et de leur conductivité thermique élevée. Depuis, des recherches ont montré des oxydes avec des structures plus complexes, permettant de diminuer leur conductivité thermique et ainsi d'atteindre une valeur de $Z\bar{T}$ de l'ordre de 1, malgré des performances qui étaient jusqu'alors limitées en raison d'une faible mobilité en porteurs de charge [90-93].

Enfin, concernant les phases de Zintl, cette classe de matériaux fait référence à des composés intermétalliques qui obéissent à un ensemble commun de règles décrivant leur structure et leurs liaisons. En général, leur structure est composée de polyanions liés de manière covalente, entourés de cations qui donnent leurs électrons de valence afin d'obtenir un équilibre de charge global [94]. Bien que les matériaux de type p fonctionnent généralement assez bien pour des applications de niche à des températures élevées, les matériaux de type n doivent encore être améliorés de manière significative. Aujourd'hui encore, de nombreuses phases de Zintl restent à l'état de recherche ou n'ont pas encore été investiguées [95].

1.7.5 Conclusion

Pour conclure, nous pouvons dire que d'énormes progrès ont été faits ces dernières années, depuis les premiers matériaux semi-conducteurs, comme le montre la figure suivante à travers une liste non exhaustive des matériaux thermoélectriques (Figure 20) [38, 63, 64] :

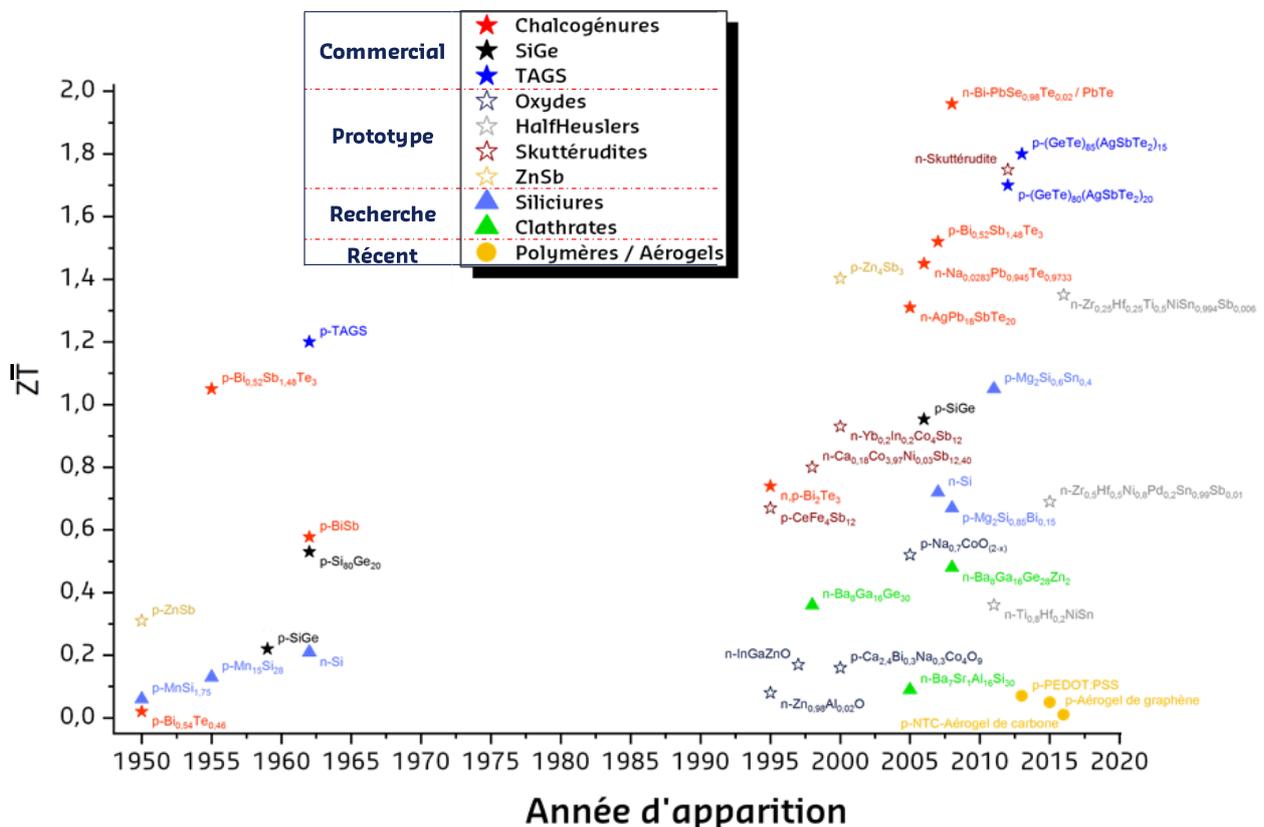


Figure 20 : Évolution du facteur de mérite dans le temps

Aujourd'hui certains matériaux sont dans le commerce, d'autres sont à l'état de recherche avancée voire de prototypes et enfin d'autres font l'objet de nouvelles recherches. Il apparaît maintenant que le spectre d'application de ces matériaux s'est grandement élargi [39]. Cependant, des recherches sont encore nécessaires visant à la continue amélioration du facteur de mérite et à l'utilisation de matériaux abondants, non toxiques, peu coûteux et industrialisables à grande échelle. Cependant, d'autres contraintes sont également à prendre en compte en parallèle, notamment dans la conception même du module thermoélectrique dans son ensemble. En effet, il doit répondre à des exigences mécaniques et thermiques très spécifiques, tout en préservant les propriétés thermoélectriques des matériaux utilisés. Ainsi, le module doit répondre à des problèmes de contacts électriques et d'échanges de chaleur selon une architecture qui lui est propre.

Ayant connaissance de ces dernières considérations, il faut bien comprendre que le $Z\bar{T}$, qui est fondamental pour l'évaluation des propriétés thermoélectriques des matériaux, ne peut être considéré comme étant l'unique paramètre à prendre en compte lors de l'évaluation des performances thermoélectriques pour un applicatif donné : une évaluation des aspects coûts et impacts environnementaux doit également être prise en compte. Ces différents aspects sont étroitement liés au développement des nouveaux matériaux thermoélectriques, associés à leurs divers procédés de synthèse. C'est pourquoi, avant de décrire la méthode générale de fabrication d'un module thermoélectrique, nous allons aborder les divers procédés de synthèse des matériaux thermoélectriques, généralement rencontrés.

1.8 Fabrication du module thermoélectrique

1.8.1 Synthèse des matériaux

De manière générale, la synthèse des matériaux est réalisée par broyage de poudres des éléments constitutifs, ou bien par des procédés de fusion [96, 97]. Bien que ces procédés puissent être longs, ils permettent d'atteindre un rendement élevé. En revanche, leur mise en place permettant d'obtenir de manière répétée une composition spécifique peut parfois être difficile [98]. Une énergie suffisamment importante doit être fournie au système afin de permettre un mélange complet. Par conséquent, une légère modification dans le processus de synthèse peut entraîner des changements de phases, puis des modifications de microstructures et donc des propriétés thermoélectriques différentes.

Par ailleurs, avec l'avènement de nouveaux matériaux thermoélectriques tels que les matériaux à couches minces, de nouveaux procédés de synthèse ont vu le jour. Des structures telles que des super-réseaux et des nanofils ont été proposées et sont fabriquées par méthodes de dépôts en phase vapeur, croissances, gravures chimiques et procédés de nanofabrication. Cependant, ces techniques très récentes, ne sont pas les plus utilisées [99], même si elles donnent naissance à de nouvelles architectures de modules thermoélectriques telles que des structures flexibles, en forme d'empilements multicouches ou de cascades, voire en forme de feuillets.

1.8.2 Assemblage du module thermoélectrique

Comme énoncé précédemment, le processus de fabrication des modules thermoélectriques est une étape clef qui doit être parfaitement maîtrisée afin d'obtenir les meilleures performances possibles. Plusieurs architectures de modules thermoélectriques sont envisageables selon les cas spécifiques d'utilisation. On peut par exemple y trouver des dispositifs monoétage ou multiétage. De plus, afin d'augmenter leur fiabilité, une structure de dispositif monobranche peut être envisagée, où un seul type de matériau thermoélectrique constitue le module [100, 101]. Cependant, ses performances thermoélectriques sont considérablement réduites et c'est pour cela que l'architecture généralement rencontrée est composée de 2 types de matériaux n et p, comme nous allons le voir par la suite.

Par opposition au développement et à la caractérisation des matériaux, où le problème de rendement est directement lié à la synthèse, il y a beaucoup plus d'étapes qui vont entrer en jeu durant le processus de fabrication du module [84]. Une fois que le matériau est synthétisé sous forme de poudre ou autre, il est consolidé en lingots, généralement par pression à chaud ou par frittage. Les lingots sont ensuite découpés afin de former les branches thermoélectriques. Durant cette étape, la fragilité du matériau devient une préoccupation majeure. De plus, cette étape conduit le plus souvent à des géométries de découpe limitées, du fait des outils de découpage. Toute modification de structure, type microfissure, de la branche thermoélectrique peut entraîner une modification des résistances thermique et électrique, ce qui aura un impact direct sur les performances thermoélectriques du matériau. Ensuite, les branches de type n et p sont positionnées dans une matrice que l'on place dans un four pour le traitement thermique afin d'augmenter les performances du module thermoélectrique. Puis, lors de l'étape de métallisation, plusieurs couches métalliques sont déposées sur les branches thermoélectriques afin d'établir des points de contact électrique. Par la suite, des électrodes sont placées au-dessus de la matrice, puis collées par traitement thermique, avant d'assembler le module. La dernière étape consiste à placer un revêtement supérieur qui assure l'isolation électrique des électrodes à l'interface ainsi que la protection contre la corrosion. Enfin, des fils sont connectés aux deux zones de contact du module, permettant sa mise en œuvre [38].

Le processus global, de fabrication d'un module thermoélectrique diffère selon le type de matériau thermoélectrique utilisé, la figure suivante (Figure 21) fournit à titre d'exemple, le processus le plus généralement rencontré [102] :

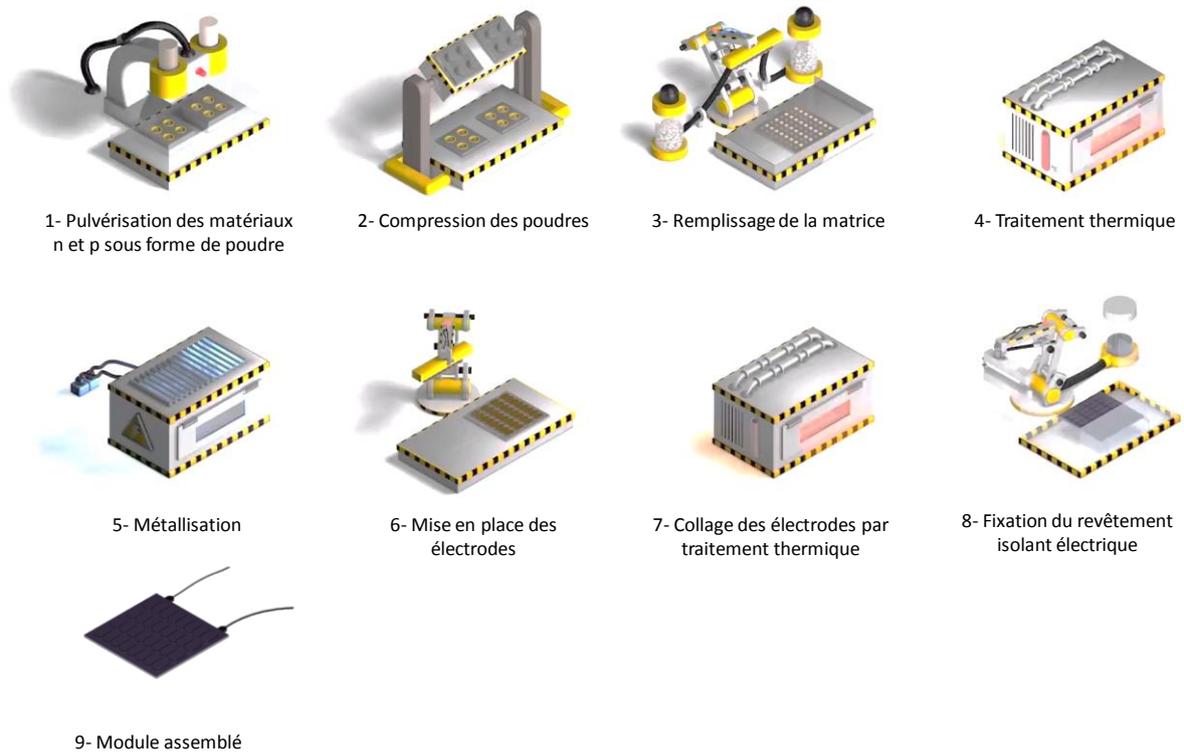


Figure 21 : Processus général de fabrication d'un module thermoélectrique

1.8.3 Considérations financières

Actuellement, les modules commerciaux sont le plus souvent fabriqués à partir de BiTe, PbTe et SiGe. Or, leur coût élevé contribue fortement à l'intérêt de développer de nouveaux matériaux à base de siliciures, d'oxydes, ou de certains polymères qui sont moins onéreux [103]. Il est à noter que le coût des matériaux dépend fortement de leur composition et peut varier de plusieurs ordres de grandeur en particulier quand un matériau relativement peu coûteux est dopé avec un élément coûteux. Le dopage permet d'obtenir de meilleures performances, toutefois, il est important d'avoir en considération une idée du coût de revient du matériau final. En effet, le degré de pureté du composé utile dans la synthèse du matériau final, affecte directement le coût. Plus le degré de pureté est élevé, plus le coût sera important.

Les figures suivantes illustrent les coûts de divers matériaux thermoélectriques sur la base du prix de leur matière première (Figure 22 ; Figure 23) [104-106] :

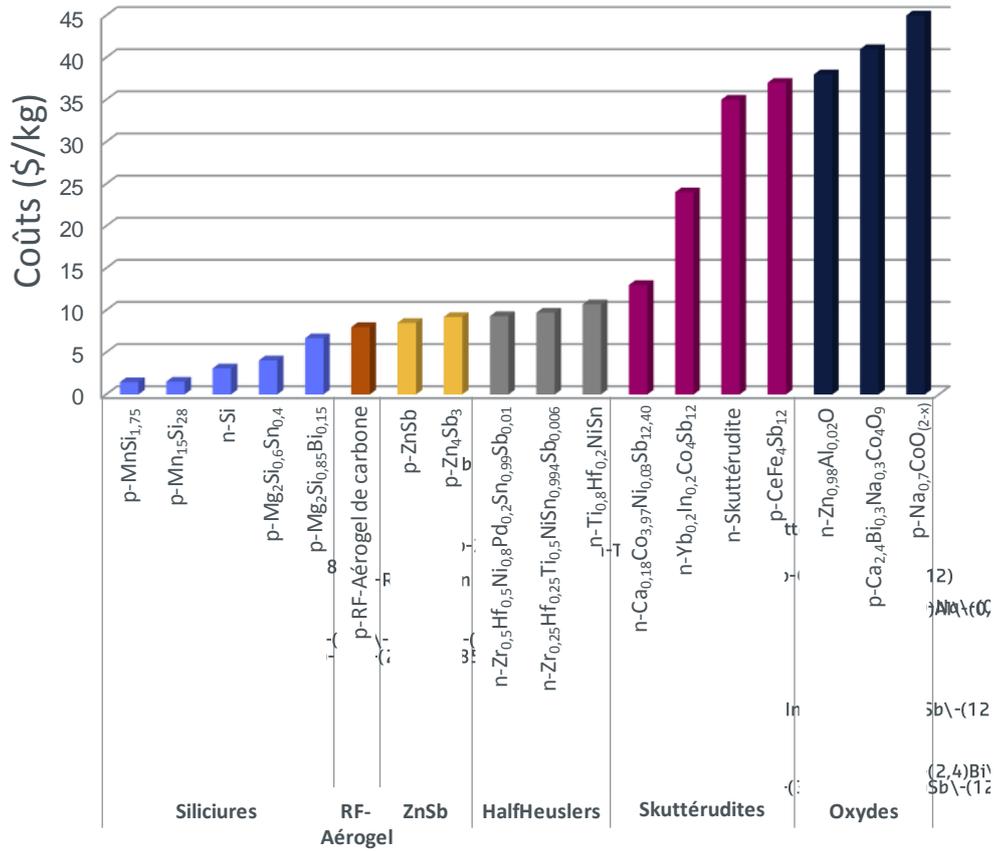


Figure 22 : Coût des principaux matériaux thermoélectriques sur la base du prix de leur matière première (1/2)

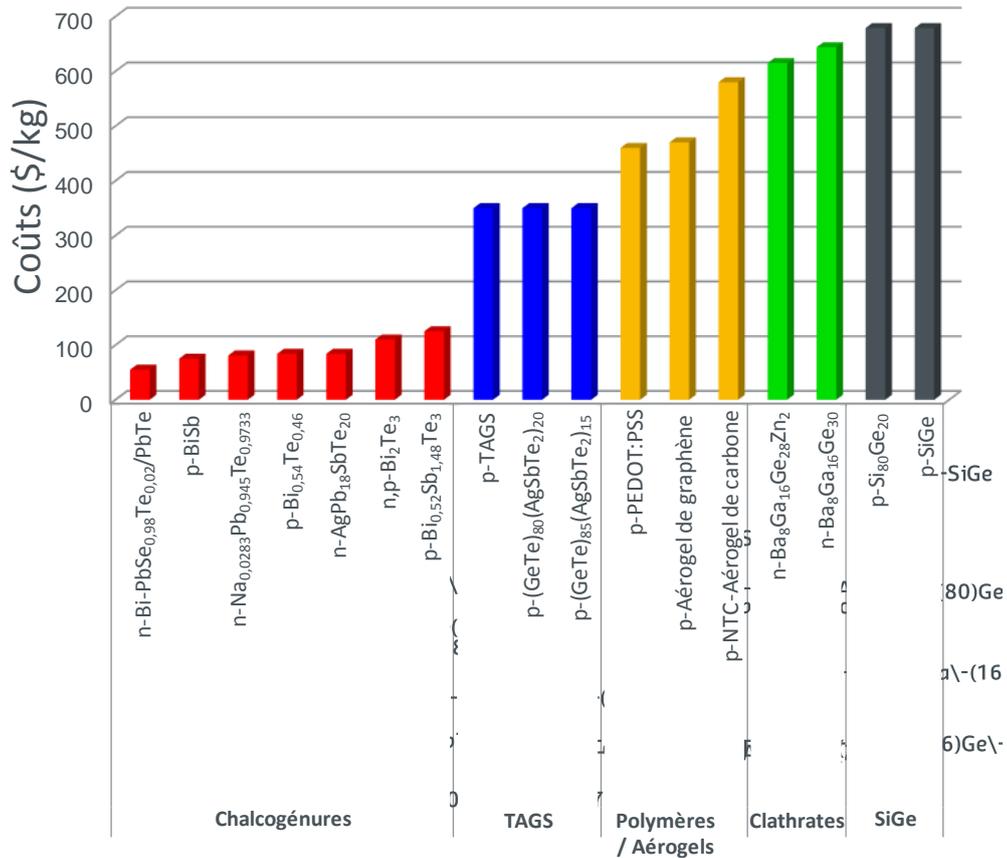


Figure 23 : Coût des principaux matériaux thermoélectriques sur la base du prix de leur matière première (2/2)

En plus des coûts des matières premières, il est également important de tenir compte des coûts de fabrication et d'assemblage des modules. Particulièrement avec l'avènement des matériaux thermoélectriques nanostructurés, le coût des techniques de fabrication peut varier considérablement. C'est le cas par exemple, avec les procédés de dépôt par jet moléculaire (épitaxie) sur des matériaux de couches minces, comparé aux matériaux de type bulk. A travers une analyse de coûts/Performance, il est possible de déterminer le coût en \$/W pour les modules thermoélectriques à génération électrique par effet Seebeck [106]. On s'aperçoit alors qu'il est possible d'avoir un meilleur rapport \$/W selon les procédés de synthèse utilisés ainsi que les composants nécessaires à l'assemblage du module (substrat en céramique et échangeur de chaleur). Par exemple, une étude a été réalisée afin d'estimer le coût de revient en \$/W selon plusieurs types de matériaux thermoélectriques, issus de différents procédés de fabrication tels que [105]:

- Un matériau de type bulk : $\text{Bi}_{0.52}\text{Sb}_{1.48}\text{Te}_3$
- Un matériau de type nanobulk : $\text{Bi}_{0.52}\text{Sb}_{1.48}\text{Te}_3$
- Un matériau de type super réseau : $\text{Bi-doped PbSe}_{0.98}\text{Te}_{0.02}/\text{PbTe}$
- Un matériau de type nanofil : Si

Les données utilisées pour cette analyse proviennent de différents professionnels [107-112]. Les résultats sont présentés dans la figure suivante (Figure 24) :

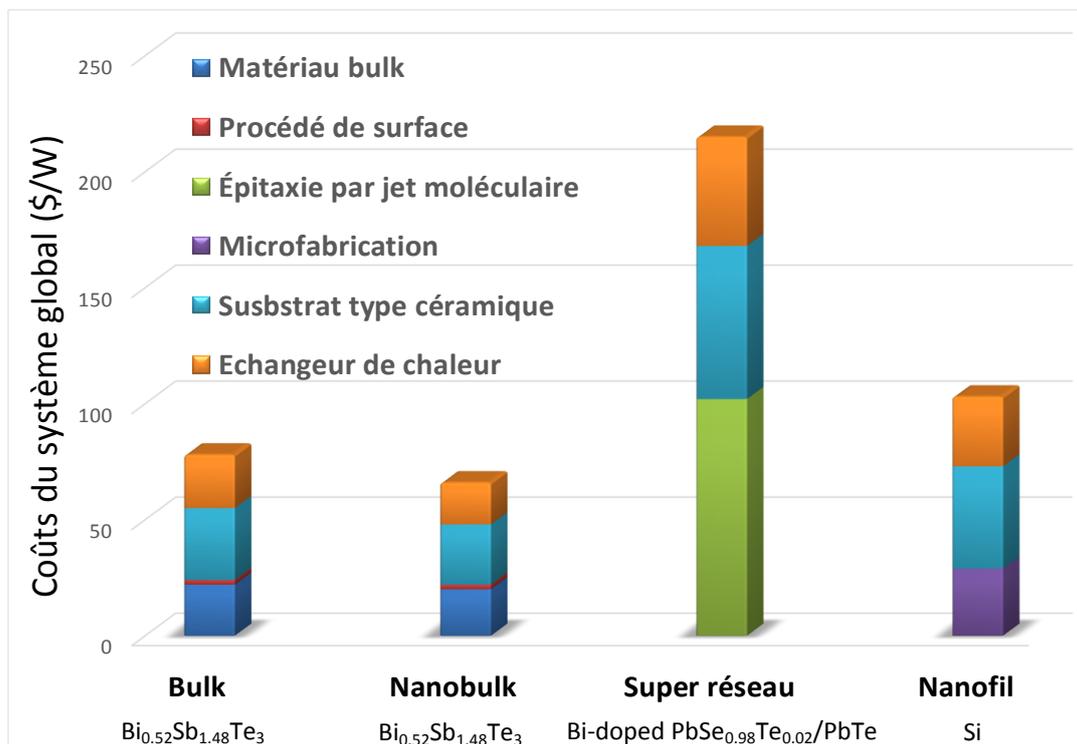


Figure 24 : Exemple de coût de revient en \$/W pour différentes classes de fabrication de matériaux thermoélectriques

On s'aperçoit rapidement que pour les modules à effet Seebeck, les coûts des plaques céramiques et échangeurs thermiques représentent la majeure partie du coût global. Pourtant ces éléments sont souvent indispensables. En effet, les échangeurs thermiques permettent d'augmenter les performances thermoélectrique en améliorant les transferts de chaleurs tandis que les substrats de type céramique permettent d'avoir une bonne isolation électrique ainsi qu'une

meilleure tenue mécanique de l'ensemble du module. Concernant les classes de matériaux, un nanobulk présente généralement une conductivité thermique plus faible que son homonyme en version bulk [64]. Ainsi, de meilleures performances sont obtenues, réduisant le prix de revient du watt.

Ensuite, les matériaux de type nanofil peuvent nécessiter des processus de microfabrication, comme c'est le cas ici. Ceci conduit le plus souvent à un coût relativement réduit qui est directement lié au nombre d'étapes de fabrication ainsi qu'au volume final à atteindre.

Puis, pour les matériaux de type super réseau, ils sont fabriqués via épitaxie par jets moléculaires, ce qui nécessite beaucoup d'heures de dépôt et une épaisseur très spécifique. Ainsi, bien que leur performance s'en voit accrue, leur coût de manufacture reste en général plus élevé que les autres types de matériaux.

Enfin, cette étude a permis de mettre en évidence les différences de coût liées à différents systèmes. Selon le type de matériau choisi ainsi que sa température de fonctionnement, non seulement les propriétés thermoélectriques ne seront pas les mêmes, mais également, les procédés de fabrication du modules seront différents. Par exemple pour les matériaux de type superréseau, des améliorations doivent encore être amenées au niveau du $Z\bar{T}$ afin de réduire encore le rapport \$/W.

Pour conclure, l'abondance des pertes de chaleur et la demande accrue en vue d'améliorer l'efficacité énergétique des procédés, font des dispositifs thermoélectriques à effet Seebeck, une technologie très prometteuse. Afin d'être compétitifs, les prochains matériaux devront être compatibles avec une production à grande échelle, tout en étant chimiquement et thermiquement stables, peu coûteux et devront tenir compte des enjeux environnementaux actuels.

1.9 Applications thermoélectriques

1.9.1 Réfrigérateur thermoélectrique

Le marché mondial des dispositifs thermoélectriques à refroidissement (effet Peltier) est bien plus développé que celui des générateurs thermoélectriques (effet Seebeck) [113]. Même si l'efficacité énergétique du système thermoélectrique reste faible par rapport à celle des systèmes traditionnels tels que des pompes à chaleur, il existe cependant des avantages à utiliser des refroidisseurs thermoélectriques. Ils sont plus légers, plus petits, silencieux et ne comportent aucune pièce mobile. Ils restent cependant appropriés pour des applications de faible puissance du fait de leur coefficient de performance relativement faible. Aujourd'hui, la réfrigération par thermoélectricité concerne des domaines variés où le système requiert une grande fiabilité, un espace confiné, une contrainte de poids ou encore un contrôle de température plus précis. Le marché le plus important concerne de petits dispositifs domestiques tels que les valises pique-nique, refroidies par le courant continu des batteries des véhicules et bateaux, ou encore des petits frigo-bar. Un système a également été envisagé pour maintenir des valises médicales à basse température. Concernant la réfrigération à plus haute puissance, des dispositifs thermoélectriques ont été utilisés pour la climatisation de sous-marins ainsi que la climatisation de cabines de conducteurs de trains [114]. De plus, Apple utilise actuellement des dispositifs thermoélectriques permettant le refroidissement de puces électroniques d'ordinateurs, via des matériaux à couches

minces, ce qui permet d'avoir une densité de puissance plus élevée que celle obtenue par un ventilateur [115]. Enfin, concernant le secteur automobile, la société Américaine Amerigon a développé un siège de voiture avec un système de refroidissement thermoélectrique.

Un tableau récapitulatif des principales applications associées à la réfrigération thermique est présenté ci-dessous (Tableau 3) [116] :

Militaire/Spatial	Refroidissement électronique; combinaisons réfrigérées; réfrigérateurs portables et capteurs infrarouges; refroidissement de diodes laser
Produits de consommation	Réfrigérateurs portables; réfrigérateurs pour mobil home; glacières de pique-nique; casques de moto réfrigérés; valises médicales
Laboratoires et équipements scientifiques	Refroidisseur de tubes photomultiplicateurs; refroidisseurs de diode laser; refroidisseur d'appareil à induction; refroidisseurs de circuits intégrés; plaques froides de laboratoire; chambres froides
Contrôle de température industriel	Boîtiers NEMA; protection de l'environnement; microprocesseurs pour PC; robotique; stabilisateur de la température pour impression
Equipements dans la restauration	Distributeurs de crème fouettée; distributeurs de beurre; distributeurs de portions individuelles alimentaires
Divers	Réfrigérateurs pharmaceutiques; refroidisseur de siège d'automobile; refroidisseur d'eau dans un aéronef; fourgons réfrigérateurs; équipement médical de diagnostic; coussin thérapeutique

Tableau 3 : Dispositifs commerciaux à réfrigération thermoélectrique

1.9.2 Générateur thermoélectrique

Au même titre que les modules thermoélectriques à réfrigération, les modules à génération d'électricité présentent l'avantage d'être extrêmement fiables et silencieux, car ils ne comportent aucune pièce mécanique en mouvement et nécessitent beaucoup moins de maintenance. Ils sont de petite taille, légers et sont capables de fonctionner à des températures élevées pour des applications de petite échelle à faible consommation électrique. Bien que la puissance électrique de sortie d'un tel module soit faible, la tension de sortie peut être augmentée à l'aide d'un amplificateur et d'un convertisseur de tension continue DC-DC de faible consommation. Ainsi, à l'aide d'un algorithme de recherche du point de fonctionnement maximum appelé MPPT (Maximum Power Point Tracking) il est possible d'utiliser le module thermoélectrique à son point de fonctionnement optimal [117]. Ce convertisseur doit d'abord convertir la puissance électrique du générateur afin de l'adapter au système de stockage ou d'utilisation. Puis, son rôle est d'adapter son impédance d'entrée de façon à utiliser le générateur à son point de fonctionnement maximum. Enfin un système de mise en veille est souvent recommandé afin de ne pas consommer d'énergie lorsque le module n'est pas sollicité. La puissance ainsi accumulée et stockée peut ensuite servir à la recharge d'un supercondensateur, pour une application future telle que l'alimentation de capteurs par exemple (Figure 25) [61]. L'intérêt d'un supercondensateur dans le système est de permettre d'atteindre des niveaux de courant beaucoup plus élevés, sur une courte période.

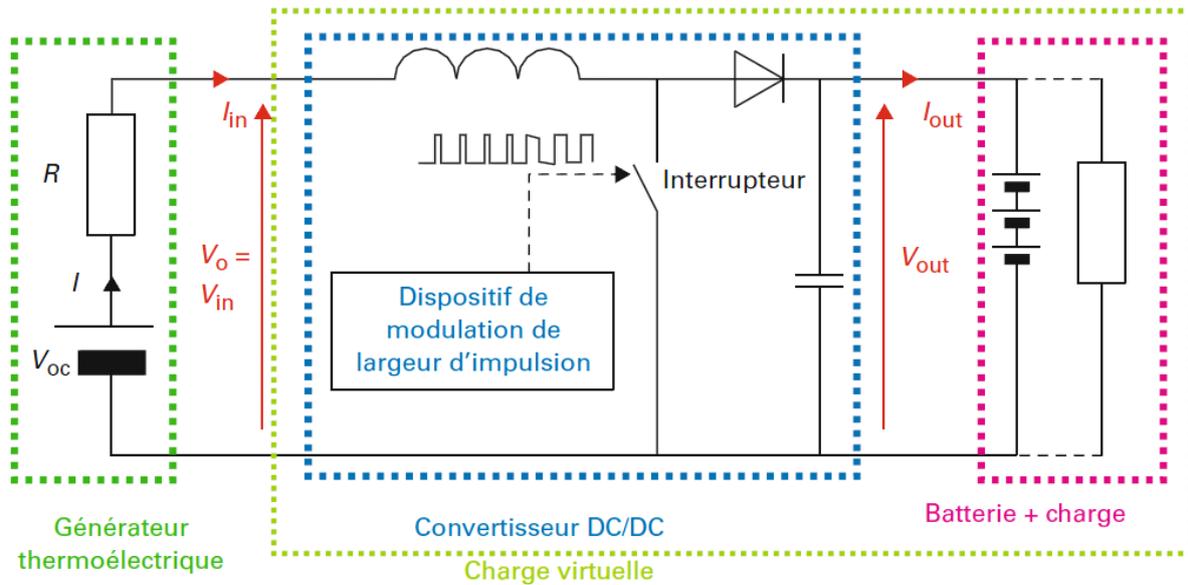


Figure 25 : Générateur thermoélectrique avec convertisseur amplificateur et système de stockage

Il n'est pas toujours nécessaire d'utiliser un convertisseur élévateur. Toutefois, dans de nombreuses applications, la tension de sortie d'un seul module thermoélectrique est trop basse pour alimenter directement un système. Les générateurs thermoélectriques trouvent une utilisation dans les applications aérospatiales, militaires et automobiles. Leur source de chaleur perdue, provient généralement de procédés industriels, de véhicules, de caloducs, de la microélectronique ou encore du corps humain [118-124]. Dans le cas des applications spatiales, la chaleur est issue du procédé de désintégration nucléaire (PuO_2 en général), ce qui permet l'alimentation de capsules spatiales par RTG (Radio-Thermo Generator) [63]. De plus, l'énergie thermique solaire, peut également être utilisée afin d'alimenter le module thermoélectrique. Dans ce cas, l'énergie solaire ayant une faible densité d'énergie, le gradient thermique est également faible, ce qui nécessite l'utilisation de concentrateurs de flux, tels que des lentilles par exemple [125-127].

D'autres applications de niches commencent à voir le jour. Ainsi, dans le secteur aéronautique, la société Boeing a montré qu'une quantité importante de chaleur est rejetée par les réacteurs des avions et les turbomachines équipant les hélicoptères et qu'il était possible d'économiser jusqu'à 0.5 % de carburant grâce à des dispositifs thermoélectriques [128]. Enfin, dans le secteur ferroviaire, le fabricant Bombardier a déposé un brevet concernant un générateur thermoélectrique avec un accumulateur à changement de phase sur sa face chaude afin de lisser les variations de température sur les moteurs diesel des locomotives [129]. Les récents travaux de recherche concernant l'optimisation des dispositifs thermoélectriques ont permis de voir le développement de nouvelles applications. Notamment dans le secteur automobile, qui est en pleine expansion, avec quelques prototypes équipant certains véhicules. De nouvelles avancées restent cependant à être effectuées afin de voir davantage de dispositifs thermoélectriques dans les industries du ferroviaire, de l'aéronautique et de la marine. Aujourd'hui, ces applications de niche restent souvent à l'état de prototype voir en sont encore au stade de la recherche.

1.10 Conclusion de l'étude bibliographique

Dans ce chapitre, les fondamentaux sur les matériaux nanostructurés isolants thermiques, de type aérogels, ainsi que les aspects fondamentaux sur la thermoélectricité ont été présentés. Nous avons vu que depuis ces dernières années, la thermoélectricité connaît un regain d'intérêt. Le contexte environnemental visant à limiter les pertes d'énergie thermique, les générateurs thermoélectriques représentent une solution à la fois fiable, robuste et économique, afin d'y parvenir. Leur faible rendement ne permet pas encore de concurrencer toutes les autres technologies, c'est pourquoi il est nécessaire d'améliorer les performances thermoélectriques de ces dispositifs, tant d'un point de vue matériau que d'un point de vue manufacture. Ainsi, cette technologie deviendrait accessible à une échelle industrielle, ce qui n'est que très rarement le cas aujourd'hui.

Nous avons évoqué à travers le chapitre 1.7 l'ensemble des principaux matériaux thermoélectriques actuels. Parmi les différentes classes, on s'aperçoit que seule une minorité d'entre elles sont disponibles dans le commerce, ce qui dévoile un énorme potentiel de progression. Jusqu'à aujourd'hui, la grande majorité des recherches visant à l'amélioration des propriétés thermoélectriques des matériaux était orientée sur la diminution de la conductivité thermique, souvent via nanostructuration, car la plupart des semi-conducteurs utilisés en thermoélectricité présentent déjà un coefficient Seebeck élevé et de bonnes propriétés de conduction électrique, notamment grâce au dopage.

Cependant, à travers cette étude bibliographique, nous avons vu l'émergence d'une nouvelle classe de matériaux thermoélectriques, qui présentent d'autres avantages par rapport aux matériaux traditionnels. Ce sont les semi-conducteurs de type organique. Ces matériaux présentent l'avantage d'être généralement non toxiques, légers et sont envisageables à une échelle industrielle du fait de leur faible coût de mise en œuvre. Les recherches associées à ce type de matériau vont à l'inverse des études qui ont été menées jusqu'à présent. En effet, ces matériaux présentent la spécificité d'avoir une conductivité thermique généralement très faible ($0.01 < \lambda$ ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) < 0.3), ce qui présente l'intérêt de pouvoir maintenir une différence de température plus longtemps. En revanche, ils présentent également de faibles propriétés électroniques avec un faible coefficient Seebeck ($-50 < \alpha$ ($\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$) < 50) et une faible conductivité électrique (σ ($\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$) $< 10^4$). Par conséquent, leur $Z\bar{T}$ est généralement très faible, ($Z\bar{T} < 0.3$). L'amélioration des propriétés thermoélectriques de ces matériaux consiste donc à maintenir la conductivité thermique la plus faible possible tout en améliorant les propriétés électriques. Nous verrons par la suite que le dopage ainsi que les paramètres de synthèse de ces matériaux sont une des clefs pour y parvenir.

A l'origine, c'est en 1970 que A. MacDiarmid, A. Heeger et H. Shirakawa ont découvert le premier polymère conducteur électrique, le polyacétylène (PA), ce qui leur a valu le prix Nobel de chimie, trente ans après [130]. Par la suite, d'autres types de polymères conducteurs ont été découverts, tels que le polyaniline (PANi), le Polypyrrole (PPy), le Polythiophène (PTh), le polyphénylènevinylène (PPV), le polycarbazole (PC) et le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) : poly(styrènesulfonate) (PEDOT :PSS) [131]. Les polymères traditionnels, tels que le polyéthylène ou le polystyrène, possèdent des chaînes carbonées dites saturées avec exclusivement des liaisons de types σ (carbone hybridé sp^3). Par conséquent, seules des liaisons σ avec les atomes voisins peuvent se former. Les transitions électroniques ne peuvent donc se produire qu'entre le niveau

liant σ et le niveau anti-liant σ^* . Or, le gap énergétique entre ces deux niveaux est de l'ordre de 6 eV, c'est pourquoi les polymères saturés sont des isolants électriques.

En revanche, les polymères conducteurs électriques possèdent des chaînes carbonées insaturées constituées à la fois de liaisons de type σ et de type π . Ainsi, une alternance de liaisons simples (carbone hybridé sp^3) et doubles (carbone hybridé sp^2) vont constituer le polymère. Par conséquent, l'écart entre la bande de valence et la bande de conduction devient plus petit de telle sorte à avoir un gap énergétique inférieur à 2 eV, les porteurs de charge ont donc la possibilité d'aller dans la bande de conduction (pour des électrons) ou de valence (pour les trous). Le polymère devient donc un semi-conducteur, on parlera alors de polymère conjugué. La figure suivante donne quelques exemples de polymères conjugués (Figure 26) [132] :

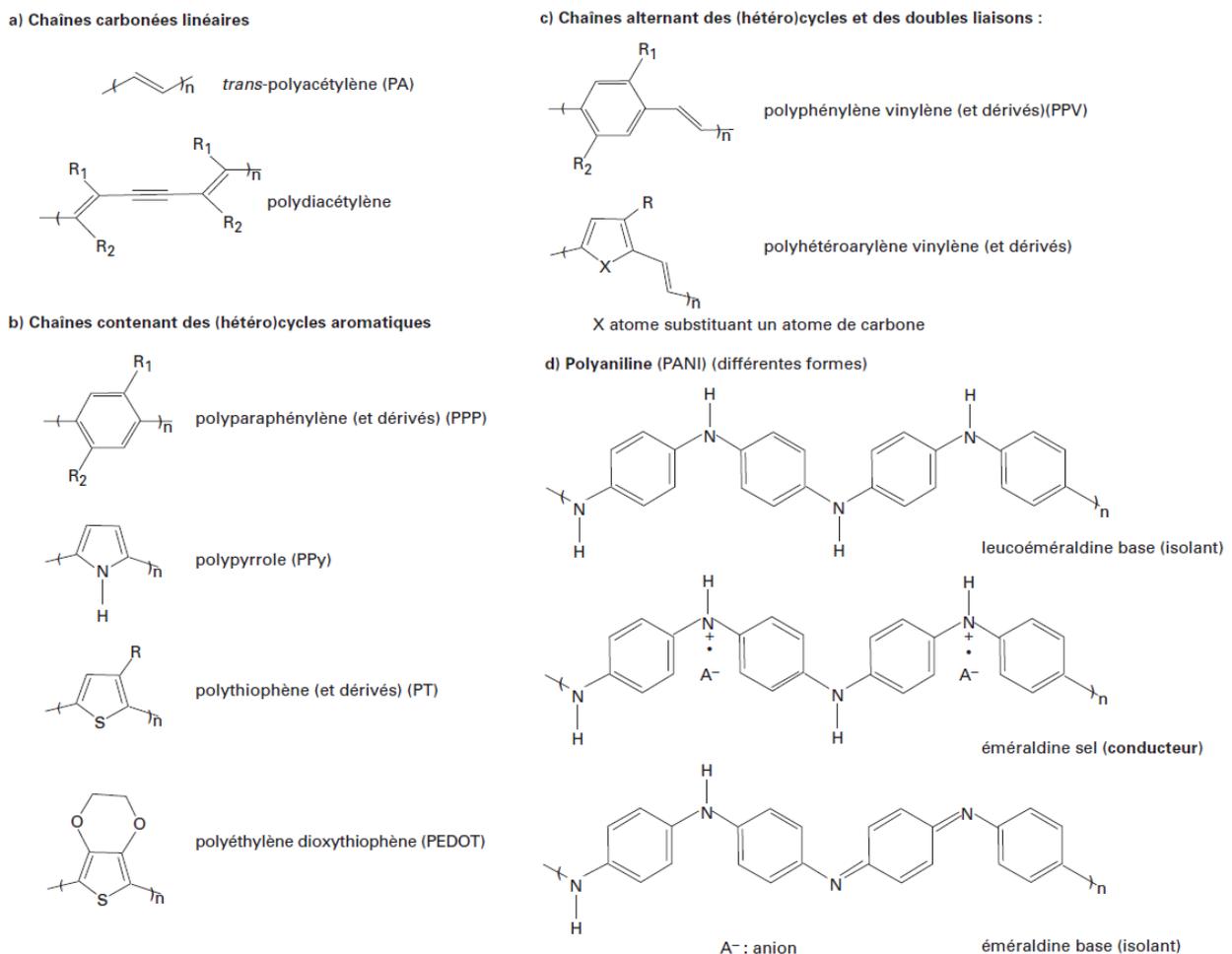


Figure 26 : Quelques exemples de polymères conjugués

Aujourd'hui, le PEDOT est un des polymères conducteurs les plus utilisés sur le marché du fait de ses bonnes propriétés électriques lorsqu'il est dopé, de sa facilité de synthèse ainsi que de son respect de l'environnement [133]. En revanche, son insolubilité dans l'eau et d'autres solvants est un des problèmes majeurs associés à ce polymère. Ainsi, en le mélangeant avec du poly(styrenesulfonate) (PSS), il est possible de former une solution aqueuse de PEDOT : PSS.

Il y a actuellement trois méthodes qui permettent l'amélioration des propriétés thermoélectriques des polymères conjugués, le dopage et dé-dopage, le post-traitement et l'amélioration de la cristallinité avec alignement des chaînes polymériques :

- Le dopage permet d'augmenter la mobilité des porteurs de charge, améliorant ainsi les propriétés électroniques du matériau [134-137]. On pourra également parler de phénomène de percolation [138]. On distingue plusieurs types de dopages en fonction des applications visées, comme le montre la figure suivante (Figure 27) [139] :

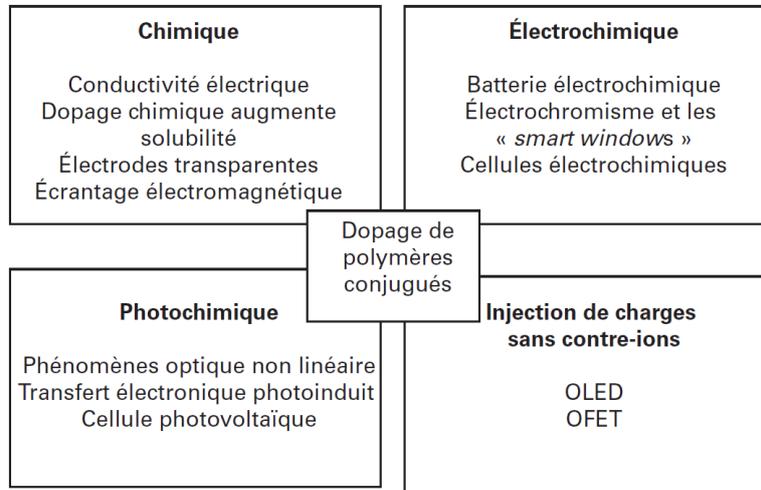


Figure 27 : Résumé des modes de dopage et des domaines d'applications associés aux polymères conjugués

- Le post-traitement permet de modifier l'arrangement de la structure polymérique ainsi que le degré d'oxydation du PEDOT, ce qui affecte directement les propriétés thermoélectriques [140].

- L'amélioration de la cristallinité avec alignement des chaînes polymériques va également permettre d'améliorer la mobilité des porteurs de charge qui vont pouvoir mieux se déplacer le long des chaînes polymériques mais surtout entre les chaînes, par phénomènes de sauts [135].

Jusqu'à présent, la plupart des polymères conducteurs rapportés sont des matériaux de type p, avec des valeurs de $Z\bar{T}$ pouvant atteindre jusqu'à 0.42 à la température ambiante [136]. En revanche nous avons vu que pour atteindre des performances plus élevées, des semi-conducteurs de types n et p sont nécessaires. C'est pourquoi les applications actuelles de ces matériaux restent limitées. Bien que des premiers résultats présentent l'élaboration de polymères conjugués de type n, des recherches plus approfondies doivent encore être menées [141-147].

Sur le même principe que les polymères conjugués, d'autres types de matériaux organiques sont en train de se développer pour la thermoélectricité, ce sont les aérogels organiques. Ces matériaux nanostructurés, qui ont fait l'objet du chapitre 1.3 peuvent en effet présenter des propriétés intéressantes pour la conversion de l'énergie thermique en énergie électrique, lorsqu'ils ont suivi un traitement thermique voire parfois un dopage métallique. Ces matériaux qui possèdent une conductivité thermique très faible, inférieure à celle de l'air (λ (W.m⁻¹.K⁻¹) < 0.024) et une densité très faible (ρ (kg.m⁻³) < 200), seront l'objet d'étude dans la suite de ce manuscrit. Au même titre que les polymères conjugués, leur faible rendement ne permet pas aujourd'hui de s'implanter sur le marché pour répondre à des applications liées au recyclage de l'énergie thermique. Le but de cette étude est donc de parvenir à développer un matériau de type aérogel, à base de résorcinol/formaldéhyde, isolant thermique, réalisable à une échelle industrielle et en mesure de présenter des propriétés thermoélectriques satisfaisantes.

Aujourd'hui quelques études ont permis de démontrer qu'il était possible d'obtenir des aérogels en tant que matériaux thermoélectriques [24, 26, 30, 148-152]. Les valeurs des propriétés thermoélectriques associées à ces matériaux à la température ambiante sont résumées dans la figure suivante (Figure 28) :

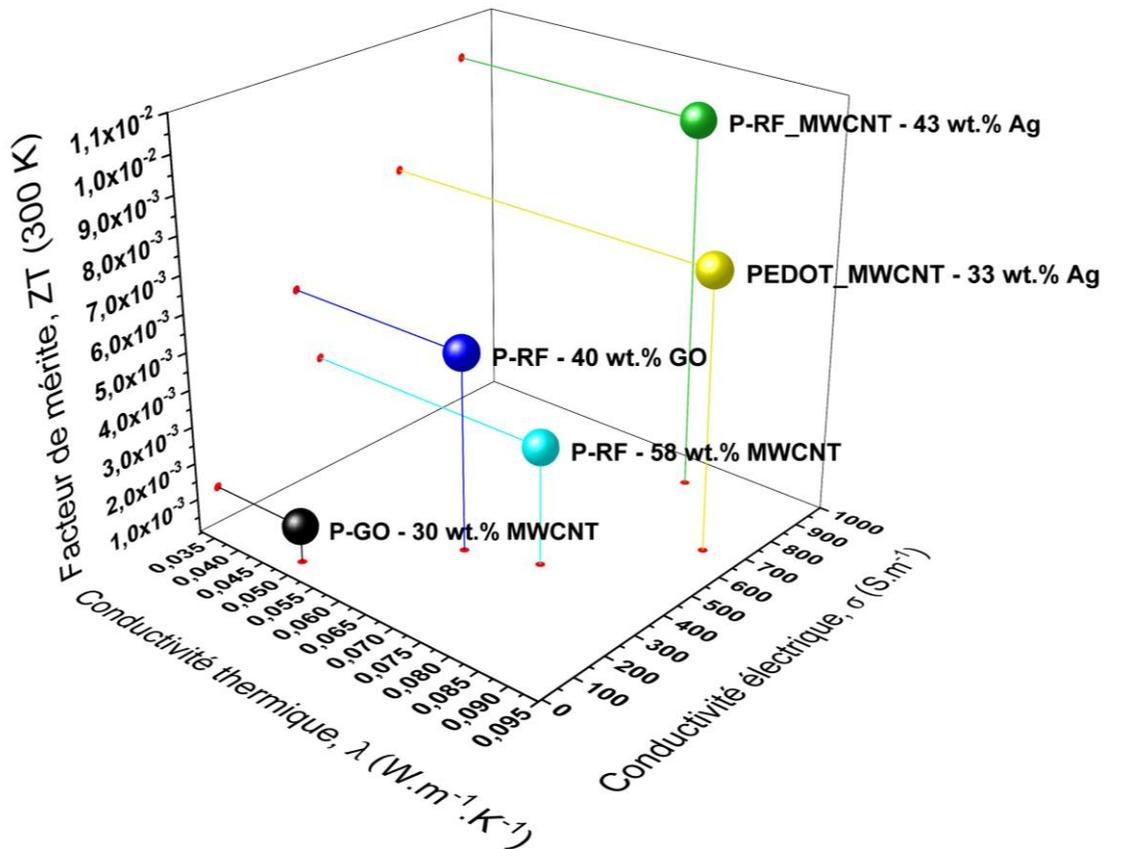


Figure 28 : Propriétés thermoélectriques de quelques aérogels dopés

Nous pouvons voir que ces matériaux, qui sont des semi-conducteurs, présentent des $Z\bar{T}$ faibles mais ont l'avantage d'être isolants thermiques et présentent également une densité très faible, généralement inférieure à 200 kg.m^{-3} . Ils constituent un point de départ pour l'étude qui va suivre.

Le tableau en fin de ce chapitre récapitule l'ensemble des matériaux évoqués dans cette étude bibliographique, avec leur coût, leur performance thermoélectrique et également la valeur de leur conductivité thermique (Tableau 4). On peut voir ainsi que le matériau que nous avons choisi pour la suite de cette étude, l'aérogel de résorcinol formaldéhyde, en dépit de sa faible valeur de $Z\bar{T}$, présente la plus faible conductivité thermique, ce qui démontre un grand potentiel d'amélioration de ses performances thermoélectriques.

Classe de matériaux	Nom des matériaux	Année d'apparition	Type de fabrication	Facteur de mérite	Coûts	Conductivité thermique	Temp	État	REF
				$Z\bar{T}$	(\$/kg)	(W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	(K)		
Chalcogénures	n,p-Bi ₂ Te ₃	1995	Bulk	0.74	110	1.4	200 K – 500 K	Commercial	[153, 154]
	Bi _{0,52} Sb _{1,48} Te ₃	1955	Bulk	1.05	125	1.2			[154]
	Bi _{0,52} Sb _{1,48} Te ₃	2007	Nanobulk	1.52	125	1.2			[154]
	Bi _{0,54} Te _{0,46}	1950	Nanofil	0.02	84	1.1			[155]
	p-BiSb	1962	Bulk	0.58	75	1.2			[38]
	Na _{0,0283} Pb _{0,945} Te _{0,9733}	2006	Nanobulk	1.45	81	1.8			[156, 157]
	Bi-PbSe _{0,98} Te _{0,02} /PbTe	2008	Super réseau	1.96	55	2.6			[157]
	AgPb ₁₈ SbTe ₂₀	2005	Bulk	1.31	84	2			[158]
TAGS	p-TAGS	1962	Nanobulk	1.2	350	0.8	500 K – 800 K	Commercial	[159]
	p-(GeTe) ₈₀ (AgSbTe ₂) ₂₀	2012	Nanobulk	1.7	350	0.7			[160]
	p-(GeTe) ₈₅ (AgSbTe ₂) ₁₅	2013	Nanobulk	1.8	350	0.65			[160]
SiGe	SiGe	1959	Bulk	0.3	679	2.6	> 800 K	Commercial	[161]
	Si ₈₀ Ge ₂₀	1962	Nanobulk	0.53	679	2.4			[161]
	p-SiGe	1959	Nanofil	0.22	679	2.5			[162]
	p-SiGe	2006	Nanobulk	0.95	679	2.6			[162]
Siliciures	Mg ₂ Si _{0,85} Bi _{0,15}	2008	Nanobulk	0.67	6.67	5.8	500 K – 800 K	Recherche	[163]
	Mg ₂ Si _{0,6} Sn _{0,4}	2011	Bulk	1.05	4.04	5.1			[164]
	n-Si	1962	Nanobulk	0.21	3.09	5.5			[165]
	Si	2007	Nanofil	0.72	3.09	5.5			[166]
	p-MnSi _{1,75}	1950	Bulk	0.06	1.46	2.5			[167]
	p-Mn ₁₅ Si ₂₈	1955	Nanobulk	0.13	1.51	2.5			[167]
Clathrates	Ba ₈ Ga ₁₆ Ge ₂₈ Zn ₂	2008	Bulk	0.48	615	1.6	500 K – 800 K	Recherche	[168]
	Ba ₈ Ga ₁₆ Ge ₃₀	1998	Bulk	0.36	644	1.8			[169]
	Ba ₇ Sr ₁ Al ₁₆ Si ₃₀	2005	Bulk	0.09	1.64	2.5			[170]
ZnSb	p-ZnSb	1950	Bulk	0.31	8.5	2.1	500 K – 800 K	Commercial	[171]
	p-Zn ₄ Sb ₃	2000	Bulk	1.40	9.2	1.8			[172]
Skuttéridites	p-CeFe ₄ Sb ₁₂	1995	Bulk	0.67	37	2.5	500 K – 800 K	Prototype	[173]
	n-Yb _{0,2} In _{0,2} Co ₄ Sb ₁₂	2000	Bulk	0.93	24	3.2			[174]
	n-Skuttéridite	2011	Bulk	1.75	35	4			[173]
	Ca _{0,18} Co _{3,97} Ni _{0,03} Sb _{12,40}	1998	Bulk	0.8	13	5.1			[175]
Oxydes	n-Zn _{0,98} Al _{0,02} O	1995	Bulk	0.08	38	5.3	> 800 K	Prototype	[176]
	p-Ca _{2,4} Bi _{0,3} Na _{0,3} Co ₄ O ₉	2000	Bulk	0.16	41	4.5			[177]
	n-InGaZnO	1997	Nanofil	0.17	511	3.5			[156]
	p-Na _{0,7} CoO _{2-δ}	2005	Bulk	0.52	45	5.1			[178]
Half-Heuslers	n-Zr _{0,25} Hf _{0,25} Ti _{0,5} NiSn _{0,994} Sb _{0,006}	2016	Bulk	1.35	9.71	3	500 K – 800 K	Prototype	[179]
	n-Zr _{0,5} Hf _{0,5} Ni _{0,8} Pd _{0,2} Sn _{0,99} Sb _{0,01}	2015	Bulk	0.69	9.3	4.5			[180]
	n-Ti _{0,8} Hf _{0,2} NiSn	2011	Bulk	0.36	10.7	3.5			[181]
Polymères /Aérogels	p-PEDOT:PSS	2013	Polymère	0.07	460	0.3	200 K – 500 K	Récent	[182]
	p-NTC-Aérogel de carbone	2015	Aérogel	0.05	580	0.1			[149]
	p-Aérogel de graphène	2016	Aérogel	0.01	470	0.05			[26, 148]
	p-RF-aérogel de carbone	2018	Aérogel	0.0001	8	0.02			[24, 151]

Tableau 4 : Etat de l'art des principaux matériaux thermoélectriques

1.11 Références bibliographiques du chapitre 1

- [1] F. Fischer, Synthèse et étude de matériaux nanostructurés à base d'acétate de cellulose pour applications énergétiques, in, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2006.
- [2] M.A. Aegerter, N. Leventis, M.M. Koebel, *Aerogels handbook*, Springer Science & Business Media, 2011.
- [3] A.D. McNaught, A.D. McNaught, *Compendium of chemical terminology*, Blackwell Science Oxford, 1997.
- [4] I. Smirnova, P. Gurikov, Aerogel production: Current status, research directions, and future opportunities, *The Journal of Supercritical Fluids*, 134 (2018) 228-233.
- [5] S.S. Kistler, Coherent Expanded aerogels, *J. Phys. Chemistry*, 36 (1932) 52.
- [6] R. Pekala, F.-M. KONG, A synthetic route to organic aerogels-mechanism, structure, and properties, *Le Journal de Physique Colloques*, 50 (1989) C4-33-C34-40.
- [7] N. Job, R. Pirard, B. Vertruyen, J.-F. Colomer, J. Marien, J.-P. Pirard, Synthesis of transition metal-doped carbon xerogels by cogelation, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353 (2007) 2333-2345.
- [8] E. Bekyarova, K. Kaneko, Structure and Physical Properties of Tailor-Made Ce, Zr-Doped Carbon Aerogels, *Advanced Materials*, 12 (2000) 1625-1628.
- [9] N.U.o. Singapore, *ANALYZING HI-TECHNOLOGY OPPORTUNITIES*, in, 2010.
- [10] P.C. Thapliyal, K. Singh, Aerogels as promising thermal insulating materials: An overview, *Journal of materials*, 2014 (2014).
- [11] F. (P.J.), Gels and gelling processes., *Disc. Faraday Soc.*, 57 (1974) p. 7-18.
- [12] L. KOCON, J. PHALIPPOU, Aérögels. Aspect matériau, *Technique de l'ingénieur*, (2005).
- [13] N. Job, Matériaux carbonés poreux de texture contrôlée synthétisés par procédé sol-gel et leur utilisation en catalyse hétérogène, in, PhD thesis, Liege University (Belgium), 2005.
- [14] L. KOCON, J. PHALIPPOU, Caractérisation des Propriétés des Aerogels, *Technique de l'ingénieur*, (2012).
- [15] S. Zeng, A. Hunt, R. Greif, Theoretical modeling of carbon content to minimize heat transfer in silica aerogel, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 186 (1995) 271-277.
- [16] S.A. Al-Muhtaseb, J.A. Ritter, Preparation and properties of resorcinol-formaldehyde organic and carbon gels, *Advanced Materials*, 15 (2003) 101-114.
- [17] E. Kinnertová, V. Slovák, Influence of catalyst amount on properties of resorcinol-formaldehyde xerogels, *Thermochimica Acta*, 660 (2018) 37-43.
- [18] R. Tannert, M. Schwan, L. Ratke, Reduction of shrinkage and brittleness for resorcinol-formaldehyde aerogels by means of a pH-controlled sol-gel process, *The Journal of Supercritical Fluids*, 106 (2015) 57-61.
- [19] J. Phalippou, L. Kocon, Aérögels Aspects fondamentaux, *Techniques de l'ingénieur. Matériaux fonctionnels*, 1 (2004).
- [20] R. Pekala, P. Coronado, D. Calef, Synthesis, characterization, and modeling of hydrogen storage in carbon aerogels, in, Lawrence Livermore National Lab., CA (United States), 1995.
- [21] A. Fung, Reynolds G AM, Wang Z, Dresselhaus M, Dresselhaus G, Pekala R, Relationship between particle size and magnetoresistance in carbon aerogels prepared under different catalyst conditions., *J Non-Cryst Solids*, 186 (1995) 200-208.
- [22] P.R. Alviso C, Gross J, Lu X, Caps R, Fricke J, Resorcinol-formaldehyde and carbon aerogel microspheres., *Mater Res Soc Sym Proc*, (1996) 521-525.
- [23] T.F. Baumann, M.A. Worsley, T.Y.-J. Han, J.H. Satcher, High surface area carbon aerogel monoliths with hierarchical porosity, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354 (2008) 3513-3515.
- [24] X. Lu, O. Nilsson, J. Fricke, R.W. Pekala, Thermal and electrical conductivity of monolithic carbon aerogels, *Journal of Applied Physics*, 73 (1993) 581-584.
- [25] D. Langohr, A study on hydrogen storage through adsorption in nanostructured carbons, in, 2004.
- [26] D. Dong, H. Guo, G. Li, L. Yan, X. Zhang, W. Song, Assembling hollow carbon sphere-graphene polyolithic aerogels for thermoelectric cells, *Nano Energy*, 39 (2017) 470-477.
- [27] H. Zubyk, O. Mykhailiv, A.N. Papathanassiou, B. Sulikowski, E. Zambrzycka-Szelewa, M. Bratychak, M.E. Plonska-Brzezinska, A phenol-formaldehyde polymeric network to generate organic aerogels: synthesis, physicochemical characteristics and potential applications, *Journal of Materials Chemistry A*, 6 (2018) 845-852.
- [28] G. He, S. Evers, X. Liang, M. Cuisinier, A. Garsuch, L.F. Nazar, Tailoring porosity in carbon nanospheres for lithium-sulfur battery cathodes, *Acs Nano*, 7 (2013) 10920-10930.
- [29] R. Sellak, Elaboration et caractérisation d'une résine thermodurcissable conductrice, in, Université du Maine, 2013.
- [30] L. Zhao, J. Zhao, X. Sun, Q. Li, J. Wu, A. Zhang, Enhanced thermoelectric properties of hybridized conducting aerogels based on carbon nanotubes and pyrolyzed resorcinol-formaldehyde resin, *Synthetic Metals*, 205 (2015).
- [31] M. Hassar, Influence des nano-charges de noir de carbone sur le comportement mécanique de matériaux composites: application au blindage électromagnétique, in, Université de Technologie de Compiègne, 2013.
- [32] T.J. Seebeck, Magnetic polarization of metals and minerals, *Abhandlungen der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin*, 265 (1822-1823).
- [33] J.C. Peltier, nouvelles expériences sur la calorificité des courants électriques, *Ann. Chim.*, LV1 371 (1834).

- [34] E. Lenz, Einige versuche im gebiete des galvanismus, *Annalen der Physik*, 120 (1838) 342-349.
- [35] J.P. Joule, XXXVIII. On the heat evolved by metallic conductors of electricity, and in the cells of a battery during electrolysis, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 19 (1841).
- [36] W. Thomson, 4. on a mechanical theory of thermo-electric currents, *Proceedings of the Royal Society of Edinburgh*, 3 (1857) 91-98.
- [37] A.F. Ioffe, L. Stil'Bans, E. Iordanishvili, T. Stavitskaya, A. Gelbtuch, G. Vineyard, Semiconductor thermoelements and thermoelectric cooling, *Physics Today*, 12 (1959) 42.
- [38] D.M. Rowe, *CRC handbook of thermoelectrics*, CRC press, 1995.
- [39] B. Lenoir, J. Michenaud, A. Dauscher, *Thermoélectricité: des principes aux applications*, *Technique de l'ingénieur*, (2010).
- [40] F. Rosi, E. Hockings, N. Lindenblad, *Semiconducting materials for thermoelectric power generation*, *RCA (Radio Corporation of America) Review (US)*, 22 (1961).
- [41] P.C. Prof. Jeff Snyder at Northwestern University - JPL Thermoelectric Laboratory, *Thermoelectric Properties of Materials*, <http://thermoelectrics.matsci.northwestern.edu/thermoelectrics/index.html>, (2019).
- [42] A. Ioffe, *Energeticheskic osnovy termoelektricheskikh baterei iz poluprovoduikov*, in: *Acad. Sci. USSR*, 1949.
- [43] G.J. Snyder, A.H. Snyder, Figure of merit ZT of a thermoelectric device defined from materials properties, *Energy & Environmental Science*, 10 (2017) 2280-2283.
- [44] M. GERL, *Phénomènes de transport*, *Techniques de l'ingénieur. Sciences fondamentales*, (1976) A247. 241-A247. 213.
- [45] J.-S. Heron, *Transport des phonons à l'échelle du nanomètre*, in: *Université Joseph-Fourier-Grenoble I*, 2009.
- [46] P. Jund, *Cours de thermoélectricité - MASTER CHIMIE ET SCIENCES DES MATÉRIAUX POUR L'ÉNERGIE ET LE DÉVELOPPEMENT DURABLE - CSMat@ED2*, Université de Montpellier, (2015).
- [47] J. He, T.M. Tritt, *Advances in thermoelectric materials research: Looking back and moving forward*, *Science*, 357 (2017) eaak9997.
- [48] Y. Wang, N.S. Rogado, R.J. Cava, N.P. Ong, Spin entropy as the likely source of enhanced thermopower in $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$, *Nature*, 423 (2003) 425.
- [49] M.S. Dresselhaus, G. Chen, M.Y. Tang, R. Yang, H. Lee, D. Wang, Z. Ren, J.P. Fleurial, P. Gogna, New directions for low-dimensional thermoelectric materials, *Advanced Materials*, 19 (2007) 1043-1053.
- [50] J. Yang, L. Xi, W. Qiu, L. Wu, X. Shi, L. Chen, J. Yang, W. Zhang, C. Uher, D.J. Singh, On the tuning of electrical and thermal transport in thermoelectrics: an integrated theory–experiment perspective, *npj Computational Materials*, 2 (2016) 15015.
- [51] M. Zebarjadi, G. Joshi, G. Zhu, B. Yu, A. Minnich, Y. Lan, X. Wang, M. Dresselhaus, Z. Ren, G. Chen, Power factor enhancement by modulation doping in bulk nanocomposites, *Nano letters*, 11 (2011) 2225-2230.
- [52] K. Biswas, J. He, I.D. Blum, C.-I. Wu, T.P. Hogan, D.N. Seidman, V.P. Dravid, M.G. Kanatzidis, High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures, *Nature*, 489 (2012) 414.
- [53] D.G. Cahill, S.K. Watson, R.O. Pohl, Lower limit to the thermal conductivity of disordered crystals, *Physical Review B*, 46 (1992) 6131.
- [54] O.B.a.D.T.I.N.C. Grenoble), *THERMOELECTRICITY •CONCEPTS •MATERIALS •APPLICATIONS •INNOVATIONS*, http://dautreppe.energie.grenoble.cnrs.fr/sites/all/images/Présentations/OK_Bourgeois_O.pdf, (2014).
- [55] H. Goldsmid, *Electronic Refrigeration* (Pion, London, 1986), Chap, 3 (1986) 57-87.
- [56] X. Li, Z. Zhong, J. Luo, Z. Wang, W. Yuan, G. Zhang, C. Yang, C. Yang, Experimental Investigation on a Thermoelectric Cooler for Thermal Management of a Lithium-Ion Battery Module, *International Journal of Photoenergy*, 2019 (2019).
- [57] R.-B. Jonas, *La Thermoélectricité*, in, 2008.
- [58] T. Kousksou, J.-P. Bédécarrats, D. Champier, P. Pignolet, C. Brillet, Numerical study of thermoelectric power generation for an helicopter conical nozzle, *Journal of Power Sources*, 196 (2011) 4026-4032.
- [59] S. Kumar, S.D. Heister, X. Xu, J.R. Salvador, G.P. Meisner, Thermoelectric generators for automotive waste heat recovery systems part I: numerical modeling and baseline model analysis, *Journal of electronic materials*, 42 (2013) 665-674.
- [60] H. Lee, A.M. Attar, S.L. Weera, Performance prediction of commercial thermoelectric cooler modules using the effective material properties, *Journal of electronic materials*, 44 (2015) 2157-2165.
- [61] D. CHAMPIER, *Générateurs thermoélectriques : de la conception aux applications*, *Technique de l'ingénieur*, (2018) 31.
- [62] M.G. Kanatzidis, Nanostructured thermoelectrics: the new paradigm?, *Chemistry of materials*, 22 (2009).
- [63] C. GODART, *Matériaux à effets thermoélectriques*, *Techniques de l'ingénieur*, (2009).
- [64] S. GORSSE, *Matériaux thermoélectriques nanostructurés et architecturés*, *Technique de l'ingénieur*, (2012).
- [65] S. Siouane, S. Jovanovic, P. Poure, A Novel Identification Method of Thermal Resistances of Thermoelectric Modules Combining Electrical Characterization Under Constant Temperature and Heat Flow Conditions.
- [66] C. Satterthwaite, R. Ure Jr, Electrical and thermal properties of Bi_2Te_3 , *Physical review*, 108 (1957) 1164.

- [67] S.I. Kim, K.H. Lee, H.A. Mun, H.S. Kim, S.W. Hwang, J.W. Roh, D.J. Yang, W.H. Shin, X.S. Li, Y.H. Lee, Dense dislocation arrays embedded in grain boundaries for high-performance bulk thermoelectrics, *Science*, 348 (2015) 109-114.
- [68] O. Yamashita, S. Tomiyoshi, Effect of annealing on thermoelectric properties of bismuth telluride compounds, *Japanese Journal of Applied Physics*, 42 (2003) 492.
- [69] M. Lippmann, *Environmental toxicants: human exposures and their health effects*, John Wiley & Sons, 2000.
- [70] M.C. Yarema, S.C. Curry, Acute tellurium toxicity from ingestion of metal-oxidizing solutions, *Pediatrics-English Edition*, 116 (2005) e319.
- [71] Y. Ma, R. Heijl, A.E. Palmqvist, Composite thermoelectric materials with embedded nanoparticles, *Journal of Materials Science*, 48 (2013) 2767-2778.
- [72] M. Strasser, R. Aigner, M. Franosch, G. Wachutka, Miniaturized thermoelectric generators based on poly-Si and poly-SiGe surface micromachining, *Sensors and Actuators A: Physical*, 97 (2002) 535-542.
- [73] N.S. Bennett, N.M. Wight, S.R. Popuri, J.-W.G. Bos, Efficient thermoelectric performance in silicon nano-films by vacancy-engineering, *Nano Energy*, 16 (2015) 350-356.
- [74] G. Cerofolini, M. Ferri, E. Romano, A. Roncaglia, E. Selezneva, A. Arcari, F. Suriano, G. Veronese, S. Solmi, D. Narducci, Industrially scalable process for silicon nanowires for Seebeck generators, *arXiv preprint arXiv:1011.4700*, (2010).
- [75] B. Russ, A. Glauddell, J.J. Urban, M.L. Chabynec, R.A. Segalman, Organic thermoelectric materials for energy harvesting and temperature control, *Nature Reviews Materials*, 1 (2016) 16050.
- [76] G.J. Snyder, Eric. S. Toberer, Complex thermoelectric materials, *Nature Mater*, 7 (2008) 105-114.
- [77] J. Sharp, Some properties of Ge-Te based thermoelectric materials, in: *Proc 22nd International Conference on Thermoelectrics*, 2003, pp. 267.
- [78] H.J. Goldsmid, *Introduction to thermoelectricity*, Springer, 2010.
- [79] G. Savelli, Etude et développement de composants thermoélectriques à base de couches minces, in, *Université Joseph-Fourier-Grenoble I*, 2007.
- [80] G. Nolas, D. Rowe, Structure, thermal conductivity, and thermoelectric properties of clathrate compounds, *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano*; Rowe, DM, Ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, (2006) 33.
- [81] G. Tan, F. Shi, S. Hao, L.-D. Zhao, H. Chi, X. Zhang, C. Uher, C. Wolverton, V.P. Dravid, M.G. Kanatzidis, Non-equilibrium processing leads to record high thermoelectric figure of merit in PbTe–SrTe, *Nature communications*, 7 (2016) 12167.
- [82] J. Sharp, Some properties of GeTe-based thermoelectric alloys, in: *Proceedings ICT'03. 22nd International Conference on Thermoelectrics (IEEE Cat. No. 03TH8726)*, IEEE, 2003, pp. 267-270.
- [83] K. Bartholomé, B. Balke, D. Zuckermann, M. Köhne, M. Müller, K. Tarantik, J. König, Thermoelectric modules based on half-Heusler materials produced in large quantities, *Journal of electronic materials*, 43 (2014) 1775-1781.
- [84] B.P.P.K. Kofstad., *Store norske leksikon*, in: <https://snl.no/silisium>, 16 august 2016.
- [85] R.D. Schmidt, E.D. Case, J. Giles, J.E. Ni, T.P. Hogan, Room-temperature mechanical properties and slow crack growth behavior of Mg₂Si thermoelectric materials, *Journal of electronic materials*, 41 (2012) 1210-1216.
- [86] A. Nozariasbmarz, P. Roy, Z. Zamanipour, J.H. Dycus, M.J. Cabral, J.M. LeBeau, J.S. Krasinski, D. Vashaee, Comparison of thermoelectric properties of nanostructured Mg₂Si, FeSi₂, SiGe, and nanocomposites of SiGe–Mg₂Si, SiGe–FeSi₂, *APL Materials*, 4 (2016) 104814.
- [87] C. Wood, Materials for thermoelectric energy conversion, *Reports on progress in physics*, 51 (1988) 459.
- [88] J. Yang, T. Caillat, Thermoelectric materials for space and automotive power generation, *MRS bulletin*, 31 (2006) 224-229.
- [89] A. Minnich, M. Dresselhaus, Z. Ren, G. Chen, Bulk nanostructured thermoelectric materials: current research and future prospects, *Energy & Environmental Science*, 2 (2009) 466-479.
- [90] G. Cerretti, M. Schrade, X. Song, B. Balke, H. Lu, T. Weidner, I. Lieberwirth, M. Panthöfer, T. Norby, W. Tremel, Thermal stability and enhanced thermoelectric properties of the tetragonal tungsten bronzes Nb_{8-x}W_{9+x}O₄₇ (0 < x < 5), *Journal of Materials Chemistry A*, 5 (2017) 9768-9774.
- [91] M. Ohtaki, K. Araki, K. Yamamoto, High thermoelectric performance of dually doped ZnO ceramics, *Journal of electronic materials*, 38 (2009) 1234-1238.
- [92] Y.-L. Pei, H. Wu, D. Wu, F. Zheng, J. He, High thermoelectric performance realized in a BiCuSeO system by improving carrier mobility through 3D modulation doping, *Journal of the American Chemical Society*, 136 (2014) 13902-13908.
- [93] S. Saini, H.S. Yaddanapudi, K. Tian, Y. Yin, D. Maggini, A. Tiwari, Terbium ion doping in Ca₃Co₄O₉: A step towards high-performance thermoelectric materials, *Scientific reports*, 7 (2017) 44621.
- [94] S.M. Kauzlarich, S.R. Brown, G.J. Snyder, Zintl phases for thermoelectric devices, *Dalton Transactions*, (2007) 2099-2107.
- [95] F. Gascoin, S. Ottensmann, D. Stark, S.M. Haile, G.J. Snyder, Zintl phases as thermoelectric materials: tuned transport properties of the compounds CaxYb_{1-x}Zn₂Sb₂, *Advanced Functional Materials*, 15 (2005) 1860-1864.
- [96] W.D. Lawson, A method of growing single crystals of lead telluride and lead selenide, *Journal of Applied Physics*, 22 (1951) 1444-1447.
- [97] A. Weeber, H. Bakker, Amorphization by ball milling. A review, *Physica B: Condensed Matter*, 153 (1988).

- [98] S. Airapetyants, G. Shmelev, Method for growing uniform monocrystals of alloyed semiconductor materials, solid solutions, and intermetallic compounds of a given composition determined by the composition of the melt, *Soviet Physics-Solid State*, 2 (1960) 689-696.
- [99] C.J. Vineis, A. Shakouri, A. Majumdar, M.G. Kanatzidis, Nanostructured thermoelectrics: big efficiency gains from small features, *Advanced Materials*, 22 (2010) 3970-3980.
- [100] T. Nemoto, T. Iida, J. Sato, Y. Oguni, A. Matsumoto, T. Miyata, T. Sakamoto, T. Nakajima, H. Taguchi, K. Nishio, Characteristics of a pin–fin structure thermoelectric uni-leg device using a commercial n-type Mg₂Si source, *Journal of electronic materials*, 39 (2010) 1572-1578.
- [101] T. Nemoto, T. Iida, J. Sato, T. Sakamoto, T. Nakajima, Y. Takanashi, Power generation characteristics of Mg₂Si uni-leg thermoelectric generator, *Journal of electronic materials*, 41 (2012) 1312-1316.
- [102] EVONIK, ESPRYX™ PRODUCTION PROCESS, <https://www.espryx.com/product/thermoelectric-generators/en/productionprocess/processdescription/Pages/default.aspx>, (2018).
- [103] G.G. Yadav, J.A. Susoreny, G. Zhang, H. Yang, Y. Wu, Nanostructure-based thermoelectric conversion: an insight into the feasibility and sustainability for large-scale deployment, *Nanoscale*, 3 (2011) 3555-3562.
- [104] U.S.G.S.M.I.C.S.a. Information[, Online]. Available: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/>.
- [105] S. LeBlanc, S.K. Yee, M.L. Scullin, C. Dames, K.E. Goodson, Material and manufacturing cost considerations for thermoelectrics, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 32 (2014) 313-327.
- [106] S.K. Yee, S. LeBlanc, K.E. Goodson, C. Dames, \$ per W metrics for thermoelectric power generation: beyond ZT, *Energy & Environmental Science*, 6 (2013) 2561-2571.
- [107] Buehler, <http://www.edmund-buehler.de>.
- [108] Disco, www.disco.co.jp.
- [109] Fritsch., www.fritsch-milling.com.
- [110] KurtJ.LeskerCompany, www.lesker.com.
- [111] Riber, www.riber.com.
- [112] ThermalTechnologyLLC, <https://www.thermaltechnology.com/>.
- [113] H. Hachiuma, K. Fukuda, Activities and future vision of Komatsu thermo modules, in: *Proceedings of the Fifth European Conference on Thermoelectrics*, 2007, pp. 10-12.
- [114] A. Ivanov, S. Varlamov, V. Emelyanov, A. Manko, S. Kopylov, Thermoelectric air conditioner for railways-modifications, results, prospects, in: *Twenty-First International Conference on Thermoelectrics*, 2002. *Proceedings ICT'02*, IEEE, 2002, pp. 554-557.
- [115] H. Bottner, J. Nurnus, M. Braun, J. Wollenstein, F. Volkert, A. Schubert, MicroPelt: state of the art, road map and applications, Infineon Technologies AG, München, Germany, (2004).
- [116] S.B. Riffat, X. Ma, Thermoelectrics: a review of present and potential applications, *Applied thermal engineering*, 23 (2003) 913-935.
- [117] C. Yu, K. Chau, Thermoelectric automotive waste heat energy recovery using maximum power point tracking, *Energy Conversion and Management*, 50 (2009) 1506-1512.
- [118] Y. Zhou, S. Paul, S. Bhunia, Harvesting wasted heat in a microprocessor using thermoelectric generators: modeling, analysis and measurement, in: *2008 Design, Automation and Test in Europe*, IEEE, 2008, pp. 98-103.
- [119] J. Yang, F.R. Stabler, Automotive applications of thermoelectric materials, *Journal of electronic materials*, 38 (2009) 1245-1251.
- [120] J. Vázquez, M.A. Sanz-Bobi, R. Palacios, A. Arenas, State of the art of thermoelectric generators based on heat recovered from the exhaust gases of automobiles, in: *Proc. 7th European Workshop on Thermoelectrics*, 2002.
- [121] J. Martins, F.P. Brito, L. Goncalves, J. Antunes, Thermoelectric exhaust energy recovery with temperature control through heat pipes, *Sae Technical Papers*, (2011).
- [122] V. Leonov, P. Fiorini, S. Sedky, T. Torfs, C. Van Hoof, Thermoelectric MEMS generators as a power supply for a body area network, *Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems*, 1 (2005) 291-294.
- [123] K. Ikoma, M. Munekiyo, K. Furuya, M. Kobayashi, T. Izumi, K. Shinohara, Thermoelectric module and generator for gasoline engine vehicles, in: *Seventeenth International Conference on Thermoelectrics. Proceedings ICT'98 (Cat. No. 98TH8365)*, IEEE, 1998, pp. 464-467.
- [124] A. Adavbiele, Generation of electricity from gasoline engine waste heat, *Journal of Energy Technologies and Policy*, 3 (2013) 3-16.
- [125] H.A. Sodano, G.E. Simmers, R. Dereux, D.J. Inman, Recharging batteries using energy harvested from thermal gradients, *Journal of Intelligent material systems and structures*, 18 (2007) 3-10.
- [126] K. McEnaney, D. Kraemer, Z. Ren, G. Chen, Modeling of concentrating solar thermoelectric generators, *Journal of Applied Physics*, 110 (2011) 074502.
- [127] L.L. Baranowski, G.J. Snyder, E.S. Toberer, Concentrated solar thermoelectric generators, *Energy & Environmental Science*, 5 (2012) 9055-9067.
- [128] J. Huang, Aerospace and aircraft thermoelectric applications, in: *DoE Thermoelectric Applications Workshop*, San Diego, CA, 2009.
- [129] BOMBARDIER, THERMOELECTRIC FACILITY COMPRISING A THERMOELECTRIC GENERATOR AND MEANS FOR LIMITING THE TEMPERATURE ON THE GENERATOR, in: W. A2 (Ed.), vol. WO 2008/025701 A2, 2008.

- [130] H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger, Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (1977) 578-580.
- [131] Y. Du, S.Z. Shen, K. Cai, P.S. Casey, Research progress on polymer–inorganic thermoelectric nanocomposite materials, *Progress in Polymer Science*, 37 (2012) 820-841.
- [132] A.-J. Attias, *Polymères conjugués et polymères conducteurs électroniques*, *Technique de l'ingénieur*, (2002).
- [133] J. Li, Y. Du, R. Jia, J. Xu, S. Shen, Thermoelectric properties of flexible PEDOT: PSS/polypyrrole/paper nanocomposite Films, *Materials*, 10 (2017) 780.
- [134] K. Sun, S. Zhang, P. Li, Y. Xia, X. Zhang, D. Du, F.H. Isikgor, J. Ouyang, Review on application of PEDOTs and PEDOT: PSS in energy conversion and storage devices, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26 (2015) 4438-4462.
- [135] M. Nikitin, S. Skipidarov, *Thermoelectrics for Power Generation: A Look at Trends in the Technology*, BoD–Books on Demand, 2016.
- [136] G.H. Kim, L. Shao, K. Zhang, K.P. Pipe, Engineered doping of organic semiconductors for enhanced thermoelectric efficiency, *Nature materials*, 12 (2013) 719.
- [137] K.-C. Chang, M.-S. Jeng, C.-C. Yang, Y.-W. Chou, S.-K. Wu, M.A. Thomas, Y.-C. Peng, The thermoelectric performance of poly (3, 4-ethylenedi oxythiophene)/poly (4-styrenesulfonate) thin films, *Journal of electronic materials*, 38 (2009) 1182-1188.
- [138] M. DEFRANCESCHI, *Polymères organiques conducteurs, influence de la chimie, de la formulation et de la structuration*, *Technique de l'ingénieur*, (2013).
- [139] D. Mireille, *Polymères organiques conducteurs, influence de la chimie, de la formulation et de la structuration, Techniques de l'ingénieur Propriétés électriques et électrochimiques, base documentaire : TIB336DUO* (2013).
- [140] S. Liu, H. Deng, Y. Zhao, S. Ren, Q. Fu, The optimization of thermoelectric properties in a PEDOT: PSS thin film through post-treatment, *RSC Advances*, 5 (2015) 1910-1917.
- [141] G. Zuo, Z. Li, E. Wang, M. Kemerink, High Seebeck Coefficient and Power Factor in n-Type Organic Thermoelectrics, *Advanced Electronic Materials*, 4 (2018) 1700501.
- [142] X. Zhao, D. Madan, Y. Cheng, J. Zhou, H. Li, S.M. Thon, A.E. Bragg, M.E. DeCoster, P.E. Hopkins, H.E. Katz, High conductivity and electron-transfer validation in an n-type fluoride-anion-doped polymer for thermoelectrics in air, *Advanced Materials*, 29 (2017) 1606928.
- [143] S. Wang, H. Sun, T. Erdmann, G. Wang, D. Fazzi, U. Lappan, Y. Puttisong, Z. Chen, M. Berggren, X. Crispin, A Chemically Doped Naphthalenediimide-Bithiazole Polymer for n-Type Organic Thermoelectrics, *Advanced Materials*, 30 (2018) 1801898.
- [144] S. Wang, H. Sun, U. Ail, M. Vagin, P.O. Persson, J.W. Andreasen, W. Thiel, M. Berggren, X. Crispin, D. Fazzi, Thermoelectric Properties of Solution-Processed n-Doped Ladder-Type Conducting Polymers, *Advanced Materials*, 28 (2016) 10764-10771.
- [145] Y. Sun, P. Sheng, C. Di, F. Jiao, W. Xu, D. Qiu, D. Zhu, Organic Thermoelectric Materials and Devices Based on p-and n-Type Poly (metal 1, 1, 2, 2-ethenetetrathiolate) s, *Advanced Materials*, 24 (2012) 932-937.
- [146] K. Shi, F. Zhang, C.-A. Di, T.-W. Yan, Y. Zou, X. Zhou, D. Zhu, J.-Y. Wang, J. Pei, Toward high performance n-type thermoelectric materials by rational modification of BDPPV backbones, *Journal of the American Chemical Society*, 137 (2015) 6979-6982.
- [147] R.A. Schlitz, F.G. Brunetti, A.M. Gludell, P.L. Miller, M.A. Brady, C.J. Takacs, C.J. Hawker, M.L. Chabiny, Solubility-limited extrinsic n-type doping of a high electron mobility polymer for thermoelectric applications, *Advanced Materials*, 26 (2014) 2825-2830.
- [148] L. Zhao, X. Sun, Z. Lei, J. Zhao, J. Wu, Q. Li, A. Zhang, Thermoelectric behavior of aerogels based on graphene and multi-walled carbon nanotube nanocomposites, *Composites Part B: Engineering*, 83 (2015) 317-322.
- [149] X. Sun, J. Zhao, L. Zhao, J. Wu, Q. Li, Thermoelectric performance of conducting aerogels based on carbon nanotube/silver nanocomposites with ultralow thermal conductivity, *RSC Advances*, 6 (2016) 109878-109884.
- [150] X. Sun, Y. Wei, J. Li, J. Zhao, L. Zhao, Q. Li, Ultralight conducting PEDOT: PSS/carbon nanotube aerogels doped with silver for thermoelectric materials, *Science China Materials*, 60 (2017) 159-166.
- [151] Z. Lei, Y. Yan, J. Feng, J. Wu, G. Huang, X. Li, W. Xing, L. Zhao, Enhanced power factor within graphene hybridized carbon aerogels, *RSC Advances*, 5 (2015) 25650-25656.
- [152] Z.U. Khan, J. Edberg, M.M. Hamed, R. Gabrielsson, H. Granberg, L. Wågberg, I. Engquist, M. Berggren, X. Crispin, Thermoelectric polymers and their elastic aerogels, *Advanced Materials*, 28 (2016) 4556-4562.
- [153] W. Parker, R. Jenkins, Thermal conductivity measurements on bismuth telluride in the presence of a 2 MeV electron beam, in, *Nabal Radiological Defense Lab., San Francisco*, 1960.
- [154] W. Xie, X. Tang, Y. Yan, Q. Zhang, T.M. Tritt, High thermoelectric performance BiSbTe alloy with unique low-dimensional structure, *Journal of Applied Physics*, 105 (2009) 113713.
- [155] J. Zhou, C. Jin, J.H. Seol, X. Li, L. Shi, Thermoelectric properties of individual electrodeposited bismuth telluride nanowires, *Applied Physics Letters*, 87 (2005) 133109.
- [156] S.C. Andrews, M.A. Fardy, M.C. Moore, S. Aloni, M. Zhang, V. Radmilovic, P. Yang, Atomic-level control of the thermoelectric properties in polytypoid nanowires, *Chemical Science*, 2 (2011) 706-714.

- [157] T. Harman, P. Taylor, M. Walsh, B. LaForge, Quantum dot superlattice thermoelectric materials and devices, *Science*, 297 (2002) 2229-2232.
- [158] K.F. Hsu, S. Loo, F. Guo, W. Chen, J.S. Dyck, C. Uher, T. Hogan, E.K. Polychroniadis, M.G. Kanatzidis, Cubic AgPbmSbTe_{2+m} : bulk thermoelectric materials with high figure of merit, *Science*, 303 (2004) 818-821.
- [159] T. Schröder, T. Rosenthal, N. Giesbrecht, M. Nentwig, S. Maier, H. Wang, G.J. Snyder, O. Oeckler, Nanostructures in Te/Sb/Ge/Ag (TAGS) thermoelectric materials induced by phase transitions associated with vacancy ordering, *Inorganic chemistry*, 53 (2014) 7722-7729.
- [160] B. Kusz, T. Miruszewski, B. Bochentyn, M. Łapiński, J. Karczewski, Structure and thermoelectric properties of Te-Ag-Ge-Sb (TAGS) materials obtained by reduction of melted oxide substrates, *Journal of electronic materials*, 45 (2016) 1085-1093.
- [161] G. Joshi, H. Lee, Y. Lan, X. Wang, G. Zhu, D. Wang, R.W. Gould, D.C. Cuff, M.Y. Tang, M.S. Dresselhaus, Enhanced thermoelectric figure-of-merit in nanostructured p-type silicon germanium bulk alloys, *Nano letters*, 8 (2008) 4670-4674.
- [162] J.A. Martinez, P.P. Provencio, S. Picraux, J.P. Sullivan, B. Swartzentruber, Enhanced thermoelectric figure of merit in SiGe alloy nanowires by boundary and hole-phonon scattering, *Journal of Applied Physics*, 110 (2011) 074317.
- [163] S.K. Bux, M.T. Yeung, E.S. Toberer, G.J. Snyder, R.B. Kaner, J.-P. Fleurial, Mechanochemical synthesis and thermoelectric properties of high quality magnesium silicide, *Journal of Materials Chemistry*, 21 (2011) 12259-12266.
- [164] V.K. Zaitsev, M.I. Fedorov, E.A. Gurieva, I.S. Eremin, P.P. Konstantinov, A.Y. Samunin, M.V. Vedernikov, Highly effective $\text{Mg}_{1-x}\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ thermoelectrics, *Physical Review B*, 74 (2006) 045207.
- [165] S.K. Bux, R.G. Blair, P.K. Gogna, H. Lee, G. Chen, M.S. Dresselhaus, R.B. Kaner, J.P. Fleurial, Nanostructured bulk silicon as an effective thermoelectric material, *Advanced Functional Materials*, 19 (2009) 2445-2452.
- [166] A.I. Hochbaum, R. Chen, R.D. Delgado, W. Liang, E.C. Garnett, M. Najarian, A. Majumdar, P. Yang, Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires, *Nature*, 451 (2008) 163.
- [167] X. Chen, A. Weathers, A. Moore, J. Zhou, L. Shi, Thermoelectric properties of cold-pressed higher manganese silicides for waste heat recovery, *Journal of electronic materials*, 41 (2012) 1564-1572.
- [168] D. Cederkrantz, M. Nygren, A. Palmqvist, Thermoelectric properties of partly Sb- and Zn-substituted $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ clathrates, *Journal of Applied Physics*, 108 (2010) 113711.
- [169] E.S. Toberer, M. Christensen, B.B. Iversen, G.J. Snyder, High temperature thermoelectric efficiency in $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$, *Physical Review B*, 77 (2008) 075203.
- [170] J.H. Roudebush, E.S. Toberer, H. Hope, G.J. Snyder, S.M. Kauzlarich, Crystal structure, characterization and thermoelectric properties of the type-I clathrate $\text{Ba}_{8-y}\text{Sr}_y\text{Al}_{14}\text{Si}_{32}$ ($0.6 \leq y \leq 1.3$) prepared by aluminum flux, *Journal of Solid State Chemistry*, 184 (2011) 1176-1185.
- [171] C. Okamura, T. Ueda, K. Hasezaki, Preparation of single-phase ZnSb thermoelectric materials using a mechanical grinding process, *Materials Transactions*, 51 (2010) 860-862.
- [172] X. Song, T.G. Finstad, Review of research on the thermoelectric material ZnSb, *Thermoelectrics for Power Generation: A Look at Trends in the Technology*, (2016) 117.
- [173] P. Qiu, J. Yang, R. Liu, X. Shi, X. Huang, G. Snyder, W. Zhang, L. Chen, High-temperature electrical and thermal transport properties of fully filled skutterudites $\text{RFe}_4\text{Sb}_{12}$ (R= Ca, Sr, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Eu, and Yb), *Journal of Applied Physics*, 109 (2011) 063713.
- [174] J. Peng, J. He, P.N. Alboni, T.M. Tritt, Synthesis and thermoelectric properties of the double-filled skutterudite $\text{Yb}_{0.2}\text{In}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$, *Journal of electronic materials*, 38 (2009) 981-984.
- [175] M. Puyet, A. Dauscher, B. Lenoir, M. Dehmas, C. Stiewe, E. Müller, J. Hejtmanek, Beneficial effect of Ni substitution on the thermoelectric properties in partially filled $\text{Ca}_y\text{Co}_{4-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_{12}$ skutterudites, *Journal of Applied Physics*, 97 (2005) 083712.
- [176] T. Tsubota, M. Ohtaki, K. Eguchi, H. Arai, Thermoelectric properties of Al-doped ZnO as a promising oxidematerial for high-temperature thermoelectric conversion, *Journal of Materials Chemistry*, 7 (1997) 85-90.
- [177] G. Xu, R. Funahashi, M. Shikano, I. Matsubara, Y. Zhou, Thermoelectric properties of the Bi- and Na-substituted $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ system, *Applied Physics Letters*, 80 (2002) 3760-3762.
- [178] K. Fujita, T. Mochida, K. Nakamura, High-temperature thermoelectric properties of $\text{Na}_x\text{CoO}_{2-\delta}$ single crystals, *Japanese Journal of Applied Physics*, 40 (2001) 4644.
- [179] S. Sakurada, N. Shutoh, Effect of Ti substitution on the thermoelectric properties of (Zr, Hf) NiSn half-Heusler compounds, *Applied Physics Letters*, 86 (2005) 082105.
- [180] Q. Shen, L. Chen, T. Goto, T. Hirai, J. Yang, G. Meisner, C. Uher, Effects of partial substitution of Ni by Pd on the thermoelectric properties of ZrNiSn-based half-Heusler compounds, *Applied Physics Letters*, 79 (2001) 4165-4167.
- [181] T. Katayama, S.W. Kim, Y. Kimura, Y. Mishima, The effects of quaternary additions on thermoelectric properties of TiNiSn-based half-Heusler alloys, *Journal of electronic materials*, 32 (2003) 1160-1165.
- [182] L. Stepien, A. Roch, R. Tkachov, T. Gedrange, Progress in polymer thermoelectrics, *Thermoelectrics for Power Generation-A Look at Trends in the Technology*, 6 (2016) 111-133.

La modélisation

Sommaire

2.1	Introduction	75
2.2	Calculs <i>Ab initio</i>	76
2.2.1	L'équation de Schrödinger	76
2.2.2	L'approximation de Born-Oppenheimer.....	77
2.3	Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	77
2.3.1	Introduction	77
2.3.2	Le modèle de Thomas-Fermi	78
2.3.3	Le théorème d'existence	78
2.3.4	Le principe variationnel.....	79
2.3.5	Les équations de Kohn-Sham	79
2.4	Les fonctionnelles d'échange-corrélation	82
2.4.1	L'approximation de la densité locale (LDA)	82
2.4.2	L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	83
2.4.3	Les fonctionnelles hybrides.....	83
2.5	Conclusion sur la DFT	84
2.6	La dynamique moléculaire (DM)	85
2.6.1	Introduction	85
2.6.2	Intégration des équations de Newton	85
2.6.3	Algorithme de Velocity Verlet.....	86
2.6.4	Les conditions aux limites périodiques	87
2.7	Calcul de l'énergie potentielle	88
2.7.1	Le champ de force.....	88
2.7.2	Calcul des interactions de répulsion-dispersion.....	89
2.7.3	Calcul des interactions de Coulomb.....	90
2.7.4	La sommation d'Ewald.....	90
2.8	Notions de mécanique statistique	92

2.8.1	Les ensembles statistiques.....	92
2.8.2	Les différents thermostats et barostats.....	92
2.9	Simulations de dynamique moléculaire.....	93
2.9.1	Déroulement d'un calcul.....	93
2.9.2	Algorithmes de minimisation d'énergie.....	94
2.10	Conclusion sur la dynamique moléculaire.....	96
2.11	Résultats de calculs.....	97
2.11.1	Introduction.....	97
2.11.2	Représentation de l'unité de base de RF.....	97
2.11.3	Étude du polymère.....	103
2.11.4	Test de simplecticité.....	107
2.11.5	Relaxation NVT de l'aérogel de RF.....	110
2.11.6	Recherche de la densité d'équilibre.....	113
2.11.7	Étude du dopage avec des particules de fer.....	114
2.11.8	Conclusion.....	119
2.12	Références bibliographiques du chapitre 2.....	122

2.1 Introduction

Les matériaux organiques conducteurs électroniques possèdent des propriétés différentes selon la complexité de leur structure et de leur composition. L'intérêt pour cette classe de matériaux a été récemment reconnu par la communauté scientifique à travers le monde lorsque A. MacDiarmid, A. Heeger et H. Shirakawa ont reçu le prix Nobel de chimie en 2000 pour leur travaux dans ce domaine [1]. Comme nous l'avons vu, cette classe de matériaux peut présenter des propriétés inhérentes aux semi-conducteurs, selon leur procédé de synthèse ou de dopage (par exemple), tout en conservant les propriétés mécaniques propres aux matériaux organiques de type polymère ou aérogel. Cela représente ainsi un potentiel énorme pour les industriels. Ces matériaux doivent en partie leurs propriétés à leurs chaînes carbonées insaturées, formant un système π -conjugué. Ainsi, du fait de leur structure amorphe souvent très complexe, il est parfois difficile, par l'expérience, de comprendre les mécanismes qui entrent en jeu pour obtenir des propriétés thermoélectriques. D'autre part, au vu des nombreux paramètres de synthèse ou encore de l'ensemble des compositions possibles en tenant compte des dopants, il s'avère impossible d'identifier d'un point de vue expérimental et de manière efficace, le procédé de synthèse idéal associé au composé organique thermoélectrique le plus performant.

L'approche classique du développement de nouveaux matériaux organiques conducteurs électriques a longtemps été basée sur l'intuition du chimiste, ce qui a valu d'énormes progrès, mais depuis quelques années, cette approche ne suffit plus, notamment en raison du nombre presque illimité de matériaux candidats prometteurs. Par conséquent, grâce au développement fulgurant de l'informatique, la modélisation prédictive par le calcul combinée à l'intuition du chimiste, conduit à une approche beaucoup plus rationnelle et efficace. Ainsi, l'utilisation de la modélisation basée sur les premiers principes de la mécanique quantique, qui permet notamment de prédire les propriétés électroniques des matériaux, présente d'énormes avantages comparée à une méthode purement expérimentale. Tout d'abord, c'est une solution économique qui présente un gain de temps évident. De plus, elle permet de réduire considérablement le nombre de possibilités envisageables expérimentalement. La modélisation sert de guide pour la synthèse expérimentale et permet donc ici de prédire les propriétés électroniques de matériaux organiques thermoélectriques, mais elle permet également de mieux comprendre les mécanismes à l'origine de ces propriétés.

Ce chapitre est donc consacré à la modélisation du matériau aérogel à base de résorcinol/formaldéhyde, en vue d'une fonctionnalisation thermoélectrique. Comme nous l'avons vu, ce matériau isolant et ultra poreux, possède une structure amorphe très complexe. Ainsi, avant de pouvoir évaluer ses propriétés thermoélectriques, nous devons représenter ce matériau d'un point de vue numérique. Par manque de temps durant la thèse, l'évaluation des propriétés thermoélectriques n'est pas traitée dans ce manuscrit. Seule la représentation du matériau xérogel est abordée, ce qui servira de point de départ pour de futurs calculs.

Avant de présenter les résultats issus de la modélisation, il est nécessaire d'aborder les aspects théoriques du calcul. Ainsi, il s'agira dans la première partie de ce chapitre, de présenter les méthodes théoriques de calculs utilisées afin de représenter la structure amorphe de l'aérogel de résorcinol/formaldéhyde.

2.2 Calculs *Ab initio*

2.2.1 L'équation de Schrödinger

La modélisation moléculaire qui a pour but de prédire la structure ainsi que la réactivité de systèmes moléculaires comprend plusieurs méthodes : la mécanique quantique, la mécanique classique et la dynamique moléculaire. Les méthodes de calculs les plus développées au cours de ces cinquante dernières années ont été les méthodes *ab initio*, c'est-à-dire les calculs à partir des premiers principes de la mécanique quantique basés sur les lois fondamentales de la physique. Ces méthodes visent généralement la détermination approchée de la fonction d'onde du système polyélectronique considéré, en résolvant l'équation de Schrödinger correspondante [2] :

$$\hat{H}\Psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) = E_i\Psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) \quad \text{Eq. (II.1)}$$

où \hat{H} est l'opérateur Hamiltonien d'un système moléculaire constitué de M noyaux de coordonnées $\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M$ et N électrons de coordonnées $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N$ en l'absence d'un champ magnétique. Les coordonnées r_i de l'électron i comprennent les coordonnées d'espace et les coordonnées de spin. Cette équation, indépendante du temps, décrit les états stationnaires et définit donc l'énergie E_i d'un état par l'opérateur Hamiltonien \hat{H} , agissant sur une certaine fonction d'onde Ψ_i , décrivant cet état. L'opérateur \hat{H} représente l'énergie de tous les électrons et de tous les noyaux d'un système. Il s'écrit comme suit :

$$\hat{H} = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \frac{1}{2} \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad \text{Eq. (II.2)}$$

où :

e est la charge de l'électron,

Z_I et Z_J les charges des noyaux des atomes I et J respectivement,

\vec{r}_i et \vec{R}_I , les positions de l'électron i et du noyau I respectivement,

m_e et M_I la masse de l'électron et du noyau I ,

\hbar est la constante de Planck réduite,

et ϵ_0 est la permittivité du vide.

Les deux premiers termes décrivent respectivement l'énergie cinétique des électrons \hat{T}_e et celle des noyaux \hat{T}_N dans le système, avec ∇^2 l'opérateur Laplacien. Le troisième terme représente l'opérateur d'énergie potentielle entre les électrons et les noyaux \hat{V}_{N-e} . Cette somme représente l'attraction de Coulomb électron-noyau totale du système. Les deux derniers termes représentent respectivement l'opérateur d'énergie potentielle issu de la répulsion électron-électron \hat{V}_{e-e} et noyau-noyau \hat{V}_{N-N} . On a alors :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{N-e} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{N-N} \quad \text{Eq. (II.3)}$$

Par conséquent, l'Hamiltonien est dépendant de la structure ainsi que de la nature des éléments du système. Malheureusement, il n'est généralement pas possible de résoudre cette équation de manière exacte (sauf dans le cas des hydrogéoïdes). Il est donc d'usage d'utiliser des approximations afin de s'approcher le plus possible de la solution de cette équation [3].

2.2.2 L'approximation de Born-Oppenheimer

La première hypothèse est faite par Born et Oppenheimer en considérant le fait que la masse d'un proton est environ 1800 fois plus grande que la masse d'un électron [4]. Ainsi, selon l'approximation de Born-Oppenheimer, les noyaux peuvent être considérés comme non mobiles, par rapport aux électrons. Cela signifie que l'énergie cinétique du noyau peut être négligée comparée à celle des électrons et la répulsion entre noyaux devient une constante pour une géométrie donnée. On peut alors découpler ces mouvements et calculer les énergies électroniques par rapport à une position fixe des noyaux. Ainsi, l'Hamiltonien général peut être remplacé par l'Hamiltonien électronique \hat{H}_e :

$$\hat{H}_e = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad \text{Eq. (II.4)}$$

Soit :

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{N-e} + \hat{V}_{e-e} \quad \text{Eq. (II.5)}$$

L'équation de Schrödinger prend alors la forme suivante :

$$\{\hat{T}_e + \hat{V}_{N-e} + \hat{V}_{e-e}\} |\Psi_e\rangle = E |\Psi_e\rangle \quad \text{Eq. (II.6)}$$

L'équation de Schrödinger à n électrons et à N noyaux peut donc être séparée en une partie nucléaire et une partie électronique. La fonction d'onde nucléaire ne dépendant uniquement que des coordonnées des noyaux, il est donc possible de déterminer la fonction d'onde électronique pour une position donnée des noyaux. L'Hamiltonien électronique fait intervenir trois termes. Les deux premiers termes sont respectivement l'énergie cinétique des électrons et l'attraction électrostatique des électrons par le champ des noyaux. Le troisième terme représente l'énergie de répulsion interélectronique. Ce dernier empêche la séparation de l'équation à n électrons, en n équations monoélectroniques et oblige à établir de nouvelles approximations afin de résoudre l'équation de Schrödinger.

2.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

2.3.1 Introduction

Même après l'approximation de Born-Oppenheimer, pour calculer l'énergie totale d'un système, d'autres approximations ont été nécessaires. Dans la suite de ce chapitre, nous allons aborder les méthodes qui ont permis d'y parvenir.

La DFT, a été développée dans les années 1960 et a valu un prix Nobel de Chimie à Walter Kohn en 1998. Depuis les années 1990 jusqu'à aujourd'hui, l'amélioration de la puissance de calcul a permis un fort développement de la DFT qui offre une approche de la mécanique quantique sur le postulat que la densité électronique permet de décrire intégralement le système, sans utiliser la fonction d'onde polyélectronique. En effet, l'énergie d'un système polyélectronique peut s'écrire comme une fonctionnelle de la densité électronique qui s'exprime comme l'intégrale de la norme carrée de la fonction d'onde [5] :

$$\rho(\vec{r}) = N \int \dots \int |\Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 dr_2 \dots dr_N \quad \text{Eq. (II.7)}$$

On notera que la densité électronique est une observable alors que la fonction d'onde n'en est pas une. En effet, la densité électronique étant une fonction de l'espace et du spin ($\rho((x, y, z) + \text{spin})$), ne met en jeu que quatre variables pour toute taille de système donnée alors que, les méthodes basées sur la fonction d'onde utilisent des fonctions mathématiques mettant en jeu $4N$ variables, avec N le nombre d'électrons, augmentant très rapidement avec la taille du système.

Ainsi, l'objectif initial de la DFT est de déterminer l'énergie totale de l'état fondamental en contournant la fonction d'onde et en utilisant la densité électronique. L'équation à N corps est modifiée par N équations à un seul corps. De plus cette méthode, s'étend aujourd'hui aux états excités avec la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps. Le formalisme qui suit se base sur la densité électronique et nous commencerons par énoncer les principaux théorèmes sur lesquels se base la DFT.

2.3.2 Le modèle de Thomas-Fermi

C'est en 1927 que Thomas et Fermi ont pour la première fois tenter de décrire la structure électronique d'un système en utilisant la densité électronique plutôt que la fonction d'onde [6]. Leur approche basée sur la statistique quantique ne prend en compte que l'énergie cinétique. Les interactions noyaux-électrons et électrons-électrons sont quant à elles traitées de façon classique.

$$E_{TF}[\rho(\vec{r})] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(\vec{r}) dr^3 - Z \int \frac{\rho(\vec{r})}{r} dr^3 + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} dr_1^3 dr_2^3 \quad \text{Eq. (II.8)}$$

L'intérêt est ici de voir que l'expression de l'énergie du système est donnée en fonction de la densité électronique.

2.3.3 Le théorème d'existence

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn vise à démontrer le fait qu'à une densité électronique donnée correspond un potentiel externe unique, $V_{ext}(\vec{r})$ [5]. Rappelons que pour un système donné, si nous connaissons le nombre d'électrons N de ce système ainsi que le potentiel externe, alors il est possible de déterminer l'Hamiltonien et ainsi trouver l'énergie de la fonction

d'onde à l'état fondamental. Hohenberg et Kohn démontrent ainsi qu'il ne peut pas y avoir deux potentiels externes différents correspondant à une même densité électronique de l'état fondamental. L'énergie de l'état fondamental E_0 s'exprime alors comme une fonctionnelle de la densité électronique $\rho_0(\vec{r})$ comme suit :

$$E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{e-e}[\rho_0] + E_{N-e}[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{e-e}[\rho_0] + \int \rho_0(\vec{r})V_{N-e}d\vec{r}^3 \quad \text{Eq. (II.9)}$$

Ceci a débouché sur la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn $F_{HK}[\rho]$ qui s'exprime de la manière suivante :

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + E_{e-e}[\rho] = \langle \Psi | (\hat{T} + \hat{V}_{e-e}) | \Psi \rangle \quad \text{Eq. (II.10)}$$

On retrouve un terme correspondant à l'énergie cinétique électronique et un terme correspondant à l'énergie potentielle due aux interactions entre les électrons.

2.3.4 Le principe variationnel

Il a maintenant été établi que la densité de l'état fondamental est suffisante pour décrire toutes les propriétés d'un système électronique. Il faut toutefois s'assurer que cette densité électronique soit bien celle de l'état fondamental. Le second théorème de Hohenberg et Kohn vise à dire que, pour un système donné, toutes les propriétés qui sont définies par le potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$, sont déterminées par la densité électronique de l'état fondamental et que l'énergie issue de la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn est minimale si et seulement si elle correspond à la densité électronique de l'état fondamental [5].

$$E_0 \leq E[\rho] = T[\rho] + E_{e-e}[\rho] + E_{N-e}[\rho] \quad \text{Eq. (II.11)}$$

Finalement, les théorèmes de Hohenberg et Kohn démontrent qu'il est possible de décrire les propriétés électroniques d'un système via la densité électronique de l'état fondamental, mais n'apportent pas de solution quant à la méthode pour la déterminer.

2.3.5 Les équations de Kohn-Sham

Hartree a posé les premiers jalons en supposant que la fonction d'onde à plusieurs électrons s'exprimait sous la forme de plusieurs fonctions d'onde à un seul électron [7]. La fonction d'onde est assumée symétrique en supposant que les électrons sont indépendants les uns des autres, ce qui permet de décrire la fonction d'onde à partir d'un seul électron.

Contrairement à l'approximation précédente, Hartree et Fock ont développé une approche dans laquelle la fonction d'onde totale est antisymétrique lors de l'échange de deux électrons, puisque les électrons sont des fermions. Cette approximation étendue inclut une permutation de symétrie de la fonction d'onde, ce qui conduit à l'interaction d'échange en tenant compte du principe d'exclusion de Pauli. En effet, le principe de Pauli stipule que deux fermions différents ne peuvent pas avoir le même jeu de nombres quantiques. Ainsi, le principe d'exclusion de Pauli implique que la fonction d'onde doit changer de signe lorsque l'on échange les

coordonnées de deux électrons. On dit que la fonction d'onde totale doit être antisymétrique [8]. Pour cela, on utilisera la fonction mathématique appelée le déterminant de Slater :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\vec{r}_1) \cdot \sigma & \varphi_1(\vec{r}_2) \cdot \sigma & \dots & \varphi_1(\vec{r}_N) \cdot \sigma \\ \varphi_2(\vec{r}_1) \cdot \sigma & \varphi_2(\vec{r}_2) \cdot \sigma & \dots & \varphi_2(\vec{r}_N) \cdot \sigma \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_N(\vec{r}_1) \cdot \sigma & \varphi_N(\vec{r}_2) \cdot \sigma & \dots & \varphi_N(\vec{r}_N) \cdot \sigma \end{vmatrix} \quad \text{Eq. (II.12)}$$

$\varphi_i(\vec{r}_i) \cdot \sigma$ est une spin-orbitale, c'est-à-dire, le produit d'une partie orbitale φ_i dépendant des coordonnées spatiales de l'électron \vec{r}_i et d'une fonction de spin σ qui peut prendre deux valeurs déterminées grâce au principe d'exclusion de Pauli [9]. L'antisymétrie de la fonction d'onde conduit à la séparation spatiale entre les électrons ayant le même spin ce qui réduit l'énergie de Coulomb du système électronique. Cette réduction de l'énergie due à l'antisymétrie de la fonction d'onde est appelée énergie d'échange. Cette considération de l'énergie d'échange dans le calcul de l'énergie totale fait généralement référence à l'approximation de Hartree-Fock. La différence entre l'énergie d'un système électronique à plusieurs particules en interactions et l'énergie du système estimée par l'approximation de Hartree-Fock est appelée l'énergie de corrélation. Les méthodes de type Hartree-Fock ne traitent que partiellement le problème polyélectronique et l'ajout de la corrélation électronique rend ces méthodes coûteuses d'un point de vue numérique. Ainsi, cet échec a conduit les scientifiques vers une méthode capable d'intégrer avec succès les termes d'énergies d'échange et de corrélation.

C'est entre 1964 et 1965 que Hohenberg et Kohn puis Kohn et Sham ont apporté une solution à ce problème, via la DFT, qui tient compte des termes d'échange et de corrélation [5, 10]. Ils ont postulé que l'énergie de l'état fondamental du système est déterminée par la densité de l'état fondamental d'une seule particule qui donne la valeur minimale de l'énergie totale. Ainsi, l'énergie électronique, propriété de l'état fondamental d'un système, apparaît comme une fonctionnelle de la densité électronique.

$$E = E[\rho(\vec{r})] \quad \text{Eq. (II.13)}$$

avec $\rho(\vec{r}) = |\psi_e(\vec{r})|^2$, la densité électronique donnée par l'amplitude de la fonction d'onde électronique.

De manière générale, il est possible de construire un système non-interagissant basé sur un Hamiltonien qui ne contient pas de termes d'interaction électron-électron. Avec la connaissance de la densité électronique, on peut alors obtenir les autres propriétés de l'état fondamental. L'énergie électronique s'écrit alors :

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})dr^3 \quad \text{Eq. (II.14)}$$

avec :

$V_{ext}(\vec{r})$ le potentiel externe comprenant les interactions entre les électrons et les noyaux V_{N-e} et pouvant inclure d'autres potentiels externes et $F[\rho(\vec{r})]$, une fonctionnelle universelle qui se décompose comme suit :

$$[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad \text{Eq. (II.15)}$$

où :

T_s est l'énergie cinétique du système non interagissant, construit avec les orbitales de Kohn-Sham, qui contiennent toutes les informations sur la densité du système réel en interaction,

E_H est l'énergie de Hartree,

E_{XC} est l'énergie d'échange-corrélation incluant toutes les contributions à l'énergie due aux phénomènes d'échange et de corrélation entre les électrons. Bien qu'appelée fonctionnelle d'échange-corrélation, cette fonctionnelle comprend non seulement les effets non classiques dus à la self-interaction, ou à l'échange et à la corrélation, mais aussi la contribution non classique à l'énergie cinétique.

Kohn et Sham ont considéré un système d'électrons sans interaction et d'après le principe variationnel énoncé précédemment et du multiplicateur de Lagrange, μ , qui permet de trouver les points stationnaires d'une fonction dérivable, il est possible d'écrire :

$$\frac{\partial F[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} + V_{ext}(\vec{r}) = \mu \quad \text{Eq. (II.16)}$$

Et donc, l'expression de la fonctionnelle $F[\rho(\vec{r})]$ devient :

$$\frac{\partial T_s[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) = \mu \quad \text{Eq. (II.17)}$$

En posant :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) \quad \text{Eq. (II.18)}$$

On peut écrire :

$$\frac{\partial T_s[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} + V_{eff}(\vec{r}) = \mu \quad \text{Eq. (II.19)}$$

Finalement, l'équation de Schrödinger pour ce système d'électrons sans interaction se présente comme suit :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right) \varphi_i(\vec{r}) = E_i \varphi_i(\vec{r}) \quad \text{Eq. (II.20)}$$

Ainsi, en résolvant cette équation, la densité électronique $\rho(\vec{r})$, pour un des électrons sans interaction se calcule de la manière suivante :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad \text{Eq. (II.21)}$$

où $\varphi_i(\vec{r})$ est une fonction d'onde monoélectronique.

La DFT permet de déterminer une structure de bandes électroniques assez précise. Cependant, la bande interdite qui est donnée par la différence d'énergie entre la *HOMO* (« highest occupied molecule orbital » en anglais) et la *LUMO* (« lowest unoccupied molecular orbital » en anglais) est en général sous-estimée d'environ 50% par la DFT. Enfin, on notera que les approximations se font au niveau de la forme explicite de l'énergie d'échange-corrélation E_{XC} et du potentiel V_{XC} correspondant. Afin de décrire au mieux les effets de ce potentiel, on a recours à l'utilisation d'un certain nombre de fonctionnelles.

2.4 Les fonctionnelles d'échange-corrélation

Comme nous l'avons vu, la qualité de la détermination de la densité électronique repose essentiellement sur la précision de la description du potentiel d'échange-corrélation, potentiel qui comprend les contributions quantiques à l'échange et à la corrélation, la correction à la self-interaction et la contribution quantique à l'énergie cinétique. Pour décrire ce terme, il est nécessaire d'introduire de nouvelles approximations.

Historiquement, c'est l'approximation de la densité locale (LDA « Local Density Approximation » en anglais) qui apporte les premiers résultats concluants. Mais, plus tard, afin de mieux décrire ce potentiel, de nouvelles fonctionnelles sont apparues. Ce sont les fonctionnelles GGA (« Generalized Gradient Approximation » en anglais) ou plus récemment les méta GGA. Enfin, des fonctionnelles hybrides incluant un terme d'échange Hartree-Fock sont également devenues populaires. Nous allons par la suite, décrire ces différentes fonctionnelles.

2.4.1 L'approximation de la densité locale (LDA)

Ces fonctionnelles, largement utilisées en DFT, sont basées sur l'approximation de l'énergie d'échange-corrélation pour un gaz uniforme d'électrons. Cette approximation consiste à diviser l'espace en une infinité de volumes dans lesquels la densité est considérée comme constante [11]. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors comme le produit du nombre d'électrons dans un certain volume $[\rho(\vec{r})]dr^3$ par l'énergie d'échange-corrélation pour un électron ϵ_{XC} , dans un gaz uniforme d'électrons de densité électronique $\rho(\vec{r})$ uniforme :

$$E_{XC} = \int \rho(\vec{r})\epsilon_{XC} [\rho(\vec{r})]dr^3 \quad \text{Eq. (II.22)}$$

L'énergie d'échange-corrélation peut ensuite être séparée en deux parties, comme la somme de l'énergie d'échange E_X et de l'énergie de corrélation E_C . Ainsi, chaque terme peut être calculé individuellement :

$$E_{XC} = E_X + E_C \quad \text{Eq. (II.23)}$$

L'approximation LDA connut un grand succès en physique du solide et a permis d'obtenir de bonnes prédictions pour les systèmes avec une faible variation de la densité électronique. En revanche, lorsqu'elle n'est pas homogène, l'approximation LDA atteint vite ses limites. De plus, elle ne prend pas en considération les interactions de van der Waals et ne permet pas de décrire correctement un système avec des liaisons hydrogène. Par conséquent, ce manque de précision a conduit au développement d'autres approximations plus abouties.

2.4.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Comme évoqué dans le paragraphe précédent, avec les approximations de type LDA, l'énergie d'échange-corrélation ne dépend que de la densité électronique locale en tout point de l'espace. Or, par exemple, si on prend le cas de systèmes avec des métaux de transition, ou bien si on étudie la surface d'un cristal, la densité électronique sera très variable. L'approximation LDA va donc échouer. L'approximation GGA, introduit le fait que l'énergie d'échange-corrélation ne dépend pas seulement de la densité locale, mais également du gradient de la densité électronique en tout point de l'espace. On peut alors l'écrire ainsi :

$$E_{XC} = \int \rho(\vec{r}) E_{XC} [\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] dr^3 \quad \text{Eq. (II.24)}$$

où $\nabla\rho(\vec{r})$ est le gradient de la densité électronique à la position \vec{r} .

Ainsi, l'approximation GGA permet de surpasser certaines limitations évoquées dans le cas de la LDA. On notera également que les fonctionnelles GGA regroupent un grand nombre de fonctionnelles différentes. Parmi les plus connues, on retiendra celle de Perdew-Wang qui propose sa fonctionnelle PW91 et celle de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [12, 13]. Enfin, plus récemment, en plus de la LDA et de la GGA, d'autres approximations se sont développées, comme les méta-GGA et les fonctionnelles hybrides.

2.4.3 Les fonctionnelles hybrides

La prédiction des propriétés des matériaux en DFT, en utilisant des méthodes d'approximations telles que la LDA ou la GGA, donne des résultats plutôt en accord avec l'expérience. Néanmoins, ces fonctionnelles d'échange-corrélation conduisent très souvent à de mauvaises estimations du gap électronique, notamment dans le cas des semi-conducteurs à faible gap [14]. Ainsi, afin de prédire correctement les propriétés de transport d'un matériau et évaluer ses propriétés thermoélectriques, d'autres améliorations sont nécessaires. En 1993, Becke a montré qu'en introduisant un terme d'échange de Hartree-Fock, les calculs DFT offrent des résultats plus précis [15]. Une fonctionnelle hybride est construite comme une combinaison linéaire du terme d'échange Hartree-Fock E_X^{HF} et de différentes fonctionnelles d'échange et de corrélation [16]. Des données expérimentales ont permis de paramétrer le poids des contributions de chaque fonctionnelle. La plus populaire de ces fonctionnelles est la fonctionnelle B3LYP [15, 17] :

$$E_{XC}^{B3LYP} = E_{XC}^{LDA} + a_0(E_X^{HF} - E_X^{LDA}) + a_x(E_X^{GGA} - E_X^{LDA}) + a_c(E_C^{GGA} - E_C^{LDA}) \quad \text{Eq. (II.25)}$$

E_X^{GGA} et E_C^{GGA} sont l'énergie d'échange de Becke B88 et l'énergie de corrélation de Lee-Yang-Parr (LYP) dans l'approximation du gradient généralisé. E_X^{LDA} et E_C^{LDA} sont l'énergie d'échange et l'énergie de corrélation de Vosko-Wilk-Nusair (VWN) dans l'approximation de la densité locale. $a_0 = 0.20$, $a_x = 0.72$ et $a_c = 0.8$ sont trois paramètres empiriques. Finalement, on notera que l'ajout de l'interaction d'échange HF augmente malheureusement considérablement le temps de calcul, mais ne peut hélas être évitée dans certains cas [18].

2.5 Conclusion sur la DFT

La résolution de l'équation de Schrödinger peut s'effectuer dans le cadre dit de la théorie de Hartree-Fock basée sur un modèle à particules indépendantes qui ne tient pas compte de la corrélation électronique. Les effets de corrélation électronique sont récupérables via, par exemple, la méthode des perturbations, mais le coût en ressources de calculs peut vite s'avérer important [19]. C'est pourquoi nous nous sommes plus largement étendus sur la théorie de la fonctionnelle de la densité qui repose sur le principe d'existence démontré par Hohenberg et Kohn. Ces méthodes quantiques conduisent à des résultats dont la fiabilité est en rapport avec les approximations introduites. On notera que l'évolution des fonctionnelles nous amène à des résultats de plus en plus précis.

Par ailleurs, même si la DFT reste aujourd'hui une méthode moins précise que les méthodes purement *ab initio*, grâce à son faible coût numérique ainsi que la possibilité d'étudier des systèmes relativement grands, cette méthode rivalise largement avec les méthodes de type Hartree-Fock. C'est donc cette méthode que nous utiliserons dans notre étude par la suite. Comme évoqué précédemment, la modélisation va ici nous permettre de représenter l'aérogel de résorcinol formaldéhyde d'un point de vue numérique. Mais on notera que pour parvenir à évaluer ses propriétés thermoélectriques, il sera nécessaire d'utiliser un formalisme de type Boltzmann. En effet, les équations de transport de Boltzmann permettent d'accéder aux propriétés électroniques et thermiques des semi-conducteurs (coefficient Seebeck, conductivité électrique, conductivité thermique). Par ailleurs, les porteurs de charge dans un semi-conducteur peuvent être affectés par l'application de champs électriques ou magnétiques externes ou par des changements de température. Ainsi, les équations de transport de Boltzmann visent à déterminer la probabilité de trouver une certaine quantité de porteurs de charge, à une position précise, à un temps donné, grâce aux résultats issus de calculs DFT (ou similaire). Il ne s'agit pas ici d'explicitier les fondements théoriques de cette méthode : davantage d'informations sont recensées dans plusieurs livres qui traitent de la physique des états solides comme « Principles of the Theory of Solids » de J. M. Ziman [20].

Enfin, plus récemment, la DFT est devenue utile pour prédire des géométries moléculaires, des niveaux d'énergie et des spectres d'absorption de polymères organiques conjugués [21-24]. Cependant, cette technique reste limitée vis-à-vis de ces matériaux amorphes, du fait du grand nombre d'atomes nécessaires dans la boîte de simulation. Alors, la DFT sert généralement de point de départ pour trouver des conformations les plus stables possibles, ce qui est le cas dans notre étude. Ainsi, pour représenter le matériau de type aérogel d'un point de vue numérique, la DFT est utilisée pour trouver la conformation des monomères de résorcinol et formaldéhyde la plus stable possible, c'est-à-dire, celle de plus basse énergie. Cependant, pour étendre ce système composé de monomères de résorcinol et formaldéhyde à un système de taille polymérique, représentative du matériau aérogel (plus de 15 000 particules dans notre étude), la DFT n'est plus adaptée, les temps de calculs seraient bien trop longs. On a donc recours à une autre méthode de modélisation paramétrée, la dynamique moléculaire, qui repose sur les équations de Newton. Avant de présenter les résultats de calcul, les fondements théoriques de la dynamique moléculaire sont abordés dans les paragraphes suivants.

2.6 La dynamique moléculaire (DM)

2.6.1 Introduction

La dynamique moléculaire est un des outils les plus utilisés pour modéliser des processus physiques et chimiques à l'échelle atomique, avec un très grand nombre de degrés de liberté. En 1957, Alder et Wainwright ont présenté les premiers résultats issus de calculs numériques, sur l'intégration des équations classiques du mouvement pour un système de sphères dures [25]. Leur approche de calcul sera ensuite appelée *dynamique moléculaire*. Durant les vingt années qui suivirent, la DM a connu un grand essor et a été accompagnée d'une multitude de travaux portant sur la modélisation de systèmes atomiques et moléculaires [26-30]. Ainsi, cette technique a permis une meilleure compréhension de procédés expérimentaux parfois complexes et est souvent utilisée en tant que moyen prédictif servant de guide pour des études expérimentales. Elle permet l'étude de propriétés structurales, vibrationnelles, thermodynamiques et spectroscopiques [31-36], pour une large variété de matériaux, notamment les semi-conducteurs [37]. Enfin, contrairement à la DFT, la DM présente l'avantage de pouvoir modéliser des systèmes aussi bien à l'équilibre thermodynamique que hors équilibre. Nous allons aborder les concepts de base de la DM, dans la suite de ce chapitre.

2.6.2 Intégration des équations de Newton

Contrairement aux méthodes *ab initio* statiques qui reposent sur la résolution de l'équation de Schrödinger, la dynamique moléculaire classique est décrite par les équations de Newton issues de la mécanique classique et ne s'intéresse qu'aux mouvements des noyaux, la partie électronique de l'équation de Schrödinger étant « cachée » dans l'expression du potentiel d'interaction inter-nucléaire. Le principe de la dynamique moléculaire classique repose sur le suivi de la trajectoire (position et vitesse) de chaque particule dans un système. Chaque particule, représentée par sa propre masse, interagit avec d'autres particules via un potentiel d'interaction. Pour un système de N particules ayant une énergie cinétique K et une énergie potentielle V , les équations du mouvement de Newton d'une particule i , dans le repère cartésien, s'écrivent :

$$\vec{r}_i = \frac{1}{m_i} \vec{F}_i \quad \text{Eq. (II.26)}$$

$$\vec{P}_i = m_i \vec{r}_i \quad \text{Eq. (II.27)}$$

où :

$\vec{r}_i = \{r_{xi}, r_{yi}, r_{zi}\}$, $\vec{P}_i = \{P_{xi}, P_{yi}, P_{zi}\}$, et m_i sont respectivement la position, la quantité de mouvement et la masse de l'atome i . $\vec{F}_i = \{F_{xi}, F_{yi}, F_{zi}\}$ est la force totale exercée sur l'atome i . Elle se calcule selon l'équation suivante :

$$\vec{F}_i = -\vec{\nabla}_i V \quad \text{Eq. (II.28)}$$

où :

$$\vec{\nabla}_i \equiv \frac{\partial}{\partial x_i} \vec{i} + \frac{\partial}{\partial y_i} \vec{j} + \frac{\partial}{\partial z_i} \vec{k} \quad \text{Eq. (II.29)}$$

\vec{F}_i est définie comme la dérivée de l'énergie potentielle V du système par rapport au déplacement de la particule i .

Afin de décrire un système de N particules en interaction, il faut donc résoudre $3N$ équations différentielles du second ordre (dans un espace à 3 dimensions). Cette résolution s'appuie sur un algorithme d'intégration, qui permet de discrétiser les équations du mouvement, donnant ainsi accès à la position, la vitesse et la force relative à chaque particule, à chaque instant $t + \delta t$ où δt est le pas d'intégration. Ces algorithmes doivent répondre à certains critères tels que :

- Exiger une faible ressource informatique,
- Permettre l'utilisation d'un grand pas d'intégration,
- Respecter les lois de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement,
- Être facilement programmables.

Aujourd'hui de nombreux algorithmes d'intégration ont été proposés, parmi eux, le prédicteur-correcteur de Gear [38], les algorithmes d'Euler [39], de Runge-Kutta [40-42] et les trois algorithmes de Verlet : le Verlet simple [26], le Leapfrog Verlet (LFV) [43] et le Velocity Verlet (VV) [44]. Ce dernier est très largement utilisé afin de résoudre les équations du mouvement dans de nombreux codes de dynamique moléculaire. C'est par ailleurs celui qui a été choisi pour la suite de notre étude. Nous allons présenter succinctement le principe de cet algorithme.

2.6.3 Algorithme de Velocity Verlet

Swope *et al.* ont proposé l'algorithme de Velocity Verlet, qui dérive de celui de Verlet et permet de contourner son handicap [44]. En effet, dans l'algorithme de Verlet, pour déterminer la vitesse au temps t de la particule i , il nous faut en premier lieu calculer la position au temps $t + \delta t$. Ce décalage dans la connaissance de la vitesse et de la position constitue un inconvénient. Dans l'algorithme de Velocity Verlet, à la suite d'une itération δt , afin de déterminer la position au temps $t + \delta t$, on effectue le développement de Taylor d'ordre 2 de la position :

$$\vec{r}_i(t + \delta t) = \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t)\delta t + \frac{1}{2}\vec{a}_i(t)\delta t^2 \quad \text{Eq. (II.30)}$$

De la même manière, en effectuant le développement de Taylor de la vitesse à $t + \frac{\delta t}{2}$, on obtient :

$$\vec{v}_i\left(t + \frac{\delta t}{2}\right) = \vec{v}_i(t) + \frac{1}{2}\vec{a}_i(t)\delta t \quad \text{Eq. (II.31)}$$

où les vecteurs \vec{r}_i , \vec{v}_i et \vec{a}_i désignent respectivement les positions, vitesses et accélération de la particule i . Ensuite, en combinant ces deux équations, nous obtenons :

$$\vec{r}_i(t + \delta t) = \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i\left(t + \frac{\delta t}{2}\right)\delta t \quad \text{Eq. (II.32)}$$

Enfin, il est possible de déterminer la valeur de la vitesse au temps $t + \delta t$ en résolvant :

$$\vec{v}_i(t + \delta t) = \vec{v}_i\left(t + \frac{\delta t}{2}\right) + \frac{1}{2}\vec{a}_i(t + \delta t)\delta t \quad \text{Eq. (II.33)}$$

L'algorithme peut donc se décomposer en quatre étapes consécutives :

- Calcul des positions à $t + \delta t$,
- Calcul des vitesses à $t + \frac{\delta t}{2}$,
- Calcul des forces à $t + \delta t$,
- Calcul des vitesses à $t + \delta t$.

On pourra également noter que l'algorithme de Velocity Verlet est équivalent à celui de Verlet [45]. Cet algorithme présente l'avantage d'être facilement programmable et d'une grande stabilité numérique rendant possible la simulation sur des temps très longs. Enfin, dans le but de décrire au mieux les systèmes réels, il est nécessaire de prendre en considération dans nos calculs un nombre d'atomes suffisamment important pour être représentatif de la réalité.

2.6.4 Les conditions aux limites périodiques

Contrairement aux systèmes étudiés en modélisation, les systèmes réels contenant $\approx 10^{23}$ (nombre d'Avogadro) atomes, apparaissent comme infini. Il est donc impossible de considérer un tel nombre de particules dans un calcul. Pour contourner ce problème, l'usage des conditions aux limites périodiques permet de reproduire de manière infinie et suivant les trois directions de l'espace, le système contenu dans un espace fini, que l'on nomme la boîte de simulation. Lorsqu'une particule vient à sortir de la boîte de simulation, alors, une image de cette particule rentre dans la boîte de simulation initiale par l'extrémité opposée. La figure suivante permet d'illustrer ce phénomène dans un système à deux dimensions (Figure 29) :

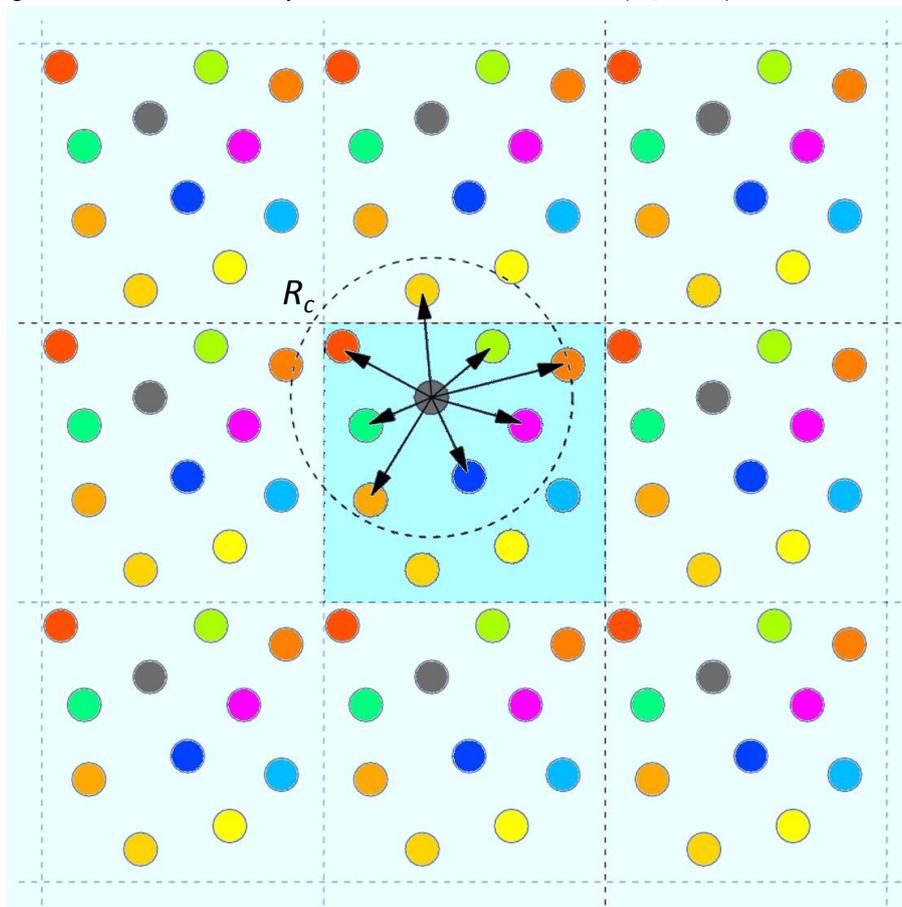


Figure 29 : Représentation schématique du principe des conditions aux limites périodiques pour un système à deux dimensions et des interactions de la particule grise avec les autres particules dans la sphère de rayon de coupure R_c .

Ainsi, l'utilisation des conditions aux limites périodiques suivant les trois directions de l'espace nous permet de simuler un système pseudo-infini. De plus, la plupart des interactions interatomiques sont des interactions à courte portée. En revanche, afin de calculer les interactions coulombiennes, s'exerçant sur une particule de charge q_i qui sont à longue portée, nous devons tenir compte des interactions entre la particule portant cette charge et les autres particules voisines de la boîte de simulation, mais également prendre en considération les interactions entre la particule portant la charge q_i et les images de toutes les particules du système par suite de l'application des conditions aux limites périodiques. Pour diminuer le nombre d'interactions à calculer, on définit un rayon de coupure R_c au-delà duquel les interactions ne sont plus prises en compte dont l'effet sera compensé par la sommation d'Ewald que nous verrons plus loin.

On notera que la forme de la boîte de simulation sera différente selon le système étudié. Par exemple, dans le cas de liquides ou de solides amorphes, on choisira une forme cubique dont les conditions périodiques génèrent un milieu isotrope. En revanche, dans le cas d'une structure cristalline, les conditions aux limites périodiques doivent refléter la symétrie du cristal : les conditions aux limites périodiques seront alors appliquées selon un système d'axes cristallographiques

Nous allons voir dans ce qui va suivre, comment les forces résultant des interactions interatomiques sont calculées. Ce calcul est primordial puisque c'est lui qui permet de calculer l'évolution du système et selon le niveau de précision souhaité dans la simulation, il aura des répercussions sur sa durée et son coût.

2.7 Calcul de l'énergie potentielle

2.7.1 Le champ de force

La recherche de l'énergie minimale via l'optimisation de la géométrie est une étape importante pour trouver les propriétés structurales les plus stables du système étudié. L'énergie potentielle de ce système s'exprime sous la forme d'une somme de plusieurs contributions énergétiques décrivant les interactions intra et intermoléculaires. Ainsi, dès les années 1970, l'apparition de champs de force a permis de calculer de manière acceptable les interactions permettant de simuler les propriétés structurales et thermodynamiques des matériaux. Un champ de force comprend plusieurs fonctions d'énergie potentielle correspondant à des interactions entre atomes liés et non liés. On a alors :

$$E_{total} = E_{liés} + E_{non\ liés} \quad \text{Eq. (II.34)}$$

- Pour les interactions entre atomes liés, on trouve les énergies de déformation des liaisons, des angles de valence ainsi que les énergies de torsion,
- Pour les interactions entre atomes non liés, on trouve les énergies de van de Waals (vdW), les énergies électrostatiques et l'énergie des liaisons hydrogène.

On a ainsi :

$$E_{total} = E_{liaison} + E_{angle\ de\ valence} + E_{torsion} + E_{vdW} + E_{électrostatique} + E_{liaison\ H} \quad \text{Eq. (II.35)}$$

Chacun de ces termes possède une position d'équilibre préférentielle, donc de plus basse énergie.

De manière générale, les énergies potentielles des interactions à courte portée diminuent très rapidement avec la distance interatomique. En revanche, pour les interactions électrostatiques de Coulomb, leur énergie potentielle diminue avec la distance comme $\frac{1}{r^k}$ où $k \leq 3$. Ces interactions seront identifiées comme des interactions à longue portée. Hélas, ces interactions à longue portée conduisent généralement à un calcul qui converge très lentement. Par conséquent, il est d'usage de définir un rayon de coupure R_c défini précédemment, qui va permettre de diminuer le nombre de particules et donc le nombre d'interactions qui entrent en considération dans le calcul de l'énergie potentielle. L'utilisation d'un rayon de coupure permet alors de diminuer le temps de calcul. Toutefois, cela peut engendrer une erreur importante, des potentiels d'interactions spécifiques sont alors nécessaires pour le calcul des forces électrostatiques. Dans les paragraphes qui suivent, nous allons présenter les principaux potentiels utilisés.

2.7.2 Calcul des interactions de répulsion-dispersion

Depuis la fin des années 1960, de nombreux potentiels ont été développés [46-50]. Parmi eux, on distingue les potentiels de paires et les potentiels à plusieurs corps. Par exemple, le potentiel de Lennard-Jones est souvent utilisé pour calculer les interactions de répulsion-dispersion : il se présente sous la forme d'une équation qui représente l'énergie de répulsion et dispersion entre deux particules i et j séparées par une distance r_{ij} telle que :

$$U_{ij}^{LJ} = 4\varepsilon_{ij} \left(\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right) \quad \text{Eq. (II.36)}$$

Les parties en $-\frac{1}{r^6}$ et $\frac{1}{r^{12}}$ correspondent respectivement à la partie dispersive et répulsive de ce potentiel. σ est la distance entre deux particules non liées à laquelle le potentiel s'annule, on l'appelle aussi le rayon de van der Waals. ε est la profondeur du puits de potentiel. Ainsi, les interactions de type van der Waals deviennent négligeables lorsque la distance entre les centres de force devient trop importante, comme le montre la figure suivante (Figure 30) [51] :

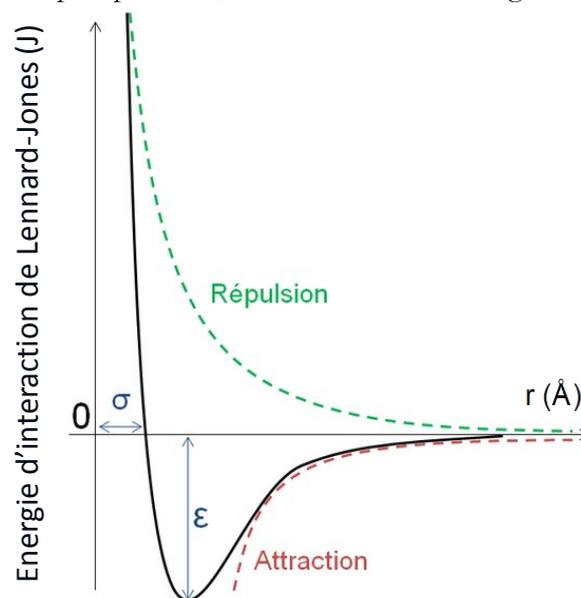


Figure 30 : Représentation du potentiel de Lennard Jones en fonction de la distance r qui sépare deux atomes

2.7.3 Calcul des interactions de Coulomb

Concernant les interactions à longue portée, les interactions de Coulomb se manifestent lorsque les atomes les plus électronégatifs attirent des électrons des atomes les moins électronégatifs. Ainsi, lorsqu'une telle différence d'électronégativité se produit, il y a une non uniformité des charges électrostatiques. Ainsi, la force \vec{F}_{12} exercée par une charge électrique q_1 placée au point \vec{r}_1 sur une charge q_2 placée au point \vec{r}_2 s'écrit :

$$\vec{F}_{12} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{\|\vec{r}_2 - \vec{r}_1\|^2} \vec{u}_{12} \quad \text{Eq. (II.37)}$$

où \vec{u}_{12} est un vecteur unitaire.

L'interaction électrostatique intramoléculaire ou intermoléculaire, entre deux molécules, est calculée comme la somme des interactions entre paires de charges ponctuelles, grâce à la loi de Coulomb :

$$U^{elec} = \sum_i \sum_{j>i} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad \text{Eq. (II.38)}$$

où q_i et q_j sont respectivement les intensités des charges i et j , ϵ_0 la permittivité du vide et r_{ij} la distance entre les deux charges i et j .

Finalement, les choses deviennent plus compliquées lorsque les systèmes moléculaires font intervenir des modes d'interactions complètement différents. En effet, pour de tels systèmes, il faut développer des champs de force qui sont constitués de plusieurs types de potentiels. De plus, si les systèmes sont polarisés, il faut également prendre en compte les interactions coulombiennes, ce qui rajoute un temps de calcul non négligeable. En effet, comme on l'a vu, ces interactions sont modélisées par une fonction qui varie en $\frac{1}{r^k}$ où $k \leq 3$ et qui converge très lentement vers 0 lorsque r_{ij} augmente. Or, du fait de l'application des conditions aux limites périodiques, le calcul de l'énergie électrostatique consiste à sommer les interactions d'un très grand nombre de particules, ce qui est la raison de l'augmentation du temps de calcul. Néanmoins, pour parvenir à déterminer de manière précise dans des temps raisonnables ces interactions, on a souvent recours à une méthode de sommation spécifique. Nous allons prendre l'exemple d'une des méthodes les plus utilisées aujourd'hui, la sommation d'Ewald.

2.7.4 La sommation d'Ewald

Cette méthode de sommation permet d'évaluer les interactions coulombiennes à longue portée dans un système périodique suivant les trois directions de l'espace [52]. De manière générale, on écrit l'énergie potentielle associée aux interactions de Coulomb de la manière suivante :

$$U = \sum_n' \sum_{i=1} \sum_{j=1} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_{ij} + \vec{n}|} \quad \text{Eq. (II.39)}$$

où n est l'indice de la cellule et \sum'_n signifie que l'on enlève le terme pour lequel on a $i = j$, pour $n = 0$.

Le principe de la sommation d'Ewald consiste à diviser le calcul de l'énergie électrostatique en deux séries de calcul qui convergent rapidement. Pour cela, on considère qu'une charge ponctuelle q_i est entourée d'une distribution gaussienne de charges de même magnitude, mais de signe opposé, comme indiqué sur la figure suivante (Figure 31) [53] :

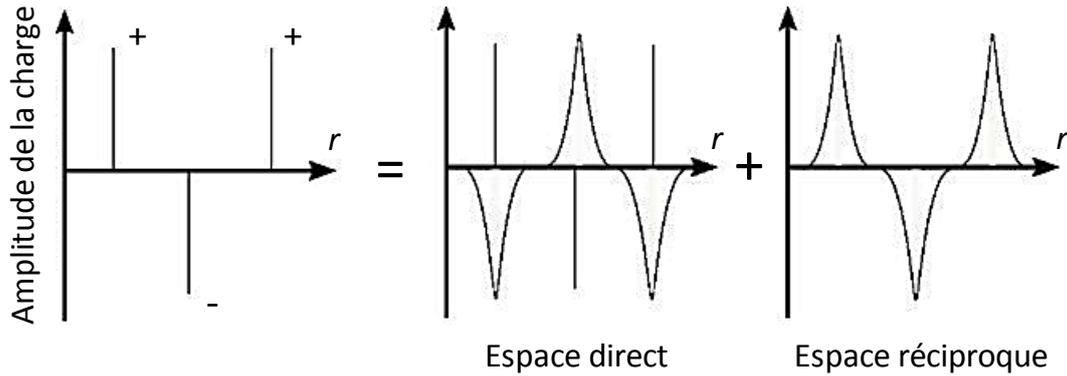


Figure 31 : Schéma de principe de la sommation d'Ewald

Ainsi, la forme retenue pour cette distribution est celle d'une gaussienne de la forme :

$$g_i(r) = -q_i \left(\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \right)^3 \exp(-\alpha^2 r^2) \quad \text{Eq. (II.40)}$$

Une seconde distribution de charge est alors ajoutée. Elle vient contrebalancer exactement la première distribution de charge et correspond exactement à son opposée $-g_i(r)$. Finalement, la densité électronique correspondant à la charge ponctuelle q_i peut s'écrire de la manière suivante :

$$\rho_i(r) = [q_i \delta_i(r) + g_i(r)] + [-g_i(r)] \quad \text{Eq. (II.41)}$$

où :

$$\begin{aligned} \delta_i(r \neq r_i) &= 0, \\ \delta_i(r = r_i) &= 1. \end{aligned}$$

On obtient deux termes correspondant l'un à une distribution écrantée et l'autre due à la distribution d'écrantage. Le terme écranté converge rapidement dans l'espace direct. Le deuxième terme est calculé dans l'espace réciproque à l'aide des méthodes de sommation des distributions de Poisson en passant par des transformées de Fourier [54]. Le temps de calcul de ce second terme varie comme N^2 avec N le nombre d'interactions considérées. Finalement, afin de décrire l'évolution d'un système dans le temps et ainsi être en adéquation avec l'expérience, la dynamique moléculaire utilise des concepts issus de la physique statistique. Nous allons donc introduire dans la suite certains de ces concepts, notamment la notion d'ensemble statistique en dynamique moléculaire.

2.8 Notions de mécanique statistique

2.8.1 Les ensembles statistiques

La notion d'ensemble statistique a été introduite par Josiah Willard Gibbs en 1902 et a permis de définir la relation entre les variables décrivant l'état thermodynamique d'un système et les données de positions, vitesses ou forces issues de simulations comme la dynamique moléculaire [55]. C'est l'un des concepts fondamentaux de la physique statistique, qui est primordial en dynamique moléculaire, afin de comparer les données extraites d'un calcul à un système réel de taille macroscopique. A ce niveau, l'état thermodynamique d'un système est décrit par un nombre limité de variables comme la température, la pression ou le nombre de particules. Les autres propriétés thermodynamiques peuvent être obtenues à l'aide des équations d'état et des relations fondamentales de la thermodynamique.

D'après la définition de Gibbs, le terme « ensemble statistique » désigne tous les micro-états visités par le système, dans l'espace des phases.

Quatre ensembles statistiques principaux sont généralement utilisés, lors de l'intégration des équations de Newton :

- L'ensemble micro-canonique (NVE), qui correspond à un système isolé thermodynamiquement, composé de N particules occupant un volume V , avec une énergie totale du système E qui reste conservée. Cet ensemble peut être utilisé pour mesurer des coefficients de diffusion de gaz par exemple [56]
- L'ensemble canonique (NVT), qui correspond à un système utilisant un thermostat, composé de N particules occupant un volume V , à une température T constante. Cet ensemble est généralement utilisé dans l'algorithme de Metropolis dans la méthode Monte-Carlo [57].
- L'ensemble grand canonique (μVT), où le potentiel chimique μ , le volume V et la température restent constants. Cet ensemble est souvent utilisé pour le calcul d'isothermes d'adsorption dans des structures nanoporeuses par la méthode Monte-Carlo [58].
- L'ensemble isobare-isotherme (NPT), qui correspond à un système utilisant un barostat et un thermostat, composé de N particules, à la pression P et à la température T constantes. Cet ensemble peut être utilisé pour étudier des changements structuraux suite à un changement de phase ou une variation de pression [59].

2.8.2 Les différents thermostats et barostats

Il faut noter que pour une simulation de dynamique moléculaire respectant les lois de Newton, l'énergie totale reste constante et $\frac{dE}{dt} = 0$. Ainsi, l'ensemble NVE apparaît comme l'ensemble caractéristique d'une telle simulation. Le problème est que cet ensemble ne reflète généralement pas les conditions expérimentales, notamment celles qui sont réalisées à température et/ou pression constantes. Par conséquent, les ensembles NVT et NPT ont permis de contourner ce problème, mais le système doit respectivement être couplé à un thermostat ou à un barostat.

Dans le cas de cette étude, nous avons choisi d'utiliser le thermostat de Nosé-Hoover [60-64] qui permet de décrire les interactions entre le bain de chaleur et le système en respectant les lois de la thermodynamique. Puis nous avons choisi le barostat de Berendsen [65] qui permet de faire évoluer la taille de la boîte de simulation de manière uniforme, ce qui est recommandé pour l'étude de matériaux amorphes. On notera que d'autres thermostats et barostats existent, comme le thermostat d'Andersen, le thermostat de Berendsen, ou le thermostat de Langevin et le barostat d'Andersen, le barostat de Parrinello ou le barostat de Souza-Martins [65-69]. Sans entrer plus en détail dans les équations mathématiques décrivant leur méthode, nous dirons simplement que le principe du thermostat consiste à modifier les vitesses des particules du système au cours de la simulation afin que l'énergie cinétique moyenne du système soit égale à l'énergie cinétique correspondant à la température cible. Concernant le principe du barostat, la modification des coordonnées des particules et de la taille de la cellule unitaire avec les conditions aux limites périodiques permet de maintenir la pression à une valeur cible. Finalement, une fois que l'ensemble des paramètres et des méthodes de simulations ont été définis, il est maintenant possible de procéder au calcul de dynamique moléculaire à proprement parler.

2.9 Simulations de dynamique moléculaire

2.9.1 Déroulement d'un calcul

Une simulation suivant une méthode de dynamique moléculaire se déroule en deux phases : une phase de relaxation basée sur les principes de la mécanique classique et une phase de production, propre à la DM.

Au début de la première phase, les atomes du système sont habituellement positionnés dans un réseau initial de telle sorte à avoir un système ordonné. Durant la phase d'équilibration, à une température suffisamment élevée, l'ordre est détruit par le mouvement thermique des atomes et le système vise alors à converger vers un nouvel état d'équilibre. Par ailleurs, la densité initiale du système peut également être différente de la densité du système réel. Par conséquent, selon l'ensemble statistique utilisé dans le calcul, (NVT , NVE , NPT), certains paramètres tels que la densité, la température ou bien la pression sont ajustables, cela permet d'initier le calcul à partir d'une configuration déjà proche de l'équilibre.

Ensuite, durant la phase de production, la trajectoire du système, *i.e.* les positions et les vitesses des atomes sont relevées à intervalles réguliers, pour être ensuite utilisées afin d'évaluer les propriétés caractéristiques du système étudié. On notera que la durée de la période d'équilibration dépend de la complexité du système. En effet, un système avec des interactions décrites par le potentiel de Lennard-Jones convergera bien plus rapidement qu'un système amorphe avec des particules polaires mettant en jeu des interactions de Coulomb, par exemple.

De plus, en dynamique moléculaire, le rôle de la température est très important : elle rend compte de l'agitation thermique, c'est à dire de l'énergie cinétique moyenne des molécules. L'énergie cinétique est proportionnelle à la température selon l'équation suivante :

$$E_C = \frac{3}{2} k_B T \quad \text{Eq. (II.42)}$$

avec $k_B = 1.38064852 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$, la constante de Boltzmann

Ainsi, la vitesse des particules varie comme la racine carrée de la température. Généralement, on effectue le calcul dans un ensemble statistique, à température constante, volume constant ou pression constante. A l'équilibre, du fait de l'isothermie du système, l'énergie cinétique est constante et l'énergie potentielle est minimale. Rappelons maintenant que l'approximation de Born-Oppenheimer issue de la mécanique quantique stipule que l'équation de Schrödinger pour un système donné peut se diviser en deux parties : un terme décrivant les positions des électrons et un autre tenant compte des mouvements des noyaux et que ces deux types de mouvements peuvent être étudiés de manière indépendante. En mécanique classique, seuls les mouvements des noyaux sont pris en compte. Ainsi, durant la première étape de recherche d'un état d'équilibre, le but est d'optimiser les distances interatomiques, les angles de liaison et les angles de torsion de la géométrie de départ. Puis ces paramètres sont ensuite utilisés dans plusieurs potentiels afin de calculer une énergie interne initiale spécifique au champ de force utilisé. Cette énergie interne correspond à une fonction de $3N$ variables, avec N le nombre d'atomes du système et est fonction de l'ensemble des coordonnées des particules composant le système. En général, l'énergie interne passe par plusieurs minima locaux et un unique minimum global, le but étant de déterminer le minimum global sans rester piégé dans un minimum local. Aucune méthode numérique ne permet de trouver la valeur de plus faible énergie correspondant au minimum global de manière certaine. Mais nous allons voir que la plupart des méthodes de minimisation d'énergie permettant de trouver l'état d'équilibre d'un système, utilisent des algorithmes qui conduisent à déterminer un minimum d'énergie, qui doit en théorie se rapprocher le plus possible du minimum global.

2.9.2 Algorithmes de minimisation d'énergie

Le principe de base de la plupart des algorithmes consiste à rechercher de manière itérative, l'énergie minimale, le long de directions particulières. Il s'agit donc de résoudre une équation non linéaire à plusieurs variables indépendantes. Ainsi, le but est d'optimiser la configuration de départ, puis de trouver un jeu de coordonnées donnant lieu à une conformation de plus basse énergie que la configuration initiale. Pour y parvenir, plusieurs algorithmes sont largement utilisés et diffèrent par leur efficacité. Parmi eux on trouve :

- La méthode de la plus grande pente (« steepest descent ») [70],
- La méthode du gradient conjugué [71],
- La méthode Newton Raphson [72],
- La méthode du recuit simulé (« simulated annealing ») [73].

Ils ont tous le même point commun : à partir d'une géométrie initiale, non optimisée, ils recherchent le jeu de coordonnées visant à réduire à son minimum la somme de toutes les contributions énergétiques dues aux interactions entre atomes liés ou non liés et aux déformations des coordonnées internes du système étudié. Ainsi, il est nécessaire de partir de plusieurs configurations initiales avec différentes positions atomiques afin de vérifier que l'algorithme converge bien systématiquement vers la même configuration finale de plus basse énergie.

Pour chacun des degrés de liberté de la molécule, le principe est de calculer la dérivée première de l'énergie. Ainsi, pour chaque jeu de coordonnées r_i , il est permis d'identifier sur l'hypersurface énergétique une zone pour laquelle l'équation $\frac{dE}{dr_i} = 0$ est vérifiée. Deux moyens d'y parvenir sont possibles :

- Soit via la dérivée première de l'énergie, en utilisant seulement la pente de la surface énergétique,
- Soit via la dérivée première de l'énergie, combinée à la dérivée seconde de l'énergie, en utilisant à la fois la pente de la surface énergétique, mais également en utilisant la courbure de la surface énergétique.

La figure suivante permet d'illustrer la théorie de la recherche de l'état de plus basse énergie énoncée dans les paragraphes précédents, en fonction de l'allure de l'hypersurface énergétique (Figure 32) [74] :

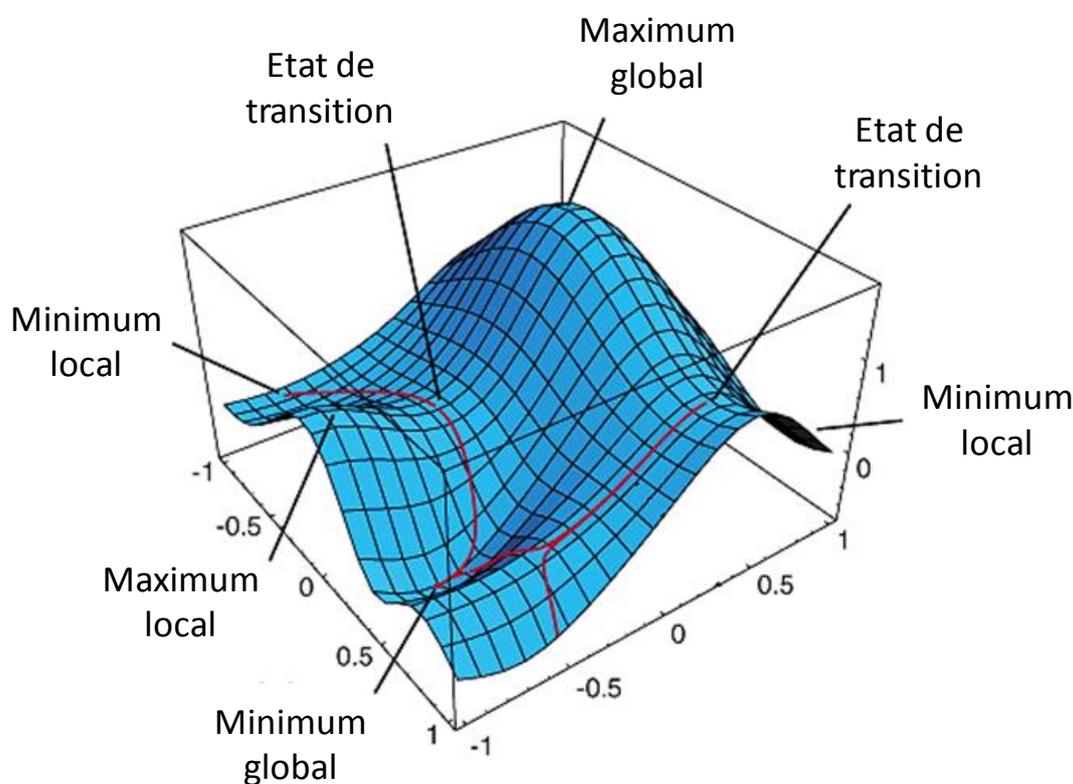


Figure 32 : Surface d'énergie potentielle (SEP)

Nous allons donc brièvement décrire le principe des différents algorithmes énoncés précédemment. En 1965, Wiberg a développé le premier algorithme de minimisation de l'énergie donnant lieu à une optimisation de géométrie. La théorie de ce programme était basée sur la méthode de la plus grande pente. Ainsi, cette méthode ne visait qu'à calculer la dérivée première de l'énergie. Par conséquent, cet algorithme est fonction de la direction imposée par les forces interatomiques qui prédominent. La direction suivie sera celle qui correspond à l'opposé du gradient de l'énergie, c'est-à-dire, la direction dans laquelle l'énergie diminue le plus rapidement. De la même manière, la méthode du gradient conjugué est fondée sur le même principe que la méthode de la plus grande pente. En revanche, cette méthode traite également la dérivée seconde de l'énergie, ce qui permet de connaître la vitesse à laquelle le gradient de l'énergie évolue et ainsi

d'obtenir plus précisément la direction et le pas d'intégration conduisant à un résultat plus fiable, mais plus coûteux en temps de calcul (environ deux fois plus long que la méthode de la plus grande pente). Cette méthode présente l'avantage d'éviter généralement de converger vers un comportement oscillatoire autour d'un minimum local.

Ensuite, la méthode Newton-Raphson est une amélioration de la méthode du gradient conjugué. Elle calcule les dérivées premières et seconde de l'énergie de manière plus optimale permettant de converger plus rapidement. Cependant cette méthode est bien plus difficile à programmer que les méthodes précédentes et est uniquement réservée aux systèmes de petite taille (< 300 atomes), ce qui restreint parfois son utilisation.

Finalement, la méthode du recuit simulé est une méthode particulière puisque c'est la seule qui autorise une augmentation provisoire de l'énergie afin de franchir une barrière de potentiel, pour ensuite retomber dans un minimum plus profond. Ceci permet d'éviter de rester piégé dans un minimum local. Cette méthode nécessite cependant l'introduction du facteur température et ne peut être entreprise que via la méthode Monte Carlo ou bien par dynamique moléculaire.

En ce qui nous concerne nous avons utilisé la méthode du gradient conjugué.

2.10 Conclusion sur la dynamique moléculaire

Nous avons vu que la dynamique moléculaire, via l'étude des trajectoires des particules d'un système, permet d'obtenir des informations sur l'évolution de la structure sur plusieurs pico- ou nanosecondes. Ainsi, un très grand nombre de données thermodynamiques sont enregistrées et permettent d'accéder aux propriétés spécifiques faisant l'objet d'étude d'un système.

Il faut donc tout d'abord définir les propriétés que l'on veut étudier. Ainsi, durant ce travail de thèse, la dynamique moléculaire nous a dans un premier temps permis d'optimiser des structures amorphes polymériques via la recherche de conformations de plus basse énergie en utilisant l'algorithme de la méthode du gradient conjugué.

Puis, dans un second temps, nous nous sommes intéressés à l'évolution de la structure de l'aérogel de résorcinol formaldéhyde avec plus de 15 000 particules. Il s'agissait d'étudier la formation d'agrégats de plusieurs unités de bases composées de monomères de résorcinol et de formaldéhyde, afin de structurer le polymère final. Pour cette étape, nous avons eu recours à plusieurs ensembles thermodynamiques, tels que les ensembles NVE , NVT et NPT , qui nous ont permis d'obtenir des informations sur la densité, sur le mode d'agrégation et sur quelques propriétés structurales du matériau RF. Ensuite, quelques caractéristiques dynamiques ont également été déterminées, telles que des spectres vibrationnels (Infra rouge) dans le but de valider la structure par rapport aux données expérimentales. En effet, durant ces étapes de modélisation, des expériences ont été réalisées afin de consolider les données issues du calcul, ce qui a permis de valider la représentation de l'aérogel de résorcinol formaldéhyde d'un point de vue numérique.

Enfin, nous verrons également quelques premiers résultats qui montrent l'évolution de particules de fer en tant que particules dopantes, au sein de la structure de l'aérogel. Le but étant de rendre l'aérogel de RF semi-conducteur pour de futures investigations en mécanique quantique (DFT) permettant d'accéder à ses propriétés thermoélectriques.

2.11 Résultats de calculs

2.11.1 Introduction

Comme énoncé précédemment, l'objectif principal de la modélisation a été de représenter le matériau aérogel de résorcinol/formaldéhyde. Pour se faire, des calculs de mécanique quantique (DFT) et de dynamique moléculaire (DM) ont été réalisés en vue d'optimiser la géométrie de l'unité de base de RF. Pour se faire, le logiciel Materials Studio 2017 développé par Dassault Systèmes a été utilisé [75]. Ce logiciel propose un environnement complet de modules de simulation conçus pour permettre aux chercheurs en sciences des matériaux et en chimie de prédire et de comprendre les relations entre la structure atomique et moléculaire d'un matériau et ses propriétés. Parmi les modules de mécanique quantique proposés, nous avons utilisé les modules Gaussian 09 et Dmol³. Un autre logiciel de modélisation issu de la mécanique quantique a également été utilisé, il s'agit du logiciel SIESTA.

Gaussian 09 est aujourd'hui un logiciel commercial créé à l'origine par J. Pople et sorti en 1970 (Gaussian 70) [76]. Son nom vient de l'utilisation par J. Pople d'orbitales gaussiennes pour accélérer le calcul par rapport aux logiciels utilisant des orbitales de Slater. Il autorise la modélisation de la structure et le calcul de l'énergie des molécules à l'aide des méthodes de Hartree-Fock (HF) et de la théorie de la DFT [77]. Il permet de prédire la structure, les énergies, les propriétés thermodynamiques, le spectre RMN et les spectres vibratoires de systèmes moléculaires [78].

Le développement de DMol³ a démarré au début des années 80 avec B. Delley, associé à A.J. Freeman et D.E. Ellis de la Northwestern University [79]. En 1989 il est apparu sous le nom de DMol, le premier module de DFT commercial à usage industriel conçu par Biosym Technologies, à présent Accelrys [80]. Dmol³ fait aujourd'hui partie intégrante de Materials Studio et permet de modéliser la structure électronique et énergétique des molécules, des solides et des surfaces en utilisant la DFT. Cela conduit à des résultats très précis, tout en proposant un coût de calcul assez faible pour une méthode de type *ab initio*. Il autorise l'étude d'une large gamme de systèmes tels que les molécules organiques et inorganiques, les cristaux moléculaires, les solides covalents, les solides métalliques, et les surfaces d'un matériau.

SIESTA, pour Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms, est un programme informatique permettant de réaliser des calculs de structure électronique efficaces et des simulations de dynamique moléculaire *ab initio* de molécules et de solides. L'efficacité de SIESTA découle de l'utilisation de bases rigoureusement localisées et de la mise en œuvre d'algorithmes pouvant être appliqués à une grande variété de systèmes, notamment les surfaces, les nanotubes et les nanoclusters, les molécules biologiques, les semi-conducteurs, les systèmes amorphes, les films ferroélectriques, *etc.* [81-83].

2.11.2 Représentation de l'unité de base de RF

Le premier objectif a été de représenter l'association des précurseurs de résorcinol et de formaldéhyde en accord avec la littérature (paragraphe 1.2.3) [84]. Ainsi, des calculs de mécanique quantique ont d'abord été réalisés en vue d'optimiser la géométrie de l'unité de base de RF de composition C₃₀H₃₀O₁₁ avec des conditions aux limites libres. Pour ce faire, nous avons procédé à une optimisation de géométrie, avec trois logiciels différents : Les logiciels Gaussian et DMol³,

avec la fonctionnelle B3LYP et le logiciel SIESTA avec la fonctionnelle GGA-PBE. Les paramètres de calculs sont résumés dans le tableau suivant (Tableau 5) :

Paramètres de calculs	Logiciel		
	Gaussian	DMol ³	SIESTA
Fonctionnelle	B3LYP	B3LYP	GGA-PBE
Base	6-31G(d,p)	DNP	DZP
Energie (eV/part)	-762.219	-762.204	-761.998
Structures			

Tableau 5 : Paramètres et résultats de calculs relatifs à l'optimisation de géométrie de l'unité de base de de RF

Ainsi, d'après les résultats issus de ce tableau, nous pouvons dire que les résultats d'optimisation de géométrie issus des trois logiciels sont similaires, tant d'un point de vue énergétique que structural, ce qui permet d'être confiant quant à la structure obtenue. Toutefois, nous avons calculé les fonctions de distribution de paires, $g(r)$, pour ces trois structures, afin de s'assurer définitivement de leur similitude. Cette fonction dépend directement de la distribution des distances interatomiques autour d'un atome choisi de la structure. Cette fonction a pour expression :

$$g(r) = \frac{dn}{dn_0} = \frac{\frac{1}{N} \sum_i \left\langle \sum_{i' \neq i} \delta(r - \|\vec{r}_{i'} - \vec{r}_i\|) \right\rangle}{\rho_0 4\pi r^2} = \frac{\rho(r)}{\rho_0} \quad \text{Eq. (II.43)}$$

Elle permet de quantifier les modulations de la densité atomique $\rho(r)$ par rapport à la densité atomique moyenne ρ_0 , en fonction de la distance interatomique r . Cette fonction présente l'intérêt de pouvoir être mesurée expérimentalement par diffraction, puis comparée à des modèles théoriques via des calculs de dynamique moléculaire ou des calculs *ab initio*.

Dans les liquides ou les solides amorphes, la fonction de distribution de paires $g(r)$ présente une succession de pics correspondant aux interactions entre premiers, seconds voisins *etc.* La largeur des pics nous renseigne sur la dispersion des distances entre atomes voisins. En général, celle-ci augmente avec la distance r au point que, au-delà des distances de troisièmes ou quatrièmes voisins, la structure en pics disparaît. De plus, du fait de l'absence d'ordre à longue distance, la distribution des distances interatomiques devient uniforme et on peut écrire $\lim_{r \rightarrow +\infty} (\rho(r)) = \rho_0$, c'est-à-dire $\lim_{r \rightarrow +\infty} (g(r)) = 1$.

Dans un système ordonné à longue portée comme un cristal, les distances interatomiques sont parfaitement définies, donnant lieu à une distribution de paires formée de pics fins. Pour un tel système, la fonction de distribution de paires $g(r)$ n'a pas de limite à l'infini, on a alors $\lim_{r \rightarrow +\infty} (g(r)) \neq 1$.

La figure suivante illustre le principe de construction de cette fonction (Figure 33) [85] :

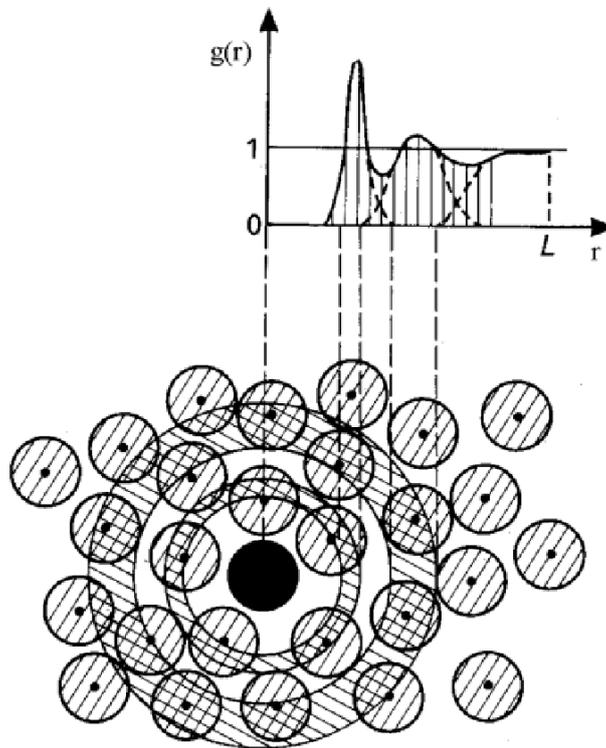


Figure 33 : Construction de la fonction de distribution de paires

Les résultats des calculs des fonctions de distribution de paires sont présentés ci-dessous (Figure 34) :

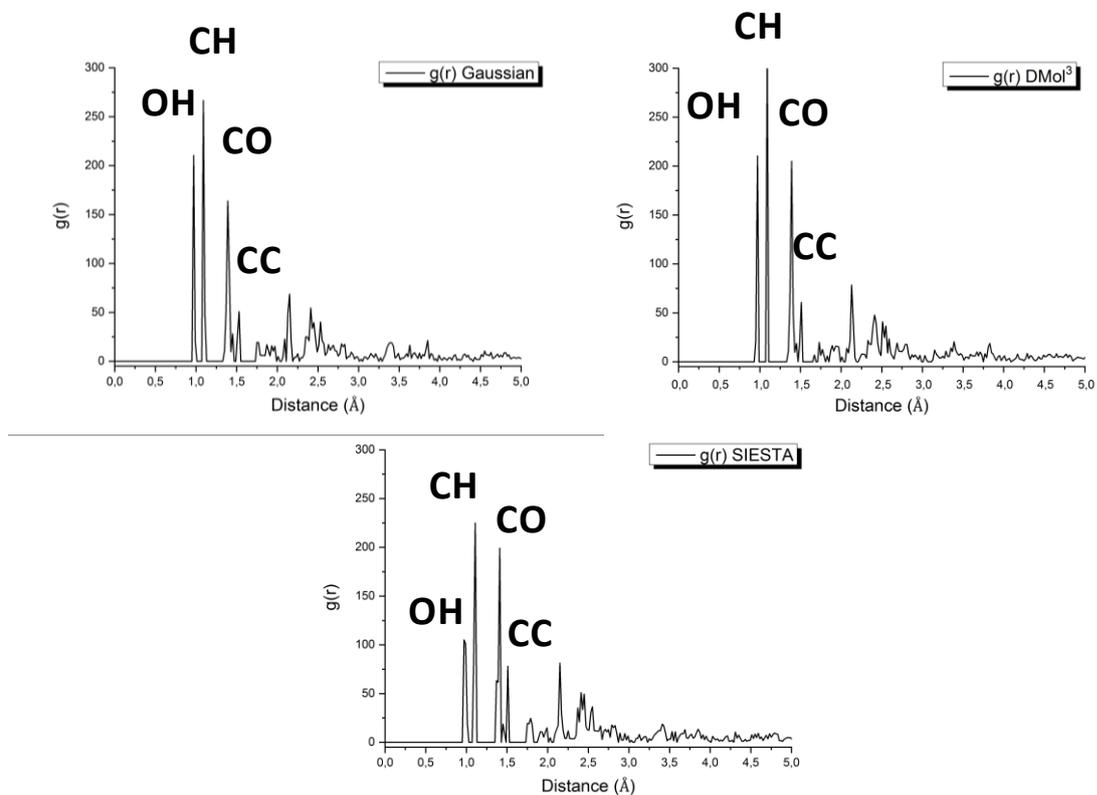


Figure 34 : Résultats des calculs des $g(r)$ pour l'unité de base de de RF à partir des logiciels Gaussian, DMol³ et SIESTA

Finalement, grâce à la $g(r)$ on s'aperçoit qu'en regardant de plus près, l'optimisation de géométrie issue de SIESTA propose une structure légèrement différente des deux autres, notamment due à une inversion du carbone central. Toutefois, cette configuration est aussi stable que les autres, puisque les interactions entre plus proches voisins restent inchangées.

En parallèle, pour chaque itération durant l'optimisation de géométrie, nous avons calculé les forces d'interaction les plus élevées pour chaque atome de la molécule de RF, selon les trois directions de l'espace. L'objectif est de s'assurer qu'à la fin de la modélisation il n'y ait plus de force d'interaction résiduelle sur les atomes. Les résultats de cette étude sont présentés ci-dessous (Figure 35) :

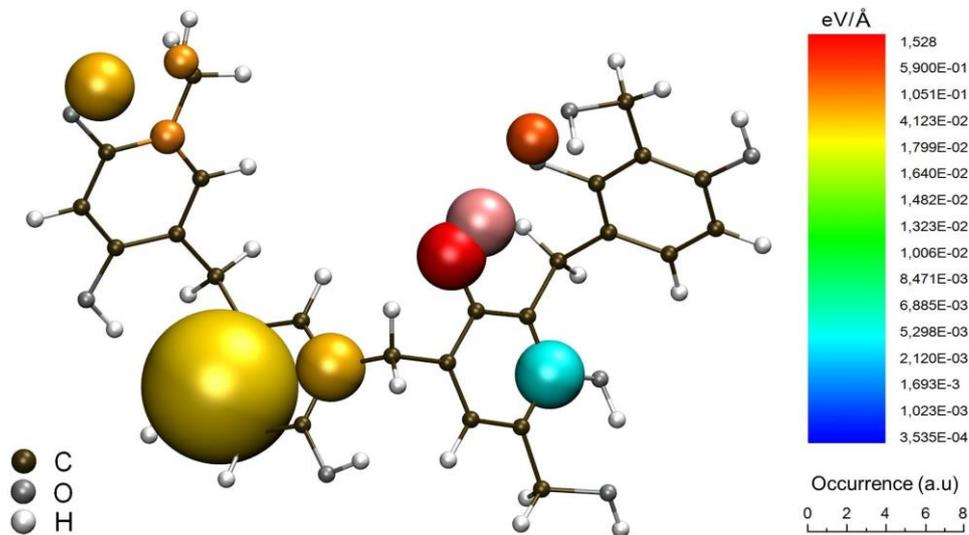


Figure 35 : Calcul des forces d'interaction pour chacun des atomes de l'unité de base de RF

La couleur de la sphère représente l'intensité de la force et son diamètre représente le nombre de fois où cette force était la plus élevée durant l'optimisation de géométrie. Par conséquent, on peut voir qu'au cours de l'optimisation de géométrie, environ une dizaine d'atomes seulement ont concentré les forces les plus importantes. Finalement, à l'issue de ce calcul, les résultats ont montré qu'il n'y avait plus aucune force supérieure à $10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{Å}^{-1}$ qui subsiste dans le système. Nous pouvons donc conclure, à travers ces différentes études, que l'unité de base de RF a été correctement optimisée (Figure 36) :

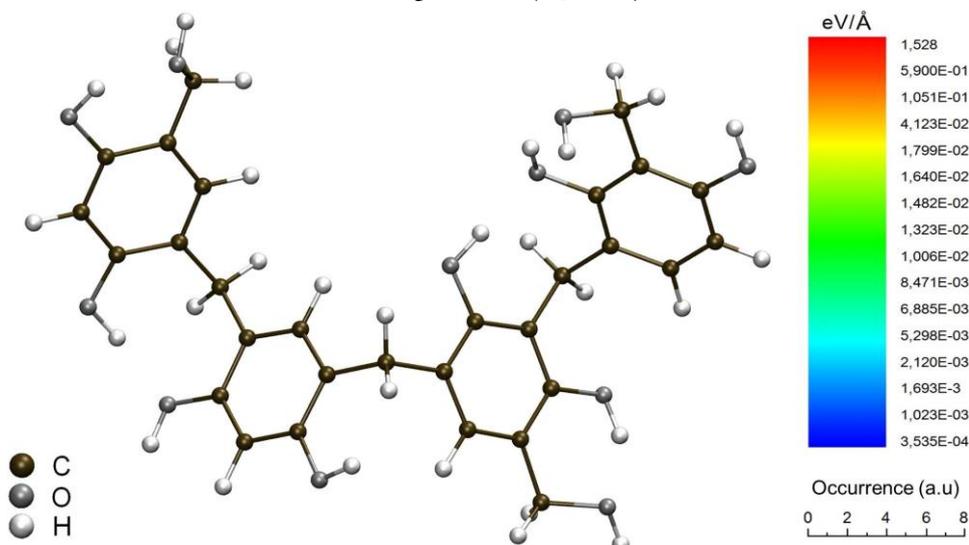


Figure 36 : Calcul des forces d'interaction pour chacun des atomes de l'unité de base de RF à la fin de l'optimisation de géométrie

Par la suite, nous nous sommes assurés que la représentation numérique de l'unité de base de RF est en accord avec les résultats expérimentaux. Ainsi une étude infrarouge expérimentale a été comparée à un calcul de fréquences de vibration. La détermination des fréquences vibrationnelles harmoniques revient à analyser la surface de potentiel en développant l'énergie potentielle en séries de Taylor à l'ordre deux autour de la position d'équilibre (en considérant des déplacements infinitésimaux) [86]. La connaissance de ces fréquences (le signe et la valeur) nous permet non seulement de déterminer les points caractéristiques (minima, point de selle, etc...) mais aussi de les comparer avec l'expérience à moindre coût. Dans un système moléculaire composé de N atomes, les déplacements des noyaux sont définis par $3N$ coordonnées cartésiennes : $x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N$. Le mouvement des atomes peut être décrit via la connaissance de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle. L'énergie cinétique s'écrit simplement :

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i,k}^{3N} m_i \left(\frac{\partial u_{i,k}}{\partial t} \right)^2 \quad \text{Eq. (II.44)}$$

où m_i est la masse de l'atome i et $\partial u_{i,k}$ est un vecteur correspondant au déplacement de l'atome i dans la direction k .

L'énergie potentielle du système autour de sa position de repos peut s'écrire sous la forme d'un développement de Taylor comme suit :

$$E = E_0 + \sum_{i,k} \left(\frac{\partial E}{\partial u_{i,k}} \right)_0 u_{i,k} + \frac{1}{2} \sum_{i,k,j,l} u_{i,k} H_{i,j}^{k,l} u_{j,l} + \dots \quad \text{Eq. (II.45)}$$

avec :

$$H_{i,j}^{k,l} = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial u_{i,k} \partial u_{j,l}} \right)_0 \quad \text{Eq. (II.46)}$$

où $u_{i,k}$ et $u_{j,l}$ sont des vecteurs correspondant aux déplacements des atomes i et j dans les directions k et l et $H_{i,j}^{k,l}$ est la matrice hessienne (qui comprend les constantes de forces interatomiques). Cette matrice représente la courbure locale de la surface d'énergie potentielle dans une direction donnée. Elle peut être calculée en utilisant des méthodes de la mécanique quantique ce qui entraîne parfois un temps de calcul assez conséquent. A l'équilibre (position de repos), toutes les forces sont nulles, on a alors :

$$F_{i,k} = - \left(\frac{\partial E}{\partial u_{i,k}} \right)_0 = 0 \quad \text{Eq. (II.47)}$$

On peut alors négliger le premier terme du développement en série de l'énergie potentielle. De plus, dans le cadre d'une approximation harmonique les termes issus du développement de

Taylor d'ordre 3 et au-delà ne sont pas pris en compte. On peut alors écrire l'équation du mouvement de Newton de la manière suivante :

$$m_i \ddot{u}_{i,k} = F_{i,k} \quad \text{Eq. (II.48)}$$

avec :

$$F_{i,k} = - \sum_{j,l} H_{i,j}^{k,l} u_{j,l} \quad \text{Eq. (II.49)}$$

En cherchant les solutions sous la forme :

$$u_{i,k} = \frac{1}{\sqrt{m_i}} u_{i,k} e^{i\omega t} \quad \text{Eq. (II.50)}$$

on obtient une équation séculaire (de la forme $Ax = \lambda x$) :

$$\omega^2 u_{i,k} = \sum_{j,l} D_{i,j}^{k,l} u_{j,l} \quad \text{Eq. (II.51)}$$

avec :

$$D_{i,j}^{k,l} = \frac{H_{i,j}^{k,l}}{\sqrt{m_i m_j}} \quad \text{Eq. (II.52)}$$

où $D_{i,j}^{k,l}$ est appelé la matrice dynamique.

Finalement, les solutions non triviales de l'équation séculaires correspondent aux fréquences propres ω qui annulent le déterminant de la matrice [87] :

$$|D_{i,j}^{k,l} - \omega^2| = 0 \quad \text{Eq. (II.53)}$$

Dans Materials Studio, la fréquence des modes de vibration est exprimée en cm^{-1} et leur intensité (étroitement liée à l'absorbance macroscopique) est exprimée en m.mol^{-1} . Une molécule composée de N atomes a $3N$ degrés de liberté, dont six sont des translations et des rotations de la molécule elle-même. Cela laisse $3N-6$ degrés de liberté de vibration ($3N-5$ si la molécule est linéaire et $3N-3$ si le système est périodique). La fréquence à laquelle une vibration donnée se produit est déterminée par les forces des liaisons et les masses des atomes impliqués. De plus, le nombre de pics d'absorption observés peut être diminué par la symétrie du système étudié.

Physiquement, une valeur propre négative correspond à une courbure convexe de la surface d'énergie dans la direction considérée : on parlera alors de fréquence imaginaire. Une telle fréquence indique que le système étudié n'est pas dans un minimum de potentiel. En revanche, un mode normal de vibration correspond au mode qui déplace le système après avoir été perturbé au voisinage de son état d'équilibre. Les fréquences obtenues à partir de valeurs propres négatives sont évidemment des nombres imaginaires. Cependant, par convention, ces fréquences

sont données sous forme de nombres négatifs réels. La diagonalisation de la matrice de Hessian pondérée en masse permet de décrire $3N$ fréquences.

Les résultats de la comparaison du spectre infrarouge issu du calcul et du spectre infrarouge expérimental sont présentés dans la figure suivante (Figure 37) :

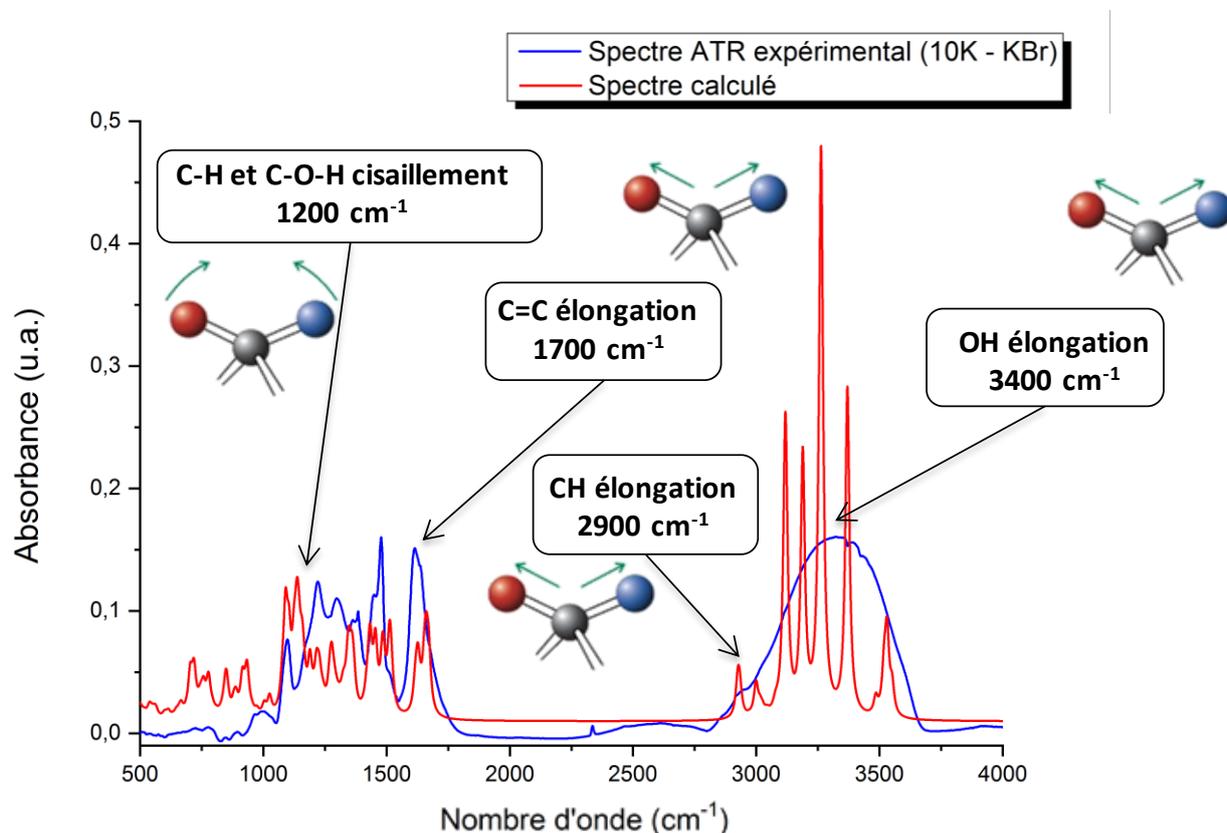


Figure 37 : Spectres infrarouge théorique et expérimental de l'unité de base de RF avec la représentation des différents modes de vibration

D'après les résultats des spectres IR, nous pouvons dire que les pics à basse fréquence montrent un système plutôt organisé à l'échelle locale. Tous les principaux modes de vibrations connus dans la structure de RF ont été identifiés, à savoir des mouvements de cisaillements et d'élongations. Enfin, la superposition des deux spectres nous permet de conclure que le système moléculaire calculé est en accord avec le système réel, ce qui nous permet de valider la représentation numérique de l'unité de base de RF, issu des calculs *ab initio*.

2.11.3 Étude du polymère

Maintenant que la représentation numérique de l'unité de base de RF est établie, nous pouvons étendre la taille du système à un système composé de plusieurs unités de base de RF. Il faut cependant veiller à ne pas travailler sur un système comprenant un nombre d'atomes trop important, afin de rester dans des temps de calculs raisonnables. Ainsi, plusieurs systèmes composés de plusieurs unités de base ont été étudiés, on les nommera comme suit :

- N+0.33 : système de 2 unités de base de RF (140 atomes),
- N+0.66 : système de 3 unités de base de RF (209 atomes),
- N+1 : système de 4 unités de base de RF (278 atomes).

Dans cette nomenclature, N correspond à l'unité de base de RF composée de 71 atomes possédant 3 sites de ramifications différents. Ceci s'explique par le fait que le résorcinol possède lui-même 3 sites réactifs comme énoncé au paragraphe 1.2.1 du chapitre I. Ainsi, une configuration N+0.33 correspond à une unité de base de RF ramifiée via un de ses trois points de branchements possibles par une seconde unité de base de RF, via un pont CH_2 . De la même manière, une configuration N+0.66 correspond à une unité de base de RF ramifiée via deux de ses trois points de branchements possibles, par deux unités de base de RF. Enfin une configuration N+1 correspond à une unité de base de RF ramifiée via ses trois points de branchements possibles. Pour être en accord avec la théorie de la synthèse des aérogels de RF, nous avons relié les unités de base entre elles via des ponts méthylène, comme vu dans le paragraphe 1.2.3 du chapitre I dans le cas d'une résine de type Novolaque.

Les différentes configurations étudiées sont présentées ci-dessous (Figure 38) :

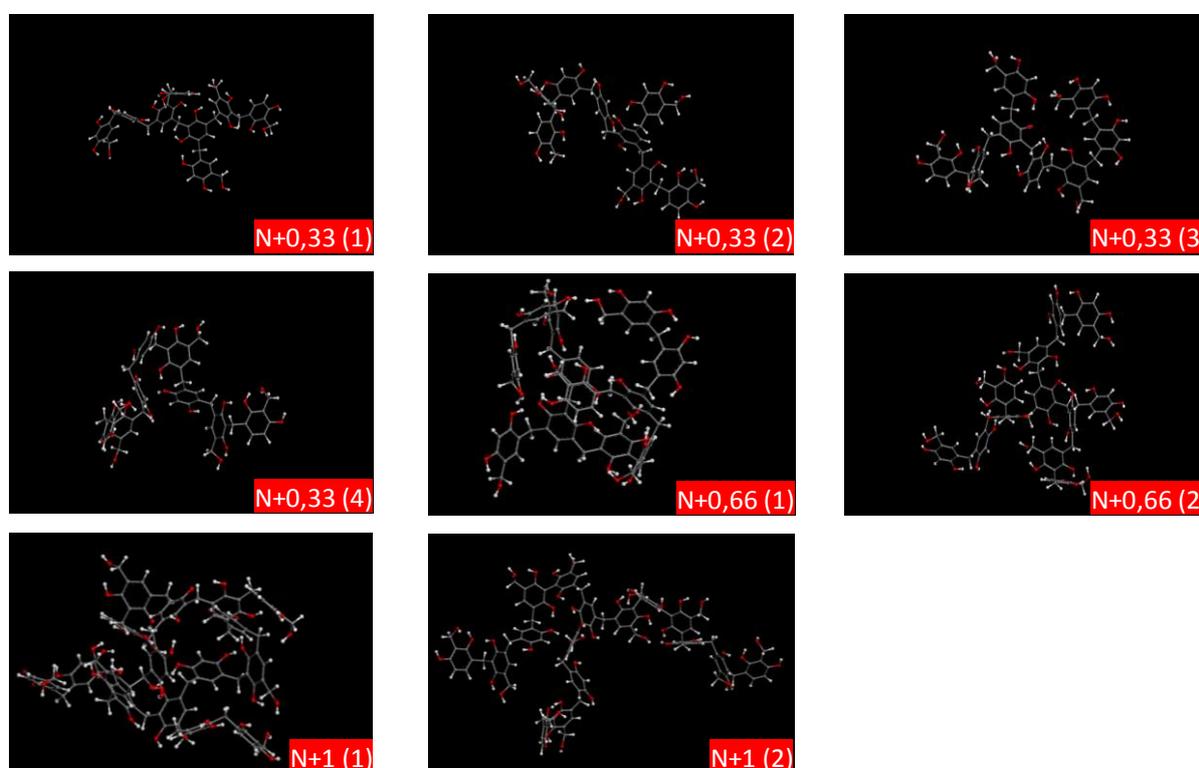


Figure 38 : Différentes configurations à partir de plusieurs unités de base de RF

A travers cette étude, les huit configurations proposées ci-dessus vont permettre de valider le champ de force utilisé pour les calculs en dynamique moléculaire. Afin de simuler le phénomène d'agrégation de clusters de plusieurs unités de base de RF, la taille du système doit être bien plus grande que quelques centaines de particules. Ainsi, une telle étude n'est pas réalisable en DFT, il faut donc effectuer le calcul en DM. En revanche, avant cette étape, il faut au préalable choisir judicieusement le champ de force utilisé en DM. Pour ce faire, quatre champs de force différents ont été utilisés dans des calculs d'optimisation de géométrie via le module Forcite appartenant à Materials Studio. Ces résultats ont ensuite été comparés à ceux issus d'optimisations de géométrie en DFT, via le logiciel Gaussian, à partir de ces mêmes huit configurations de départ. L'objectif est de trouver le champ de force qui propose les résultats les moins éloignés de ceux issus de la DFT.

Forcite est un module de mécanique classique qui permet d'étudier un large éventail de systèmes. Il est généralement utilisé pour optimiser la géométrie d'un système avant d'effectuer une simulation en dynamique moléculaire ou un calcul de mécanique quantique. L'approximation clé de ce module est que la surface d'énergie potentielle sur laquelle se déplacent les noyaux atomiques, est représentée par un champ de force classique. Il fonctionne avec l'algorithme de Velocity Verlet. De plus, les champs de force qu'il utilise sont développés en ajustant les paramètres sur les données de l'expérience et des calculs issus de la mécanique quantique. Actuellement, plusieurs champs de force sont disponibles dans Forcite, parmi eux, ce qui font l'objet de cette étude sont les suivants :

- Dreiding,
- CVFF,
- PCFF,
- COMPASS II.

Le champ de force de Dreiding est un champ de force purement diagonal avec des termes de valence harmonique et un terme de torsion. Les interactions de van der Waals sont décrites par le potentiel de Lennard-Jones. Les interactions électrostatiques sont décrites par un terme de Coulomb. La liaison hydrogène est également décrite par un potentiel explicite de Lennard-Jones [88].

Le « polymer consistent forcefield » (PCFF) a été développé sur la base d'un ancien champ de force, CFF91 et est destiné aux études sur des polymères et des matériaux organiques. Il est utile pour les polycarbonates, les résines de mélamine, les polysaccharides, ainsi que pour les glucides, les lipides et les acides nucléiques. Il peut également être utilisé pour les énergies cohésives, les propriétés mécaniques, les compressibilités, les capacités thermiques et les constantes élastiques [89, 90].

Le « consistent-valence forcefield » (CVFF) est un champ de force à valence généralisée. Les paramètres de ce champ de force sont adaptés aux acides aminés, à l'eau et divers autres groupes fonctionnels. Le champ de force CVFF est également conçu pour des structures en phase gazeuse. Il traite les peptides, les protéines et une large gamme de systèmes organiques. Il a été largement utilisé pendant de nombreuses années.

Il est principalement destiné aux études de structures et d'énergies de liaison, bien qu'il soit également efficace pour le calcul des fréquences vibratoires et des énergies conformationnelles [91].

Le champ de force « Condensed-phase Optimized Molecular Potentials for Atomistic Simulation Studies » (COMPASS) représente une avancée technologique dans les méthodes de champ de force. C'est le premier champ de force *ab initio* qui permet une prédiction précise et simultanée des propriétés en phase gazeuse (structurelles, conformationnelles, vibratoires, *etc.*) et en phase condensée (équation d'état, énergies de cohésion, *etc.*) sur une large gamme de molécules et de polymères. C'est également un champ de force de haute qualité dont les paramètres sont adaptés à une large gamme de matériaux organiques et inorganiques. En général, la procédure de paramétrage peut être divisée en deux phases : le paramétrage *ab initio* et l'optimisation via des modèles empiriques. Au cours de la première phase, le paramétrage est axé sur les charges partielles et de valence. Les charges partielles atomiques sont calculées en utilisant des potentiels électrostatiques *ab initio*. Les données *ab initio* utilisées pour déterminer les paramètres de valence

incluent les énergies totales et les premières et secondes dérivées des énergies totales par rapport aux coordonnées des atomes. À ce stade, les paramètres Lennard-Jones et autres paramètres de van der Waals sont réglés sur les valeurs initiales extraites du champ de force. Au cours de la deuxième phase, l'accent est mis sur l'optimisation du champ de force pour obtenir une bonne correspondance avec les données expérimentales. Par exemple, les paramètres de van der Waals sont optimisés pour correspondre aux propriétés de la phase condensée. Pour les systèmes moléculaires covalents, cet affinement est obtenu sur la base de simulations de dynamique moléculaire sur des liquides. Pour les systèmes inorganiques, cela repose sur la minimisation de l'énergie des cristaux. COMPASS II est une extension significative du champ de force COMPASS et inclut aujourd'hui beaucoup plus de composés d'intérêt pour les chercheurs qui étudient les polymères, les matériaux poreux et les liquides ioniques [92-95].

Les graphiques suivants résument l'ensemble des résultats obtenus avec ces différents champs de force issus de la mécanique classique (axe des ordonnées de gauche) en comparaison avec les résultats obtenus avec Gaussian en DFT (axe des ordonnées de droite), (Figure 39 ; Figure 40) :

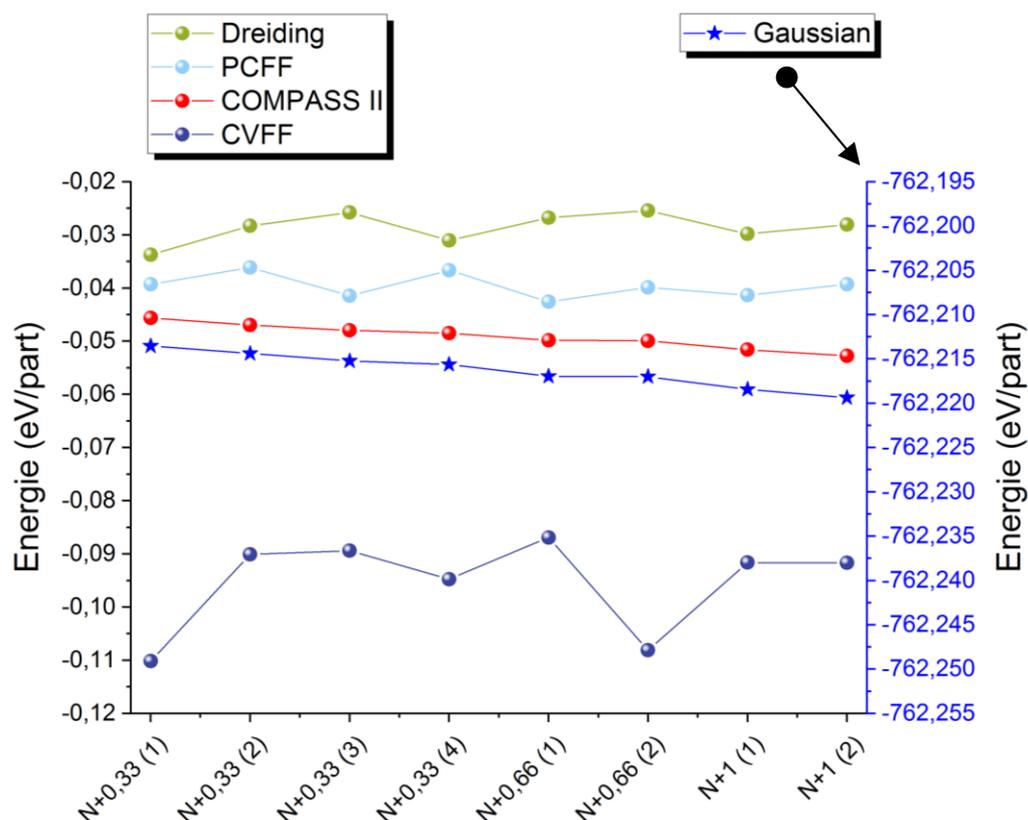


Figure 39 : Comparaisons des résultats de calculs d'optimisations de géométrie entre divers champs de force de la mécanique classique (axe des ordonnées de gauche) et les résultats obtenus avec Gaussian en DFT (axe des ordonnées de droite)

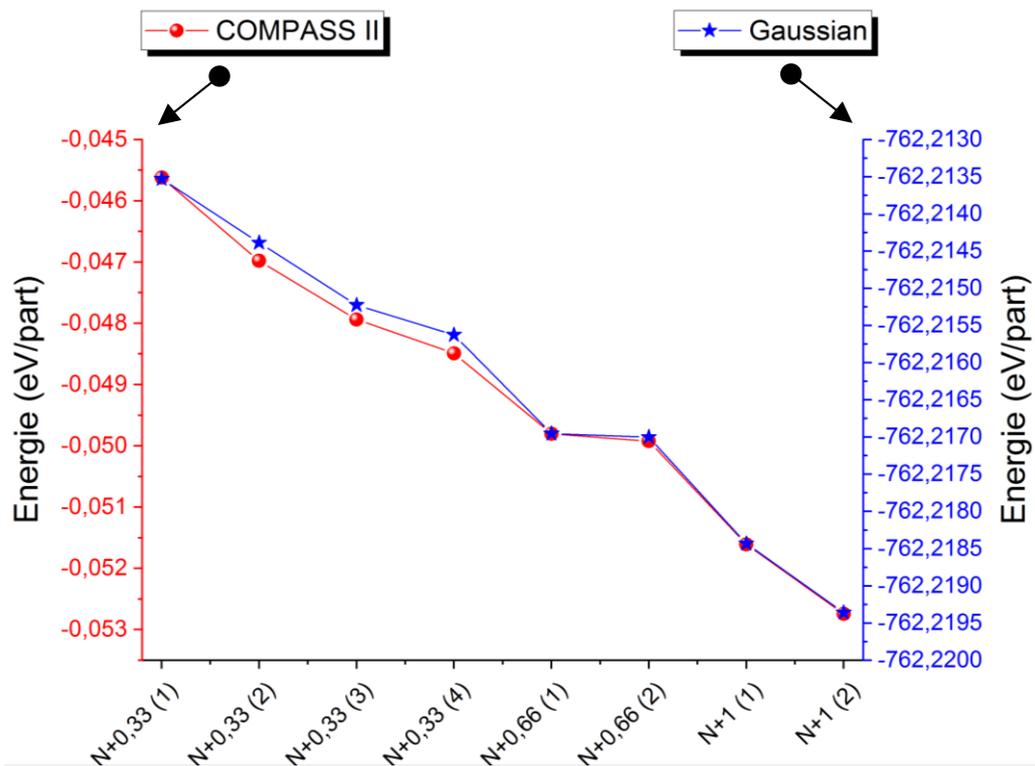


Figure 40 : Comparaisons des résultats de calculs d'optimisation de géométrie avec le champ de force COMPASS II de la mécanique classique (axe des ordonnées de gauche) et les résultats obtenus avec Gaussian en DFT (axe des ordonnées de droite)

D'après ces graphiques, il apparaît que le champ de force le plus adapté à notre système, est le champ de force COMPASS II. En effet, grâce au graphique (Figure 39) et d'après les résultats de la DFT issus de Gaussian, nous voyons que plus le système possède un grand nombre d'atomes, plus l'énergie par particule diminue et donc plus le système est stable. Le seul champ de force à proposer cette même tendance est COMPASS II, qui tient compte de paramètres *ab initio*. De plus, si on regarde le graphique (Figure 40), on s'aperçoit que pour des systèmes de mêmes tailles mais de conformations différentes, la tendance énergétique est également respectée entre les résultats de Gaussian et ceux de COMPASS II. C'est donc ce champ de force qui est retenu pour la suite des calculs. Il fonctionnera avec la méthode du gradient conjugué et utilisera la sommation d'Ewald pour le calcul des forces à longue portée.

2.11.4 Test de simplecticité

Maintenant que le champ de force COMPASS II est validé, l'objectif est d'étudier la trajectoire de plusieurs unités $N+1$. La conformation de départ sélectionnée est celle qui présente l'énergie la plus faible. D'après l'étude précédente, il s'agit de la configuration $N+1$ (2). Elle correspond à un assemblage de 4 unités de base de RF reliées via des ponts méthylène, soit 278 atomes. L'idée est de simuler la trajectoire d'un nombre suffisamment important de particules, afin d'arriver à un phénomène d'agrégation et ainsi construire un système suffisamment grand pour représenter la structure réelle de l'aérogel de RF. Pour ce faire, nous avons, de manière arbitraire, choisi d'étudier la trajectoire d'environ 15 000 particules, ce qui correspond à 54 conformations de $N+1$ (2), soit au total 15012 atomes.

Cependant, avant de se lancer dans des calculs de dynamique moléculaire, il y a toute une étape de paramétrisation qui est nécessaire, à savoir :

- Choix du pas de temps,
- Choix du temps de simulation.

Tout d'abord, il faut s'assurer de la symplecticité de la méthode : on regarde la variation de l'énergie totale du système, pendant un temps de simulation donné, en fonction du pas d'intégration. Pour cela, on se place dans l'ensemble micro-canonique (NVE). Dans notre cas, le temps de simulation est de 0.1 ps et le pas de temps Δt varie de 0.1 fs à 1 fs. On dira alors que la méthode est symplectique si plusieurs courbes obtenues pour les différents pas de temps fluctuent autour d'une même valeur moyenne. Les résultats pour ce test sont présentés dans le graphique suivant (Figure 41) :

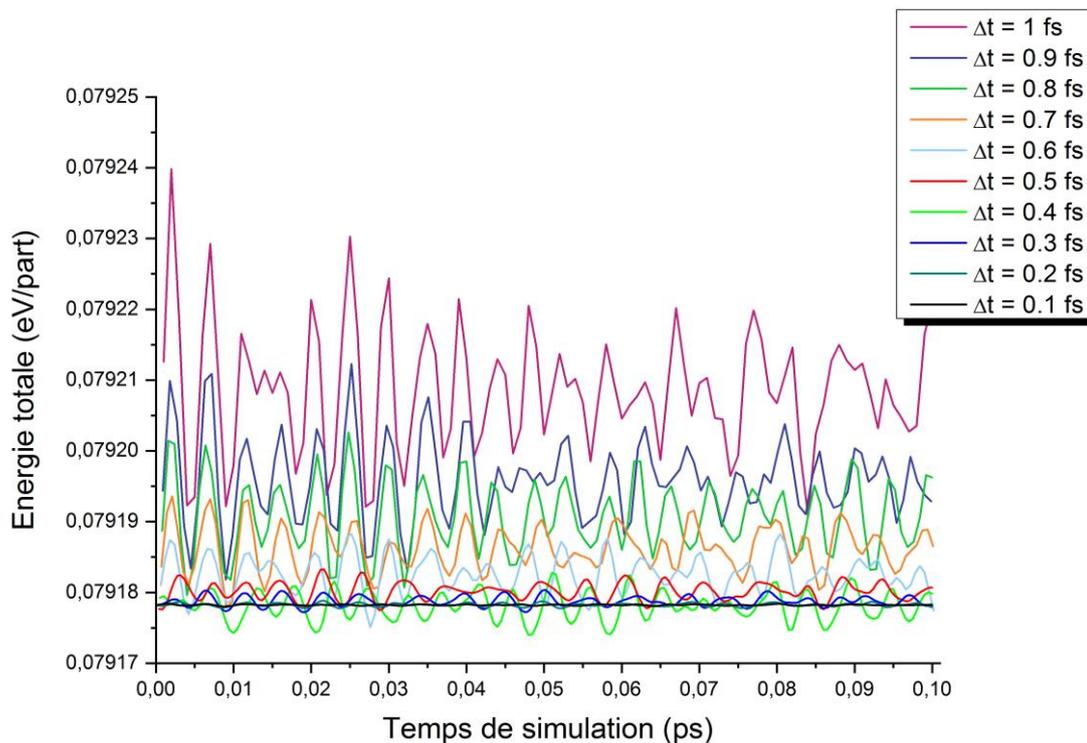


Figure 41 : Variation de l'énergie totale au cours du temps en fonction de la valeur du pas d'intégration Δt

Ce premier graphique nous permet de remarquer que pour les pas de temps supérieurs à 0.5 fs les courbes ne fluctuent pas autour d'une même valeur énergétique moyenne. Un zoom pour les pas de temps allant jusqu'à 0.5 fs est donc nécessaire (Figure 42) :

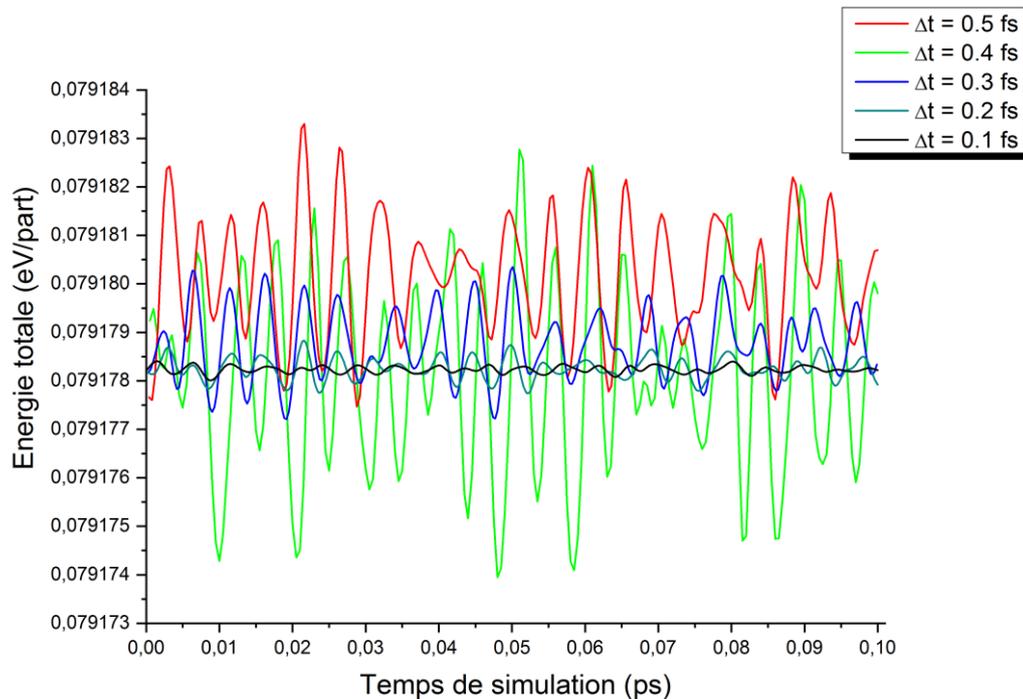


Figure 42 : Variation de l'énergie totale au cours du temps pour des pas d'intégration Δt variant de 0.1 fs à 0.5 fs

A travers ce dernier graphique, nous remarquons que les courbes fluctuent autour d'une même valeur moyenne en énergie pour des pas de temps jusqu'à 0.4 fs. En revanche, la courbe rouge correspondant à un pas de temps de 0.5 fs dévie de cette valeur moyenne. Ainsi, d'après ces résultats, le pas de temps le plus grand menant à une valeur de l'énergie constante au cours du temps, est de 0.4 fs (courbe verte).

Le deuxième test consiste à vérifier la performance de la méthode via $\langle \Delta E_{tot}^2 \rangle^{1/2}$ la mesure du carré moyen des fluctuations de l'énergie totale en fonction du pas d'intégration Δt [96]. Cela permet de s'assurer que l'énergie est bien conservée durant la simulation, pour l'ensemble des paramètres choisis. Pour des simulations utilisant l'algorithme de Velocity Verlet, comme c'est le cas ici, le carré moyen des fluctuations de l'énergie totale doit varier comme Δt^2 . Le test de performance est fourni à travers le graphique suivant :

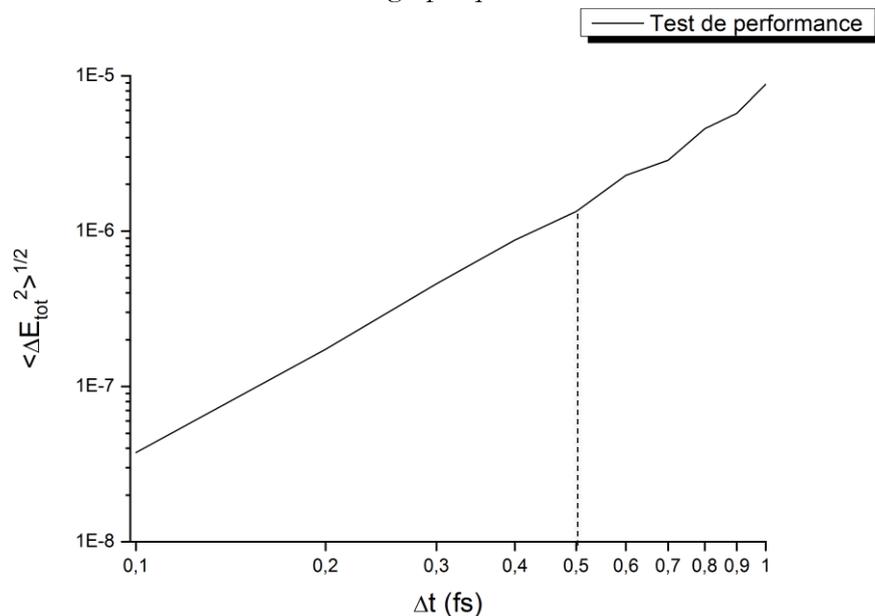


Figure 43 : Racine du carré moyen des fluctuations de l'énergie totale $\langle \Delta E_{tot}^2 \rangle^{1/2}$ en fonction du pas d'intégration Δt

Sur ce graphique sont reportées les valeurs de $\langle \Delta E_{tot}^2 \rangle^{1/2}$ pour des pas d'intégration variant de 0.1 fs à 1 fs. Nous remarquons que le terme en ordonnée varie bien comme Δt^2 pour des pas d'intégration inférieurs à 0.5 fs. Cette loi n'est plus vérifiée pour des pas de temps supérieurs. Pour conclure, il faut noter que pour réduire au maximum le temps de calcul, il est judicieux de choisir le pas de temps le plus grand possible qui permet de conserver l'énergie totale du système. Compte tenu de cette remarque et des résultats précédents, il apparaît clair que le pas de temps $\Delta t = 0.4$ fs est le plus adapté à notre système.

2.11.5 Relaxation *NVT* de l'aérogel de RF

Maintenant que les paramètres de calculs ont été fixés, l'étape suivante consiste à entrer dans une phase de production. Durant cette étape les 54 unités *N+1* (2) sont placées de manière aléatoire dans une boîte cubique de 68 Å de côté avec les conditions aux limites périodiques, via le module Amorphous Cell inclus dans Materials Studio. La taille de la boîte a été choisie de sorte que la densité soit en accord avec la densité expérimentale du squelette de RF que l'on trouve dans la littérature 1.3 g.cm^{-3} [97].

Le module Amorphous Cell fournit un ensemble complet d'outils permettant de construire en trois dimensions des structures périodiques de systèmes polymères. Le module implémente des molécules dans une cellule de manière aléatoire en suivant la méthode de Monte Carlo, en minimisant les contacts entre les atomes, tout en garantissant une distribution des angles de torsion pour un champ de force donné (COMPASS II dans notre cas) [98]. Il permet également de construire des structures pour un nombre défini de particules à une densité choisie. Dans notre cas, ce module constitue le point de départ pour l'étude des trajectoires via le module Forcite en dynamique moléculaire.

Une fois que les 15 012 atomes appartenant aux différents motifs *N+1* (2) ont été positionnés dans la boîte périodique, un calcul de relaxation *NVT* est effectué via le module Forcite afin d'étudier la trajectoire de ces différentes unités *N+1* (2). Le pas de temps a été fixé à 0.4 fs et le temps de simulation total a été de 1.2 ns. Ce temps relativement long a été fixé pour que le système atteigne un état d'équilibre. Pour ce calcul, la température a été fixée à la température ambiante (300 K) en utilisant un thermostat de Nosé-Hoover.

La trajectoire du système en fonction du temps est décrite via la figure suivante (Figure 44):

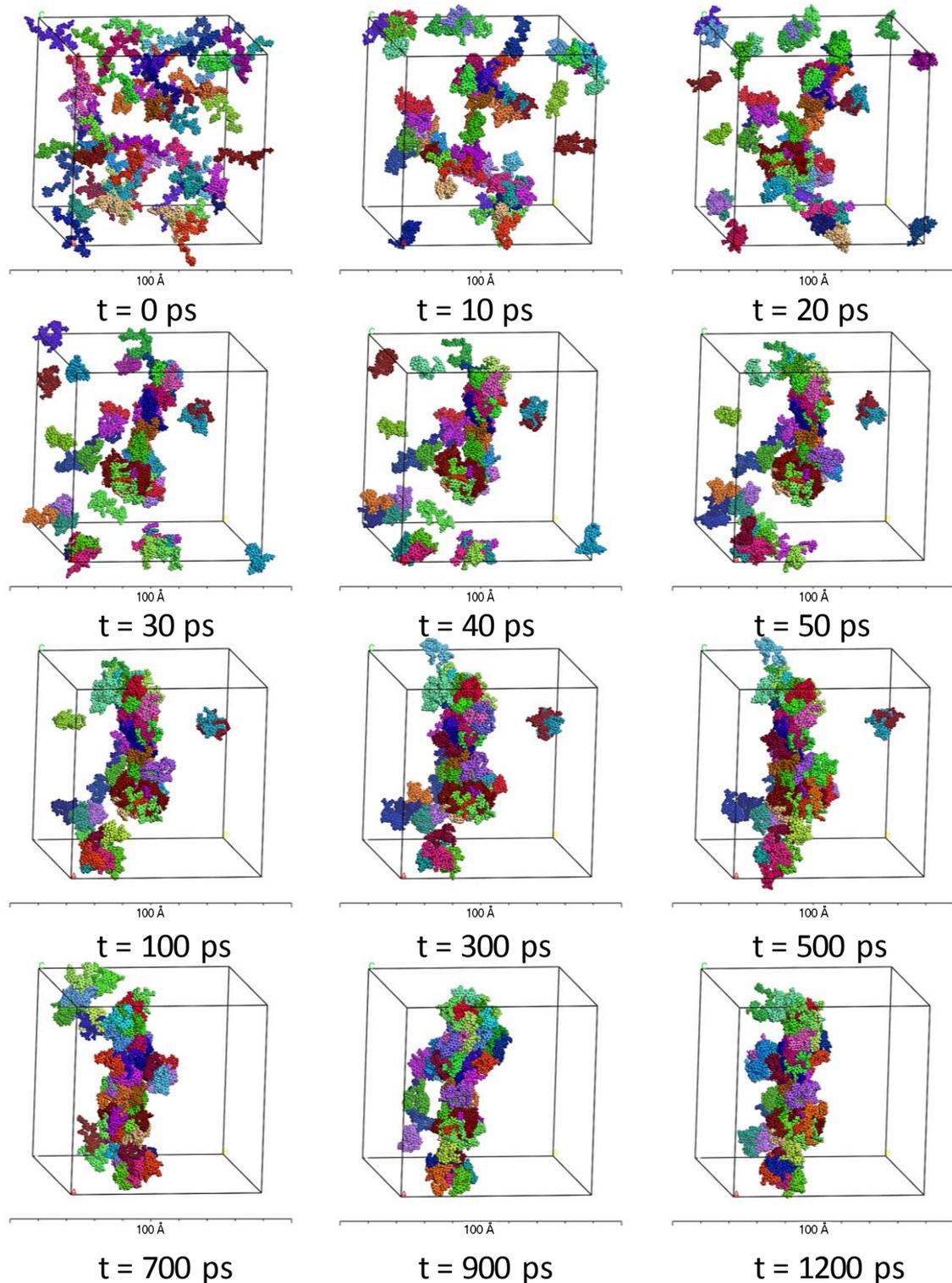


Figure 44 : Evolution de la structure du système durant une simulation NVT de 1200 ps

A travers cette étude, on voit nettement que les différentes unités de base ont tendance à s'agréger : à l'instant $t = 0$ ps, les molécules de RF sont dispersées dans tout le volume de la boîte de simulation. Très vite, à $t = 10$ ps, on voit que quelques clusters commencent à apparaître. Puis, à $t = 50$ ps, on remarque la formation d'un unique cluster vers le centre de la boîte, qui se poursuit jusqu'à environ $t = 300$ ps. Enfin, jusqu'à $t = 1200$ ps, le système n'évolue quasiment plus, le processus d'agrégation est ainsi terminé.

En parallèle, nous nous sommes intéressés à l'évolution de plusieurs observables, telles que l'énergie potentielle, la température et l'énergie totale du système. On notera que du fait de la présence d'un thermostat à 300 K, la température est censée rester constante sur toute la durée de la relaxation (Figure 45) :

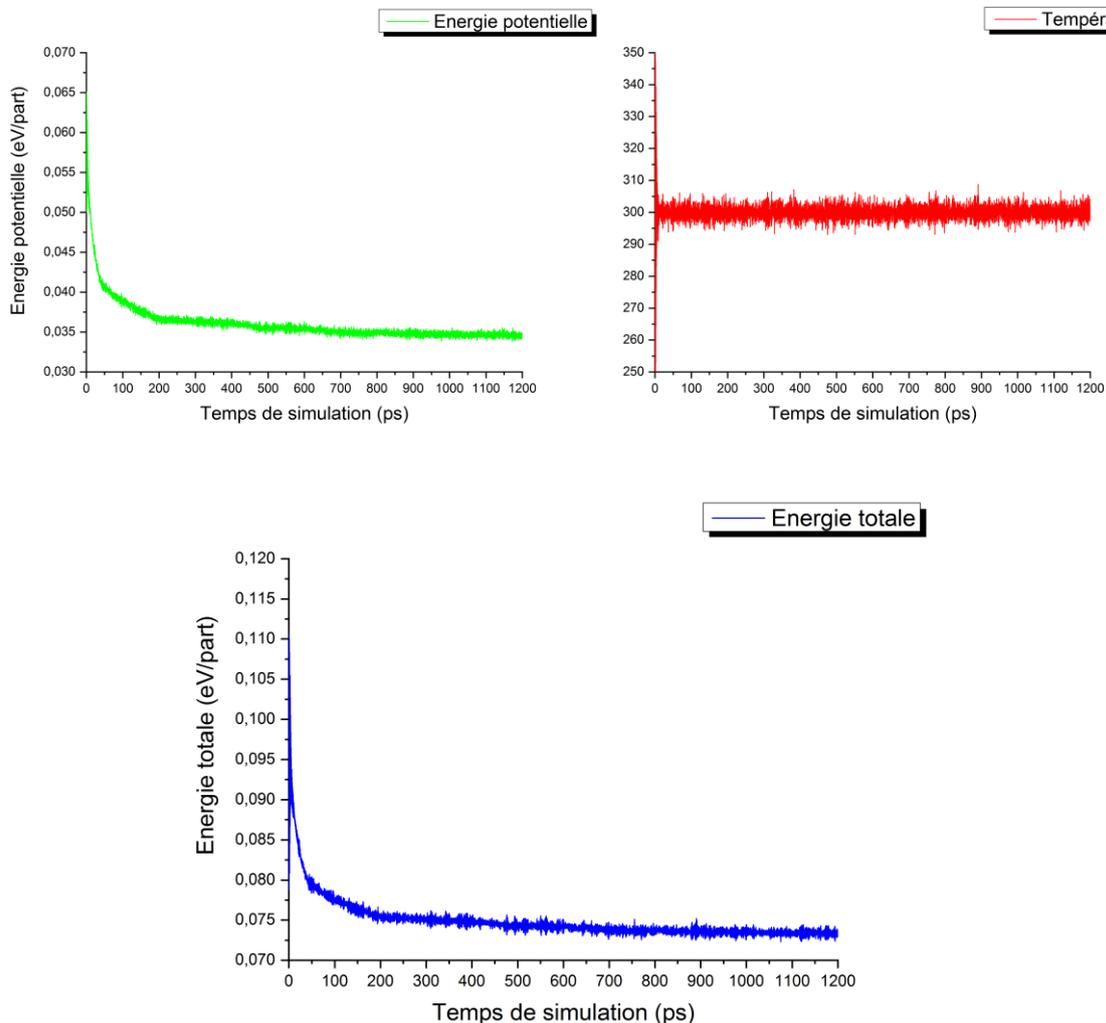


Figure 45 : Evolution de l'énergie potentielle, de la température et de l'énergie totale du système durant la simulation NVT

On constate que l'énergie potentielle décroît très rapidement jusqu'à environ 100 ps puis diminue plus lentement jusqu'à environ 300 ps pour enfin se stabiliser jusqu'à 1.2 ns. On remarque aussi que la température reste stable à 300 K, ce qui démontre que le thermostat de Nosé-Hoover est parfaitement adapté à ce système. Enfin, on notera que l'énergie totale, qui correspond à la somme de l'énergie cinétique (retranscrite ici sous forme de température) et de l'énergie potentielle, traduit le même comportement que l'énergie potentielle, du fait de la stabilité de la température. On constate également que ces courbes d'énergie sont en accord avec la trajectoire du système présentée en Figure 44. Ceci nous conduit finalement à l'obtention d'un système relaxé à l'issue des 1.2 ns de simulation *NVT* par dynamique moléculaire.

2.11.6 Recherche de la densité d'équilibre

Nous venons maintenant d'obtenir une structure d'aérogel de RF sous forme d'un unique cluster. En revanche, l'ensemble canonique (NVT) implique que le volume de la boîte est fixé durant toute la simulation. Ainsi, même si le système est relaxé à l'issue de cette étape, il n'est certainement pas à sa densité d'équilibre. Pour se faire, une étape complémentaire dans l'ensemble isobare-isotherme (NPT) est nécessaire. Ainsi, la pression et la température sont fixées respectivement via le barostat de Berendsen et le thermostat de Nosé-Hoover, le volume et l'énergie du système peuvent cependant évoluer.

Le point de départ de cette simulation est la dernière structure issue de la simulation NVT précédente (après 1.2 ns). Durant cette nouvelle étude, nous avons étudié dans l'ensemble NPT , l'évolution de la densité, de l'énergie potentielle, de la température et de l'énergie totale du système sur une durée de 550 ps. Les paramètres de calcul définis précédemment restent inchangés. Les résultats sont regroupés dans les graphiques suivants (Figure 46) :

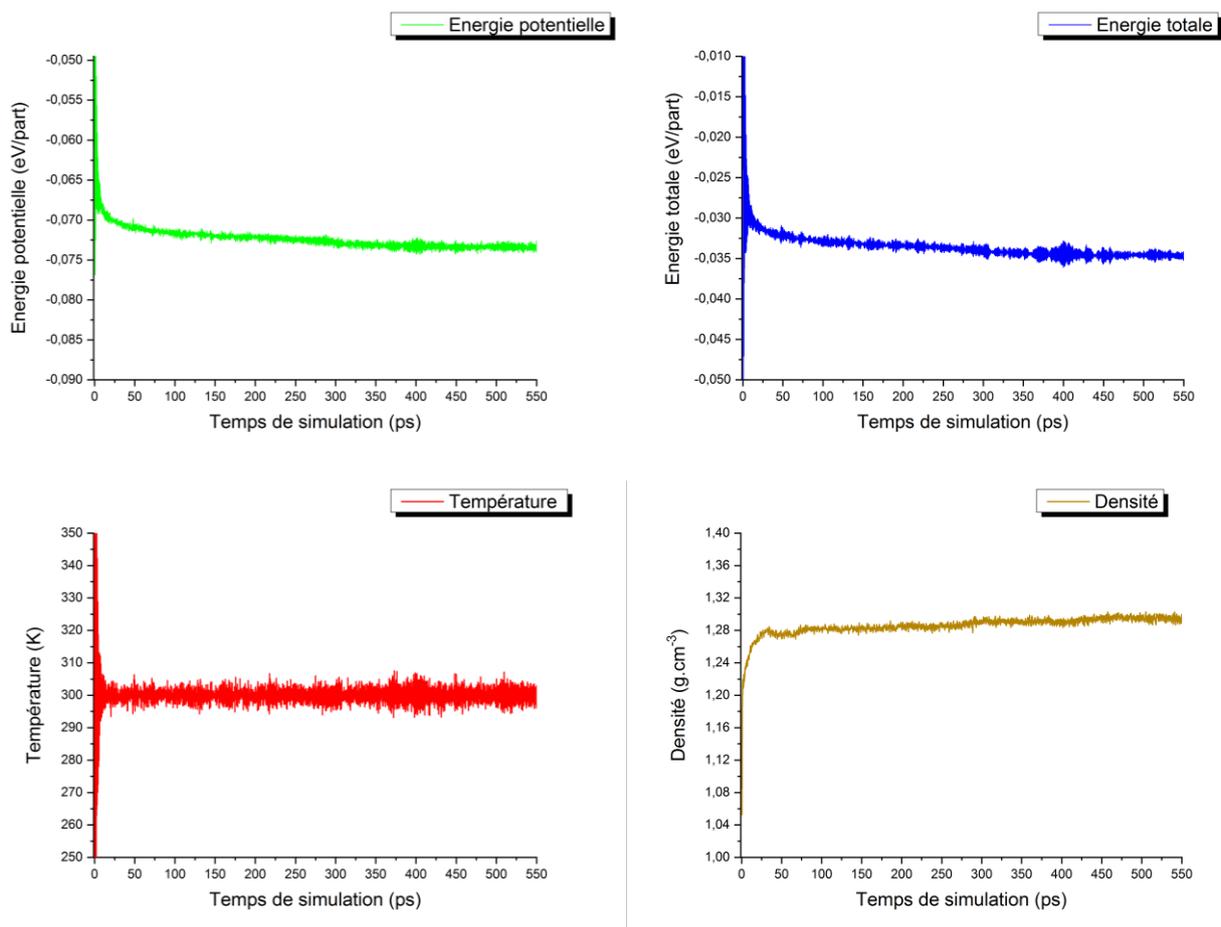


Figure 46 : Evolution de l'énergie potentielle, de la température, de l'énergie totale et de la densité du système durant la simulation NPT

Nous pouvons voir assez rapidement que le système se densifie et atteint un état d'équilibre après seulement quelques picosecondes.

On remarquera que malgré l'utilisation des mêmes paramètres de calculs que précédemment, l'énergie totale est bien plus basse (environ - 0.35 eV/part en NPT contre environ + 0.075 eV/part en NVT), ce qui démontre que le système densifié est bien plus stable.

On notera également que le thermostat de Nosé-Hoover permet de maintenir le système à la température d'équilibre de 300 K. Enfin, la densité d'équilibre est atteinte pour une valeur de 1.296 g.cm^{-3} , ce qui est en parfait accord avec la valeur de la densité du squelette de RF que l'on trouve dans la littérature, à savoir 1.3 g.cm^{-3} [97]. L'image suivante représente le système densifié à son état d'équilibre, à l'issue de la simulation *NPT* (Figure 47) :

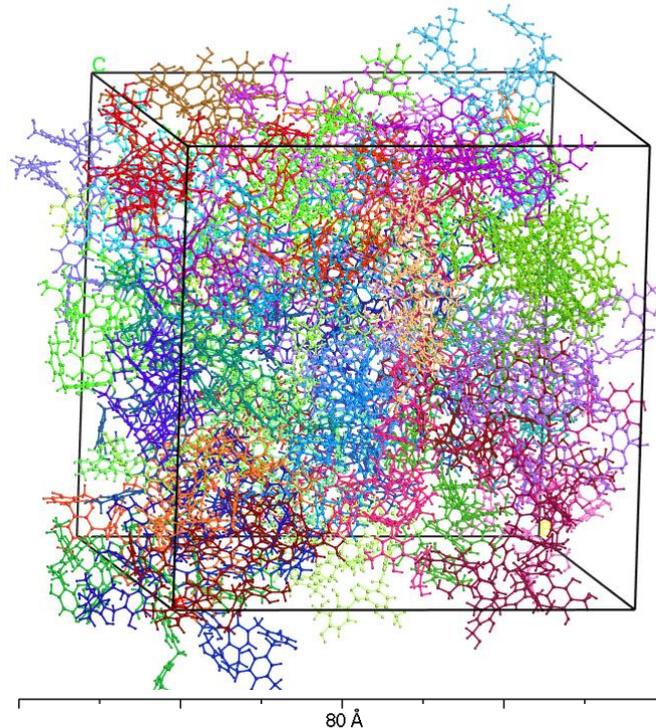


Figure 47 : Système densifié à son état d'équilibre, à l'issue de la simulation *NPT*

On constate que le cluster issu de cette simulation occupe maintenant tout le volume de la boîte périodique. À la suite des différentes simulations effectuées, nous pouvons à présent conclure que ce système modélisé est bien représentatif du matériau réel à base de RF. Cette modélisation peut maintenant servir de point de départ pour l'étude de procédés de dopage ou de traitements thermiques, en vue de l'amélioration des propriétés thermoélectriques.

2.11.7 Étude du dopage avec des particules de fer

Nous avons évoqué, en conclusion de l'étude bibliographique (paragraphe 1.10), que pour améliorer les propriétés thermoélectriques, le dopage pourrait induire des chemins de conduction et ainsi améliorer les propriétés électroniques du matériau. Dans une première étude, nous avons choisi d'utiliser des particules de fer car elles représentent un excellent candidat en tant que particules dopantes afin d'améliorer la conductivité électrique de la matrice dans laquelle elles se trouvent, du fait de leur excellente conductivité électrique, de leur facilité de synthèse ainsi que de leur faible coût [99-102].

Pour cette étude, l'insertion des particules de fer s'est effectuée de manière aléatoire selon le même procédé que dans le paragraphe 2.11.5, c'est-à-dire via la méthode Monte Carlo par le biais du module Amorphous Cell de Materials Studio. Le taux de dopage choisi est de 5%

massique, ce qui est un taux de dopage raisonnable pour débiter l'étude de l'influence des particules de fer sur les propriétés électriques du matériau RF. Des taux de dopage différents pourront être étudiés lors de prochaines simulations afin d'effectuer un comparatif. Pour atteindre ce taux de dopage, 109 atomes de fer ont été insérés dans la boîte périodique, en partant de la structure relaxée à l'issue de la simulation *NPT* du paragraphe 2.11.6. Toutefois, du fait de cet ajout de charge la densité d'équilibre du système est modifiée, par conséquent une nouvelle simulation *NPT* est nécessaire afin de trouver le nouvel état d'équilibre. On utilisera les mêmes paramètres que précédemment, sur une durée de calcul de 1ns. Voici quelques données qui nous ont été utiles pour cette étape de modélisation :

- Masse molaire d'une unité $N+1$ (2) ($C_{120}H_{114}O_{44}$) : $M_{N+1(2)} = 2260.188 \text{ g.mol}^{-1}$,
- Masse molaire du système non dopé (54 unités $N+1$ (2)) : $M_1 = 122050.15 \text{ g.mol}^{-1}$,
- Dopage de 5% en masse : $Nb_{Fe} = (0.05 \times M_1) / M_{Fe} = 109$,
- Masse molaire du système dopé : $M_{total} = M_1 + (109 \times M_{Fe}) = 128137,47 \text{ g.mol}^{-1}$,
- Densité théorique calculée du système non dopé : $d_{théo} = 1.296 \text{ g.cm}^{-3}$,
- Densité théorique attendue du système dopé : $d = (M_{total} / M_1) \times d_{théo} = 1.361 \text{ g.cm}^{-3}$.

Les résultats de la simulation *NPT* sont représentés dans les graphiques suivants (Figure 48) :

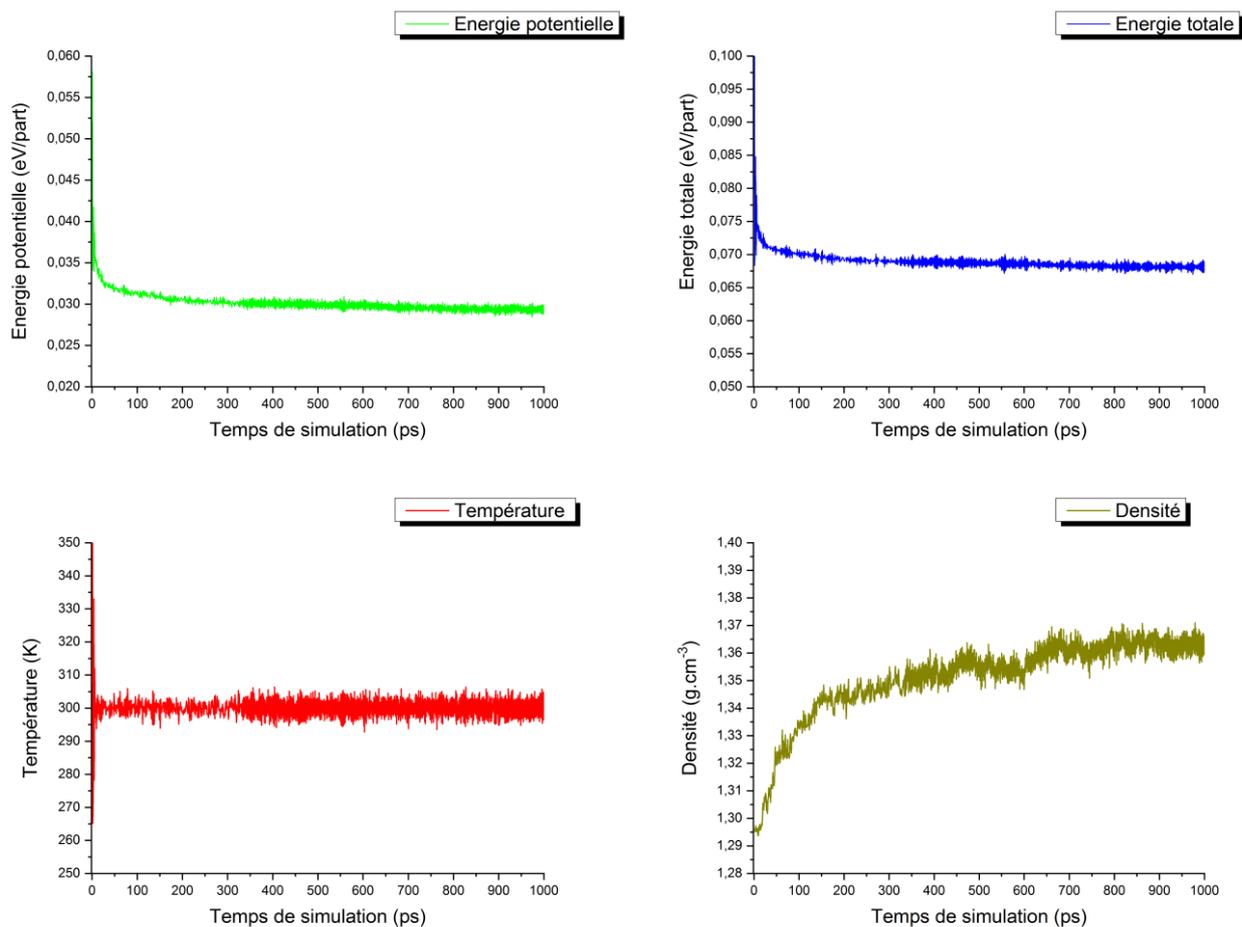


Figure 48 : Evolution de l'énergie potentielle, de la température, de l'énergie totale et de la densité du système dopé au fer durant la simulation *NPT*

A travers l'étude de ces graphiques il est possible de constater que le système atteint un état d'équilibre après seulement quelques dizaines de picosecondes. Le thermostat de Nosé-Hoover permet toujours de maintenir le système à la température d'équilibre de 300 K. Enfin, la densité d'équilibre est atteinte pour une valeur de l'ordre de $1.36 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, ce qui est en parfait accord avec la valeur de la densité attendue pour ce système dopé, d'après les calculs réalisés juste avant. Nous pouvons donc postuler que le système a atteint son état d'équilibre au bout de 1 ns de simulation. La figure suivante représente le système dopé, densifié à son état d'équilibre, à l'issue de la simulation *NPT* (Figure 49) :

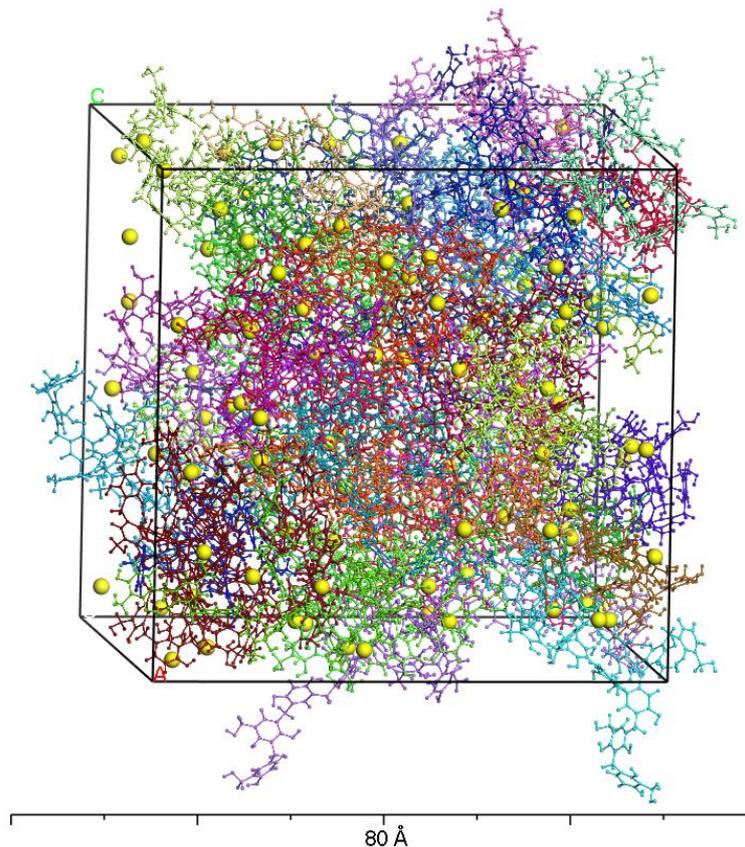


Figure 49 : Système dopé au fer et densifié à son état d'équilibre, à l'issue de la simulation *NPT*

D'après cette image, on constate que le cluster de RF occupe toujours l'intégralité du volume de la boîte périodique. Nous pouvons également voir les particules de fer (sphères jaunes) représentées dans ce système. On remarque alors que le fer a tendance à pénétrer le réseau amorphe de RF, ce qui est a priori une bonne chose à des fins de dopage.

Dans un premier temps, à partir de la dernière configuration de ce système, nous avons étudié la distance moyenne entre un atome de fer et un atome de carbone. Cela nous donne ainsi une indication quant à l'arrangement d'un atome de fer autour du gel RF. Pour ce faire, nous avons calculé la fonction de distribution radiale entre les atomes de fer et les atomes de carbone du gel. Au paragraphe 2.11.2, nous avons montré comment la fonction de distribution de paires est calculée. Mais, dans les cas où l'on s'intéresse aux coordinances, c'est-à-dire au nombre moyen d'atomes situés à une même distance autour d'un atome spécifique, c'est la fonction de distribution radiale (RDF) qui sera privilégiée.

Cette fonction a pour expression :

$$RDF(r) = \frac{dn}{dr} = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{\substack{i' \\ i \neq i'}} \delta(r - \|\vec{r}_{i'} - \vec{r}_i\|) \right\rangle = 4\pi r^2 \rho_0 g(r) \quad \text{Eq. (II.54)}$$

Elle permet de calculer le nombre total moyen d'atomes situés dans une couronne sphérique centrée sur un atome donné, de rayon intérieur r_i et de rayon extérieur r_e selon :

$$N_c = \int_{r_i}^{r_e} RDF(r) dr \quad \text{Eq. (II.55)}$$

En revanche dans notre étude, on s'intéresse à un système polyatomique, on parle alors de fonctions de distribution partielles, mettant en jeu uniquement les deux types d'atomes désirés, α et β . On notera respectivement leur concentration atomique, c_α et c_β . La fonction de distribution radiale s'écrit alors de la manière suivante :

$$[RDF(r)]_{\alpha \rightarrow \beta} = 4\pi r^2 \rho_0 c_\beta g_{\alpha\beta}(r) = \frac{1}{N c_\alpha} \sum_{i_\alpha} \left\langle \sum_{\substack{i_\beta \\ i_\alpha \neq i_\beta}} \delta(r - \|\vec{r}_{i_\alpha} - \vec{r}_{i_\beta}\|) \right\rangle \quad \text{Eq. (II.56)}$$

Les résultats de cette analyse sont représentés dans la figure suivante (Figure 50) :

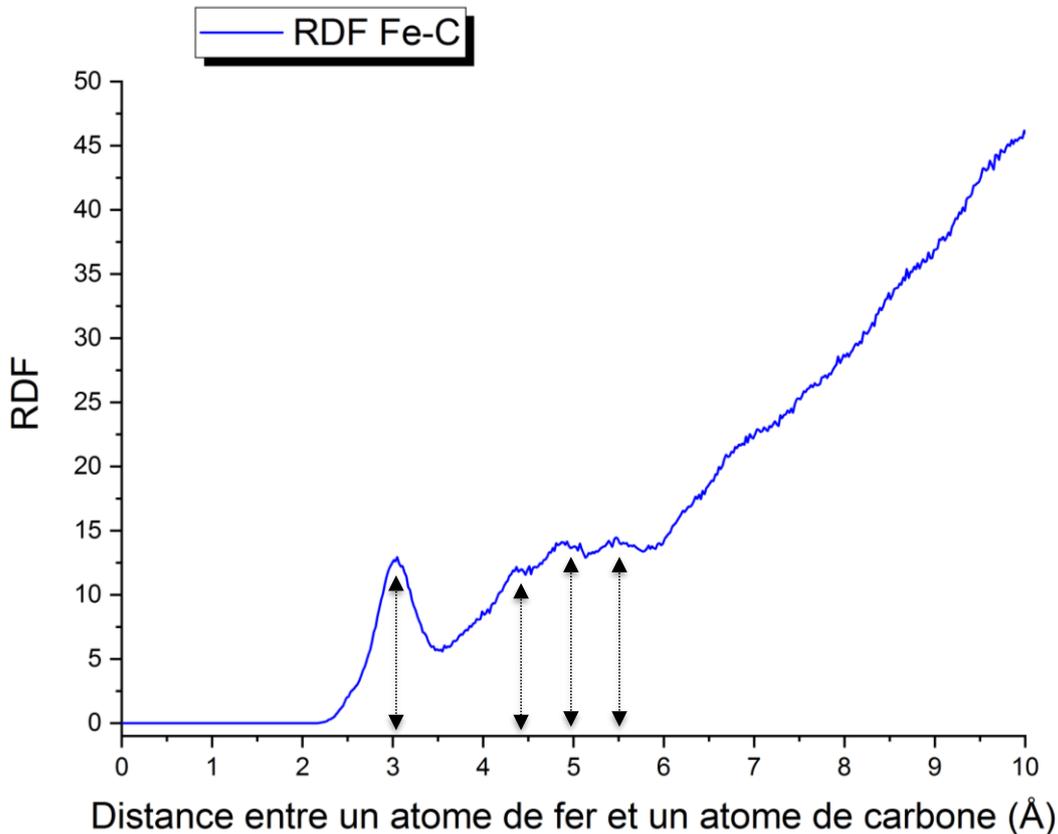


Figure 50 : Fonction de distribution radiale relative aux interactions Fe-C dans un rayon de coupure de 10 Å, à l'issue de la simulation *NPT* de 1 ns

La Figure 50 nous permet de constater un pic bien défini à environ 3 Å ainsi que quelques pics moins bien définis entre 4 Å et 6 Å. On peut alors supposer que le pic à 3 Å correspond à la distance moyenne entre les atomes de fer dans la structure de RF et les atomes de carbone. Les pics à 4 Å et 6 Å pourraient correspondre à la distance fer-carbone, pour les atomes de fer encore situés à la surface du gel RF.

Par la suite, nous nous sommes intéressés au déplacement des particules de fer durant la simulation. Nous avons alors étudié grâce aux différentes configurations issues de la simulation *NPT*, le déplacement de chaque particule de fer ainsi que le nombre d'interactions avec ses plus proches voisins dans un rayon de 5 Å. Au vue des conclusions de l'étude précédente, (Figure 50), cette distance est le rayon de coupure pour lequel nous sommes sûrs de l'arrangement d'une particule de fer dans le réseau du gel RF. De plus, on notera que cette distance est en accord avec ce que l'on peut trouver dans la littérature [103, 104]. Par ailleurs, l'intégrale de la RDF nous a permis de constater qu'un atome de fer présent dans le réseau du gel est en interaction avec en moyenne 20 atomes de carbone dans un rayon de 5 Å.

Ainsi, toutes les 50 ps, nous avons relevé les coordonnées (x_C, y_C, z_C) pour chacun des atomes de carbone et les coordonnées (x_{Fe}, y_{Fe}, z_{Fe}) pour chacun des atomes de fer du système. Il a donc été possible de déterminer le nombre d'atomes de fer ayant pénétré le réseau RF durant la phase de simulation *NPT* : à chaque fois qu'un atome de fer est en interaction avec au moins 20 atomes de carbone dans un rayon de 5 Å, cela signifie alors qu'il est à sa position d'équilibre, dans la structure du gel RF. Ce suivi a été effectué tout au long du calcul, par pas de 50 ps. Les résultats sont montrés ci-après (Figure 51) :

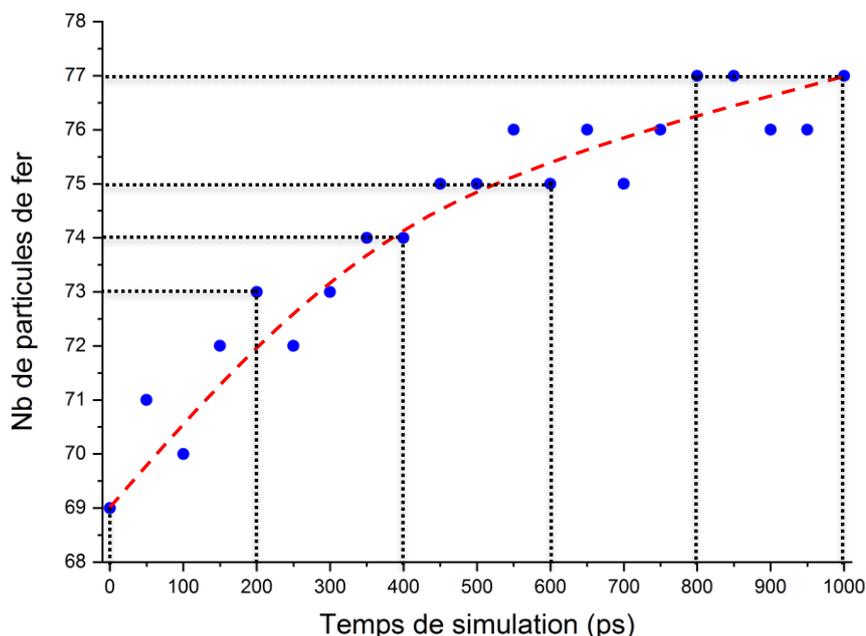


Figure 51 : Nombre de particules de fer ayant au moins 20 interactions avec un atome de carbone dans un rayon de 5 Å durant la simulation *NPT*

Temps de simulation (ps)	% de particules de fer dans le réseau RF	
	Temps (ps)	% de particules de fer
0	69/109	63.30 %
200	73/109	66.97 %
400	74/109	67.89 %
600	75/109	68.81 %
800	77/109	70.64 %
1000	77/109	70.64 %

Tableau 6 : Evolution du % de particules de fer pénétrant dans le réseau RF durant la simulation *NPT* du système dopé

Ainsi, ces données nous permettent de conclure que, malgré le fait que le système ait atteint un état d'équilibre à l'issue d'une nano seconde de simulation *NPT*, toutes les particules de fer ne sont pas complètement rentrées dans le réseau de RF, mais sont peut-être seulement en surface de la structure. Cependant, selon nos estimations, environ 71 % des particules de fer seraient à l'intérieur du réseau à l'issue de la simulation (Tableau 6). Ainsi, ces résultats sont encourageants vis-à-vis d'un procédé de dopage, mais des études complémentaires doivent être menées, comme par exemple faire varier le taux de dopage initial afin de garantir une répartition homogène des charges dans toute la matrice RF et ainsi atteindre un seuil de percolation.

2.11.8 Conclusion

Avant de pouvoir étudier les propriétés thermoélectriques de notre matériau par le calcul, il a tout d'abord fallu parvenir à le représenter via la modélisation. En effet, à ce jour, aucune étude dans la littérature ne propose la représentation numérique d'un tel matériau. Ainsi, nous sommes partis de zéro, à savoir des précurseurs de résorcinol ($C_6H_4(OH)_2$) et de formaldéhyde (CH_2O). Nous avons dans un premier temps eu recours à la DFT, via les logiciels Gaussian, DMol³ et SIESTA, qui nous ont permis de représenter l'unité de base de RF de départ. La fonctionnelle B3LYP a été utilisée avec Gaussian et DMol³, tandis que la fonctionnelle GGA-PBE a été utilisée avec SIESTA. Des calculs d'optimisation de géométrie avec les conditions aux limites libres via ces différents logiciels nous ont permis d'aboutir à des structures similaires : ces structures ont été comparées entre elles via des calculs des fonctions de distribution de paires. Finalement, un calcul des fréquences de vibration nous a permis d'obtenir le spectre infrarouge de l'unité de base de RF qui a ensuite été comparé à celui issu de l'expérience. Nous avons ainsi pu valider la représentation numérique de l'unité de base de RF par DFT.

Nous avons ensuite agrandi la taille du système en rajoutant des unités de base de RF à différents points de ramification. Des structures de plusieurs unités de base ont alors été obtenues : N+0.33 (140 atomes), N+0.66 (209 atomes) et N+1 (278 atomes). De la même manière, des calculs d'optimisation de géométrie ont d'abord été menés via DFT. Pour simuler le polymère, la taille du système devenant trop importante pour des calculs de DFT, il nous a fallu

choisir une champ de force classique donnant des résultats cohérents avec ceux de la mécanique quantique : nous avons alors comparé les résultats de calcul d'optimisation de géométrie issus de la mécanique quantique, aux résultats de calcul d'optimisation de géométrie issus de la mécanique classique en utilisant plusieurs champs de force. Cela nous a permis de sélectionner le champ de force COMPASS II du module Forcite inclus dans Materials Studio. Par la suite, nous avons encore élargi la taille du système à 54 unités N+1, soit 15012 particules pour représenter l'aérogel RF de la manière la plus réaliste possible. Ces particules ont d'abord été placées de manière aléatoire dans une boîte de calcul à géométrie cubique avec les conditions aux limites périodiques. Nous avons choisi une taille de boîte de 68 Å de côté, afin de rester cohérent avec la densité expérimentale.

Un test de simplecticité dans l'ensemble micro-canonique (NVE) nous a ensuite permis de définir le pas de temps le plus adapté à notre système afin d'intégrer les équations de Newton. Puis, en se plaçant dans l'ensemble canonique (NVT), un calcul de dynamique moléculaire avec le champ de force COMPASS II a permis d'étudier la trajectoire des particules. Ceci nous a permis de constater un phénomène d'agrégation se produisant au bout de seulement quelques dizaines de picosecondes. Finalement, afin de valider la représentation numérique du matériau, nous avons ensuite recherché la densité d'équilibre du système en nous plaçant dans l'ensemble isobare-isotherme (NPT). Ce calcul a montré que le système converge vers une densité d'équilibre de 1.296 g.cm^{-3} au bout de quelques dizaines de picosecondes, en accord avec la densité expérimentale (1.3 g cm^{-3}).

Par la suite, une première étude de dopage avec des particules de fer a été réalisée, en partant des résultats de calcul obtenus avec le système non dopé, à l'équilibre. Nous avons alors introduit un taux de dopage raisonnable de 5% en particules de fer (109 atomes) afin d'améliorer les propriétés thermoélectriques du matériau. Nous avons tout d'abord effectué un calcul de dynamique moléculaire, de 1 ns dans l'ensemble NPT , permettant ainsi au système d'évoluer vers sa nouvelle densité d'équilibre. Par ailleurs, nous avons également suivi l'évolution des particules de fer durant toute la simulation : le calcul de la fonction de distribution radiale nous a révélé un pic situé à 3 Å, correspondant à la distance fer-carbone pour des particules de fer au sein du réseau du gel RF. Ainsi, nous avons pu constater que la majorité des particules de fer introduites initialement ont eu tendance à pénétrer le réseau amorphe de RF, ce qui est un point positif dans le cadre d'un dopage. Toutefois, il est important de noter que la qualité de la dispersion des charges reste difficile à évaluer et des études complémentaires doivent être apportées. Il est également envisageable d'utiliser des taux de dopage différents, à titre de comparaison.

Pour la suite des calculs visant à étudier l'impact du dopage sur les propriétés thermoélectriques du système dopé, il faudrait maintenant isoler plusieurs fragments dopés provenant de la boîte périodique établie en DM, avec un nombre raisonnable de particules. Afin de pouvoir déterminer les propriétés électroniques du système dopé, il est nécessaire d'effectuer un calcul de DFT en utilisant les équations de transport de Boltzmann. Il s'agira dans un premier temps de parvenir à isoler un fragment suffisamment dopé et de petite taille (< 300 particules) pour représenter les propriétés thermoélectriques du matériau réel. On peut déjà supposer qu'il faudra isoler un grand nombre de fragments, peut-être de manière aléatoire afin de mener des études comparatives. Pour finir, d'autres types de charges dopantes sont également envisageables (nanotubes de carbone, oxyde de graphène réduit, sels métalliques *etc.*). Par manque de temps, ces études n'ont pas été réalisées dans cette thèse, au profit d'une partie expérimentale plus étoffée. Ainsi, dans le chapitre suivant, nous verrons dans un premier temps les méthodes expérimentales

qui ont permis de développer et caractériser le xérogel de RF. Nous étudierons par la suite l'impact du traitement thermique par pyrolyse ainsi que l'influence du dopage sur ses propriétés thermoélectriques.

Nous concluons ce chapitre relatif à la modélisation, en présentant la figure suivante, qui illustre les principaux résultats concernant les représentations à l'état d'équilibre, du matériau RF non dopé (à gauche) et du matériau RF dopé à 5 % en fer (à droite) (Figure 52) :

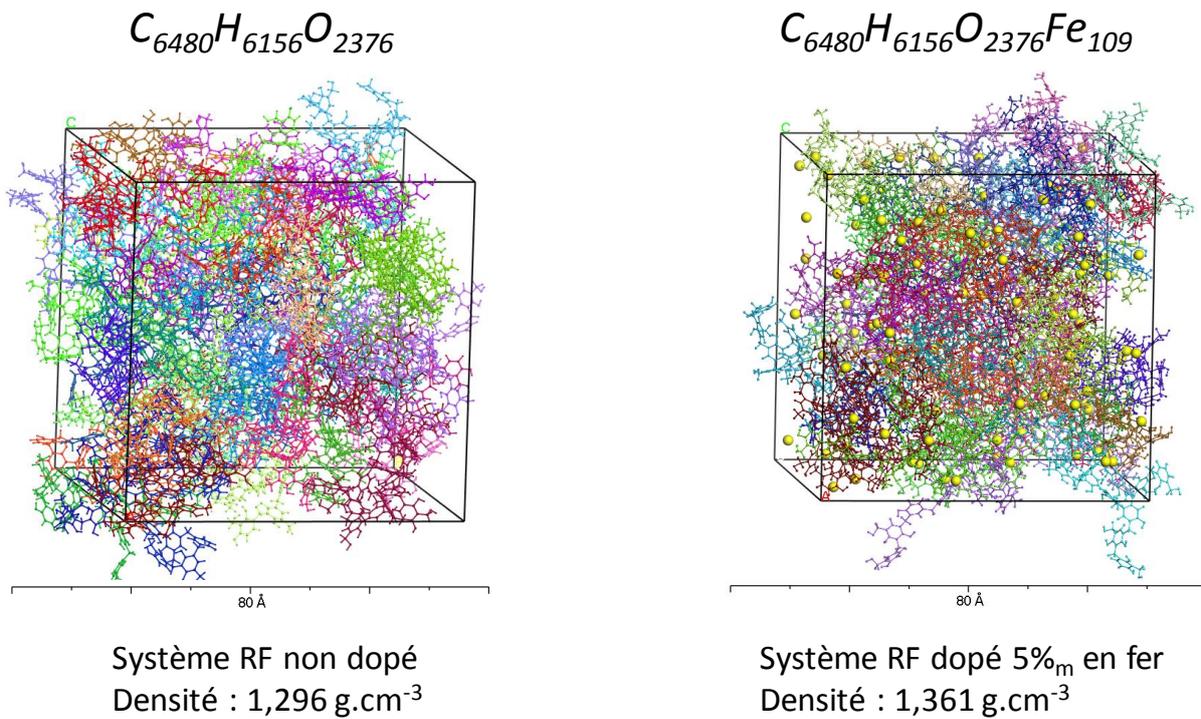


Figure 52 : Structures du système RF pur et du système RF dopé au fer (5%_m), à leur état d'équilibre par suite d'une étude de modélisation en mécanique quantique et en dynamique moléculaire

2.12 Références bibliographiques du chapitre 2

- [1] H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger, Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, *(CH)_x*, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (1977) 578-580.
- [2] E. Schrödinger, Quantisierung als eigenwertproblem, *Annalen der Physik*, 385 (1926) 437-490.
- [3] P.A.M. Dirac, Quantum mechanics of many-electron systems, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 123 (1929) 714-733.
- [4] M. Born, R. Oppenheimer, Zur quantentheorie der molekeln, *Annalen der Physik*, 389 (1927) 457-484.
- [5] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, *Physical review*, 136 (1964) B864-B871.
- [6] L.H. Thomas, The calculation of atomic fields, in: *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, vol. 23, Cambridge University Press, 1927, pp. 542-548.
- [7] D.R. Hartree, The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 24 (1928) 89-110.
- [8] W. Pauli, Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit der Komplexstruktur der Spektren, *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 31 (1925) 765-783.
- [9] J.C. Slater, The theory of complex spectra, *Physical review*, 34 (1929) 1293.
- [10] W. Kohn, L.J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Physical review*, 140 (1965) A1133-A1138.
- [11] J.P. Perdew, A. Zunger, Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, *Physical Review B*, 23 (1981) 5048-5079.
- [12] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais, Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation, *Physical Review B*, 46 (1992) 6671.
- [13] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Physical review letters*, 77 (1996) 3865.
- [14] D. Benson, O.F. Sankey, U. Häussermann, Electronic structure and chemical bonding of the electron-poor II-V semiconductors ZnSb and ZnAs, *Physical Review B*, 84 (2011) 125211.
- [15] A.D. Becke, A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories, *The Journal of chemical physics*, 98 (1993) 1372-1377.
- [16] A.D. Becke, Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *J. Chem. Phys.*, 98 (1993).
- [17] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Physical Review B*, 37 (1988) 785.
- [18] J. Heyd, G.E. Scuseria, Efficient hybrid density functional calculations in solids: Assessment of the Heyd–Scuseria–Ernzerhof screened Coulomb hybrid functional, *The Journal of chemical physics*, 121 (2004) 1187-1192.
- [19] C. Möller, M.S. Plesset, Note on an approximation treatment for many-electron systems, *Physical review*, 46 (1934) 618.
- [20] J.M. Ziman, *Principles of the Theory of Solids*, Cambridge university press, 1979.
- [21] B.M. Wong, J.G. Cordaro, Electronic properties of vinylene-linked heterocyclic conducting polymers: Predictive design and rational guidance from dft calculations, *The Journal of Physical Chemistry C*, 115 (2011) 18333-18341.
- [22] H. Sun, J. Autschbach, Electronic energy gaps for π -conjugated oligomers and polymers calculated with density functional theory, *Journal of chemical theory and computation*, 10 (2014) 1035-1047.
- [23] W.F. Pasveer, Charge and Energy Transport in Disordered π -conjugated Systems, in, PhD thesis, Technische Universiteit Eindhoven, 2004.
- [24] T.M. McCormick, C.R. Bridges, E.I. Carrera, P.M. DiCarmine, G.L. Gibson, J. Hollinger, L.M. Kozycz, D.S. Seferos, Conjugated polymers: Evaluating DFT methods for more accurate orbital energy modeling, *Macromolecules*, 46 (2013) 3879-3886.
- [25] B.J. Alder, T.E. Wainwright, Phase transition for a hard sphere system, *The Journal of chemical physics*, 27 (1957) 1208-1209.
- [26] L. Verlet, Computer" experiments" on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules, *Physical review*, 159 (1967) 98.
- [27] F.H. Stillinger, Water revisited, *Science*, 209 (1980) 451-457.
- [28] A. Rahman, Correlations in the motion of atoms in liquid argon, *Physical review*, 136 (1964) A405.
- [29] J. Nicolas, K. Gubbins, W. Streett, D. Tildesley, Equation of state for the Lennard-Jones fluid, *Molecular Physics*, 37 (1979) 1429-1454.
- [30] J. Barker, R. Watts, Structure of water; A Monte Carlo calculation, *Chemical Physics Letters*, 3 (1969) 144-145.
- [31] S.G. Volz, G. Chen, Molecular-dynamics simulation of thermal conductivity of silicon crystals, *Physical Review B*, 61 (2000) 2651.
- [32] J.D. Honeycutt, H.C. Andersen, Molecular dynamics study of melting and freezing of small Lennard-Jones clusters, *Journal of Physical Chemistry*, 91 (1987) 4950-4963.

- [33] B. Hess, Determining the shear viscosity of model liquids from molecular dynamics simulations, *The Journal of chemical physics*, 116 (2002) 209-217.
- [34] L.X. Dang, T.-M. Chang, Molecular dynamics study of water clusters, liquid, and liquid–vapor interface of water with many-body potentials, *The Journal of chemical physics*, 106 (1997) 8149-8159.
- [35] A. Chandra, Effects of ion atmosphere on hydrogen-bond dynamics in aqueous electrolyte solutions, *Physical review letters*, 85 (2000) 768.
- [36] C. Briant, J. Burton, Molecular dynamics study of the structure and thermodynamic properties of argon microclusters, *The Journal of chemical physics*, 63 (1975) 2045-2058.
- [37] R. Joshi, D. Ferry, Effect of multi-ion screening on the electronic transport in doped semiconductors: A molecular-dynamics analysis, *Physical Review B*, 43 (1991) 9734.
- [38] C.W. Gear, The numerical integration of ordinary differential equations of various orders, in, Argonne National Lab., Ill., 1966.
- [39] J.C. Butcher, *Numerical Methods for Ordinary Differential Equations*, second ed. ed., Wiley&Sons, 2003.
- [40] C. Runge, Über die numerische Auflösung von Differentialgleichungen, *Mathematische Annalen*, 46 (1895) 167-178.
- [41] W. Kutta, Beitrag zur näherungsweisen Integration totaler Differentialgleichungen, *Z. Math. Phys.*, 46 (1901) 435-453.
- [42] E. Hairer, C. Lubich, G. Wanner, *Geometric numerical integration: structure-preserving algorithms for ordinary differential equations*, Springer Science & Business Media, 2006.
- [43] F. Fraige, P. Langston, Integration schemes and damping algorithms in distinct element models, *Advanced Powder Technology*, 15 (2004) 227-245.
- [44] W.C. Swope, H.C. Andersen, P.H. Berens, K.R. Wilson, A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters, *The Journal of chemical physics*, 76 (1982) 637-649.
- [45] D. Frenkel, B. Smit, *From algorithms to applications*, in, Academic press San Diego, CA., 1996.
- [46] F.H. Stillinger, T.A. Weber, Computer simulation of local order in condensed phases of silicon, *Physical Review B*, 31 (1985) 5262.
- [47] P.M. Morse, Diatomic molecules according to the wave mechanics. II. Vibrational levels, *Physical review*, 34 (1929) 57.
- [48] I.G. Kaplan, *Intermolecular interactions: physical picture, computational methods and model potentials*, John Wiley & Sons, 2006.
- [49] J.E. Jones, On the determination of molecular fields.—II. From the equation of state of a gas, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 106 (1924) 463-477.
- [50] R.A. Buckingham, The classical equation of state of gaseous helium, neon and argon, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 168 (1938) 264-283.
- [51] M.J. Lépinay, Impact des chimies de nettoyage et des traitements plasma sur les matériaux diélectriques à basse permittivité, in, 2014.
- [52] P. Ewald, Evaluation of optical and electrostatic lattice potentials, *Ann. Phys.*, 64 (1921) 253-287.
- [53] E. Deguillard, Simulations de Dynamique Particulaire Dissipative pour le calcul de tension interfaciale dans des systèmes eau/tensioactif/huile, in, 2014.
- [54] S.W. de Leeuw, J.W. Perram, E.R. Smith, Simulation of electrostatic systems in periodic boundary conditions. I. Lattice sums and dielectric constants, *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*, 373 (1980) 27-56.
- [55] J.W. Gibbs, *Elementary principles in statistical mechanics*, Courier Corporation, 2014.
- [56] D. Pavel, R. Shanks, Molecular dynamics simulation of diffusion of O₂ and CO₂ in blends of amorphous poly (ethylene terephthalate) and related polyesters, *Polymer*, 46 (2005) 6135-6147.
- [57] M. Hayoun, La méthode de monte carlo metropolis, *École «Simulation Numérique en Matière Condensée»(Paris, 29-31 mai 2002)*, (2002).
- [58] P. Viot, *Simulation numérique en physique statistique*, (2006).
- [59] K. Maeda, W. Matsuoka, T. Fuse, K. Fukui, S. Hirota, Solid-liquid phase transition of binary Lennard-Jones mixtures on molecular dynamics simulations, *Journal of molecular liquids*, 102 (2003) 1-9.
- [60] S. Nosé, M. Klein, Constant pressure molecular dynamics for molecular systems, *Molecular Physics*, 50 (1983) 1055-1076.
- [61] S. Nosé, A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble, *Molecular Physics*, 52 (1984) 255-268.
- [62] S. Nosé, A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods, *The Journal of chemical physics*, 81 (1984) 511-519.
- [63] W.G. Hoover, A.J. Ladd, B. Moran, High-strain-rate plastic flow studied via nonequilibrium molecular dynamics, *Physical review letters*, 48 (1982) 1818.
- [64] W.G. Hoover, Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions, *Physical review A*, 31 (1985) 1695.

- [65] H.J. Berendsen, J.v. Postma, W.F. van Gunsteren, A. DiNola, J. Haak, Molecular dynamics with coupling to an external bath, *The Journal of chemical physics*, 81 (1984) 3684-3690.
- [66] M. Parrinello, A. Rahman, Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method, *Journal of Applied Physics*, 52 (1981) 7182-7190.
- [67] M. Parrinello, A. Rahman, Crystal structure and pair potentials: A molecular-dynamics study, *Physical review letters*, 45 (1980) 1196.
- [68] G. Bussi, M. Parrinello, Stochastic thermostats: comparison of local and global schemes, *Computer Physics Communications*, 179 (2008) 26-29.
- [69] H.C. Andersen, Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature, *The Journal of chemical physics*, 72 (1980) 2384-2393.
- [70] P. Debye, Näherungsformeln für die Zylinderfunktionen für große Werte des Arguments und unbeschränkt veränderliche Werte des Index, *Mathematische Annalen*, 67 (1909) 535-558.
- [71] M.R. Hestenes, E. Stiefel, *Methods of conjugate gradients for solving linear systems*, NBS Washington, DC, 1952.
- [72] J.L. Lagrange, *Traité de la résolution des équations numériques de tous les degrés: avec des notes sur plusieurs points de la théorie des équations algébriques*, Chez Courcier, 1806.
- [73] S. Kirkpatrick, C.D. Gelatt, M.P. Vecchi, Optimization by simulated annealing, *Science*, 220 (1983) 671-680.
- [74] C.C. lab, *Introduction to Geometry Optimization*, <https://m.tau.ac.il/~ephraim/GeomOpt.pdf>, (2014).
- [75] D. Systèmes, *Materials Studio*, <https://www.3dsbiovia.com/products/collaborative-science/biovia-materials-studio/>, (2017).
- [76] W. Hehre, W. Lathan, R. Ditchfield, M. Newton, J. Pople, *Gaussian 70 (Quantum Chemistry Program Exchange, in, Program*, 1970.
- [77] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A.V. Marenich, J. Bloino, B.G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H.P. Hratchian, J.V. Ortiz, A.F. Izmaylov, J.L. Sonnenberg, Williams, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V.G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J.A. Montgomery Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M.J. Bearpark, J.J. Heyd, E.N. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, T.A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A.P. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J.M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J.B. Foresman, D.J. Fox, *Gaussian 16 Rev. B.01*, in, Wallingford, CT, 2016.
- [78] M. Frisch, G. Trucks, H.B. Schlegel, G. Scuseria, M. Robb, J. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. Petersson, *Gaussian 09, revision a. 02*, gaussian, Inc., Wallingford, CT, 200 (2009) 28.
- [79] B. Delley, D.E. Ellis, A.J. Freeman, E. Baerends, D. Post, Binding energy and electronic structure of small copper particles, *Physical Review B*, 27 (1983) 2132.
- [80] B. Delley, An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules, *The Journal of chemical physics*, 92 (1990) 508-517.
- [81] J.M. Soler, E. Artacho, J.D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, D. Sánchez-Portal, The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14 (2002) 2745.
- [82] R. Robles, J. Izquierdo, A. Vega, L. Balbás, All-electron and pseudopotential study of the spin-polarization of the V (001) surface: LDA versus GGA, *Physical Review B*, 63 (2001) 172406.
- [83] J. Izquierdo, A. Vega, L. Balbás, D. Sánchez-Portal, J. Junquera, E. Artacho, J.M. Soler, P. Ordejón, Systematic ab initio study of the electronic and magnetic properties of different pure and mixed iron systems, *Physical Review B*, 61 (2000) 13639.
- [84] M.A. Aegerter, N. Leventis, M.M. Koebel, *Aerogels handbook*, Springer Science & Business Media, 2011.
- [85] C. Laulhé, *Outils mathématiques : fonction de distribution de paires*, in, 2012.
- [86] P.C. Cross, J. Decius, E.B. Wilson, *Molecular Vibrations: The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*. Cross, McGraw-Hill, 1955.
- [87] P. Hermet, *Introduction à la théorie de la fonctionnelle de la densité et application aux matériaux thermoélectriques*, <http://gdr-thermoelectricite.cnrs.fr/Contributions-Montpellier2017/Hermet-GIS2017.pdf>, (2019).
- [88] S.L. Mayo, B.D. Olafson, W.A. Goddard, DREIDING: a generic force field for molecular simulations, *Journal of Physical Chemistry*, 94 (1990) 8897-8909.
- [89] H. Sun, S.J. Mumby, J.R. Maple, A.T. Hagler, An ab initio CFF93 all-atom force field for polycarbonates, *Journal of the American Chemical Society*, 116 (1994) 2978-2987.
- [90] H. Sun, Ab initio calculations and force field development for computer simulation of polysilanes, *Macromolecules*, 28 (1995) 701-712.
- [91] P. Dauber-Osguthorpe, V.A. Roberts, D.J. Osguthorpe, J. Wolff, M. Genest, A.T. Hagler, Structure and energetics of ligand binding to proteins: Escherichia coli dihydrofolate reductase-trimethoprim, a drug-receptor system, *Proteins: Structure, Function, and Bioinformatics*, 4 (1988) 31-47.
- [92] H. Sun, P. Ren, J. Fried, The COMPASS force field: parameterization and validation for phosphazenes, *Computational and Theoretical Polymer Science*, 8 (1998) 229-246.

- [93] H. Sun, Z. Jin, C. Yang, R.L. Akkermans, S.H. Robertson, N.A. Spensley, S. Miller, S.M. Todd, COMPASS II: extended coverage for polymer and drug-like molecule databases, *Journal of molecular modeling*, 22 (2016) 47.
- [94] H. Sun, COMPASS: an ab initio force-field optimized for condensed-phase applications overview with details on alkane and benzene compounds, *The Journal of Physical Chemistry B*, 102 (1998) 7338-7364.
- [95] D. Rigby, H. Sun, B. Eichinger, Computer simulations of poly (ethylene oxide): force field, pvt diagram and cyclization behaviour, *Polymer International*, 44 (1997) 311-330.
- [96] M.P. Allen, D.J. Tildesley, *Computer simulation of liquids*, Oxford university press, 2017.
- [97] L.W. Hrubesh, R.W. Pekala, Thermal properties of organic and inorganic aerogels, *Journal of Materials Research*, 9 (1994) 731-738.
- [98] R.H. Boyd, An off-lattice constant-pressure simulation of liquid polymethylene, *Macromolecules*, 22 (1989) 2477-2481.
- [99] Wikipedia, Fer, <https://fr.wikipedia.org/wiki/Fer>, (2012).
- [100] S. Wang, Y. Xu, M. Yan, Z. Zhai, B. Ren, L. Zhang, Z. Liu, Comparative study of metal-doped carbon aerogel: Physical properties and electrochemical performance, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, (2017).
- [101] J. Montes, F. Cuevas, J. Cintas, P. Urban, Electrical conductivity of metal powders under pressure, *Applied Physics A*, 105 (2011) 935-947.
- [102] N. Job, R. Pirard, J. Marien, J.-P. Pirard, Synthesis of transition metal-doped carbon xerogels by solubilization of metal salts in resorcinol–formaldehyde aqueous solution, *Carbon*, 42 (2004) 3217-3227.
- [103] A.T. García-Sosa, M. Castro, Density functional study of FeO₂, FeO article empty _2^+, and FeO article empty _2, *International Journal of Quantum Chemistry*, 80 (2000) 307-319.
- [104] A.V. Arbuznikov, M. Hendrickx, L.G. Vanquickenborne, Quantum chemical study of the geometric and electronic structure of the FeC₂ molecule, *Chemical Physics Letters*, 310 (1999) 515-522.



Partie expérimentale

Sommaire

3.1	Méthodes expérimentales	128
3.1.1	Mesure de la conductivité thermique	128
3.1.2	Mesure de la conductivité électrique	130
3.1.3	Mesure du coefficient Seebeck	133
3.1.4	Étude de la structure par microscopie électronique à balayage (MEB)	135
3.1.5	Étude de la porosité par porométrie au mercure	137
3.1.6	Étude de la dispersion par méthode à Ultrasons (US)	139
3.1.7	Étude de la perte de masse par analyse thermogravimétrique (ATG)	141
3.1.8	Étude de la composition du matériau par analyse élémentaire CHNS/O (AE)	142
3.1.9	Mesure de la surface spécifique par physisorption.....	145
3.2	Résultats expérimentaux.....	150
3.2.1	Introduction	150
3.2.2	Variables de synthèse	151
3.2.3	Protocole de synthèse	154
3.2.4	Traitement thermique par pyrolyse.....	155
3.2.5	Influence de la pyrolyse sur les propriétés de structure du xérogel de RF.....	157
3.2.6	Étude des propriétés thermoélectriques du xérogel RF de carbone	161
3.2.7	Insertions de charges dans le xérogel RF.....	163
3.2.8	Dopage du xérogel RF avec des sels métalliques	168
3.2.9	Dopage du xérogel RF avec l'oxyde de graphène réduit.....	172
3.2.10	Dopage du xérogel RF avec différentes fibres conductrices	179
3.2.11	Conclusion.....	182
3.3	Références bibliographiques du chapitre 3	184

3.1 Méthodes expérimentales

3.1.1 Mesure de la conductivité thermique

La mesure précise de la conductivité thermique des matériaux nécessite un appareillage spécifique. Dans le cadre de cette étude, la conductivité thermique des matériaux utilisés (xérogel de RF pur, xérogel de carbone à base de RF, xérogel de carbone dopé) est toujours inférieure à $50 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Par conséquent, l'utilisation d'un appareillage adapté aux matériaux isolants thermiques est nécessaire. Il existe plusieurs dispositifs reposant sur diverses méthodes de mesure permettant de déterminer la conductivité thermique des matériaux [1]. On peut les classer selon trois critères :

- Le type de régime thermique,
- Le type de mesure,
- La géométrie de l'appareillage et des échantillons à tester.

Le régime peut être soit transitoire, soit stationnaire. Dans le cas d'une étude en régime transitoire, les méthodes les plus couramment utilisées sont la méthode du fil chaud et la méthode flash. Dans le cas où on se place en régime stationnaire, on utilisera la méthode dite à plaque chaude gardée ou fluxmétrique. Ensuite, la mesure peut être soit absolue, soit relative (via une méthode de comparaison). Les méthodes citées précédemment offrent généralement une mesure absolue. Enfin, selon la géométrie de l'échantillon à tester, l'appareillage choisi ne sera pas le même : dans ces travaux, les échantillons testés sont plans, à géométrie carrée, ainsi, la méthode fluxmétrique est ici la plus adaptée, de plus, elle suit la norme ISO 8301:1991 [2]. Dans le cadre de cette étude nous utilisons le fluxmètre HFM 436 de NETZSCH qui est un fluxmètre à gradient thermique transversal et qui permet une mesure de conductivité thermique de $2 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ jusqu'à $2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ avec une erreur de $\pm 0,3 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (Figure 53) :



Figure 53 : Photo du fluxmètre HFM 436 de NETZSCH

La méthode du fluxmètre a connu un progrès considérable ces vingt-cinq dernières années, il est aujourd'hui considéré comme un des outils de base pour les mesures des propriétés thermiques [3]. Cette méthode consiste à reproduire les conditions réelles de transfert de chaleur à travers un échantillon plan, via deux plaques parallèles et isothermes (densité de flux thermique

uniforme) situées de part et d'autre de l'échantillon. Cette méthode repose sur l'approximation d'une surface de mesure homogène de couleur noire (afin d'éliminer la contribution radiative) et requiert un échantillon d'une taille suffisante pour éviter les effets de bord. La densité de flux thermique traverse une interface de mesure située entre deux échantillons superposés situés entre une plaque chaude de température T_1 et une plaque froide de température T_2 . On a donc $T_1 > T_2$. On notera T' la température entre les deux échantillons. De plus, la résistance thermique d'un des deux échantillons est connue, on l'appellera R_f . Le schéma de principe du fluxmètre est décrit ci-dessous (Figure 54) [4] :

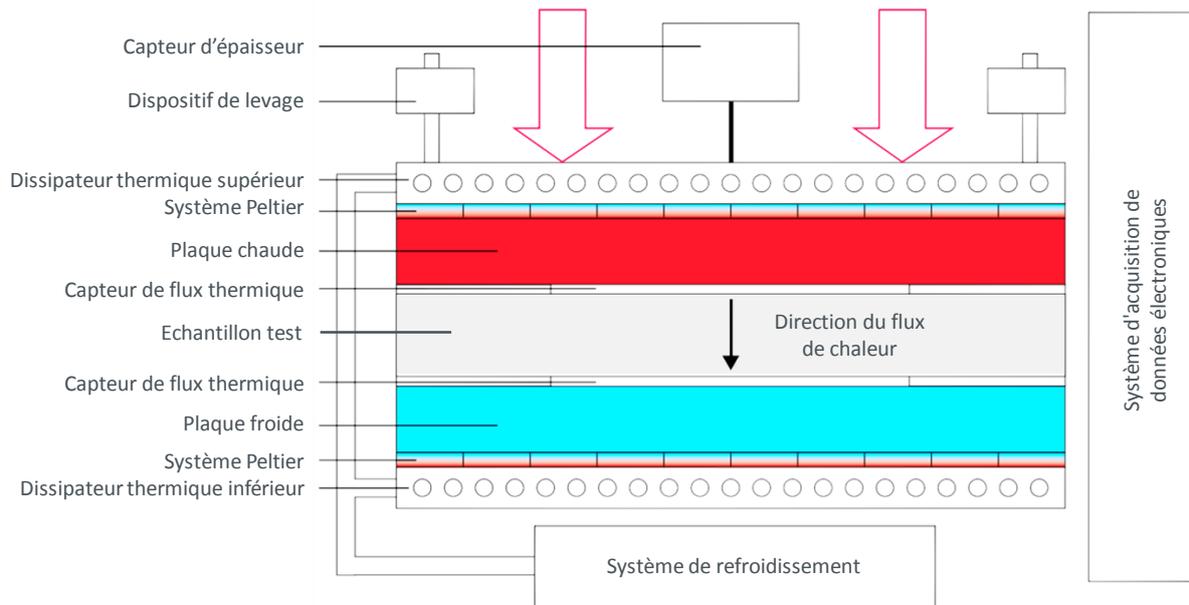


Figure 54 : Schéma de conception du fluxmètre HFM 436 de NETZSCH

Grâce à la conservation de la densité de flux thermique q entre les deux échantillons il est possible de déterminer la résistance thermique du deuxième échantillon, notée R_x grâce à l'équation :

$$q = \frac{T_1 - T'}{R_x} = \frac{T' - T_2}{R_f} \quad \text{Eq. (III.1)}$$

On peut alors en déduire facilement R_x , grâce à la relation :

$$R_x = R_f \frac{T_1 - T'}{T' - T_2} \quad \text{Eq. (III.2)}$$

La mesure de la température T' est effectuée à l'aide d'une thermopile possédant plusieurs jonctions distribuées de manière uniforme sur la partie centrale des plans isothermes. La force électromotrice fem (en volt) délivrée par le fluxmètre dépend de la différence de température entre T_2 et T' et dépend donc directement de la densité de flux thermique. On peut alors écrire :

$$q = \frac{T' - T_2}{R_f} = f \cdot fem \quad \text{Eq. (III.3)}$$

avec f la constante d'étalonnage du fluxmètre ($\text{W.V}^{-1}.\text{m}^{-2}$).

De manière générale, pour déterminer R_x il est inutile de connaître la valeur de R_f ni la valeur de $T' - T_2$. En effet, la connaissance de la constante d'étalonnage suffit, elle se mesure grâce à des échantillons de référence. Par conséquent, la relation permettant de calculer la valeur de R_x se met sous la forme suivante :

$$R_x = \frac{T_1 - T'}{f \cdot fem} \quad \text{Eq. (III.4)}$$

De plus, en général $R_f \ll R_x$, on peut alors faire l'approximation que $T' \approx T_2$. L'équation précédente devient alors :

$$R_x = \frac{T_1 - T_2}{f \cdot fem} \quad \text{Eq. (III.5)}$$

Finalement, la conductivité thermique de l'échantillon d'épaisseur d , à analyser est donnée par la relation suivante :

$$\lambda = \frac{f}{T_1 - T'} fem \cdot d \quad \text{Eq. (III.6)}$$

3.1.2 Mesure de la conductivité électrique

Parmi tous les paramètres requis pour la caractérisation thermoélectrique d'un matériau, la conductivité électrique est peut-être le paramètre le plus aisé à mesurer. Nous allons voir une première méthode qui permet d'y parvenir : la méthode par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). C'est une technique puissante qui est largement répandue dans différents secteurs de recherche tel que l'électrochimie, la micro-électronique, l'électronique *etc.* Le résultat d'impédance est obtenu sous forme de graphe de Nyquist qui permet de relier les résultats des mesures aux propriétés physique et chimique du matériau traduisant son caractère résistif ou capacitif selon que le matériau est isolant, semi-conducteur ou conducteur [5]. La mesure est faite à l'aide de l'appareil MTZ-35 de BioLogic, piloté par le logiciel de mesure d'impédance, MT-Lab (Figure 55) :



Figure 55 : Photo de l'appareil MTZ-35 de BioLogic

Le matériau réticulé est placé entre deux électrodes en cuivre et les données sont obtenues à température ambiante. Le principe de la spectroscopie d'impédance repose sur l'application d'une faible tension sinusoïdale venant perturber le système d'étude. Dans notre cas une tension

de 100 mV est appliquée sur une large gamme de fréquences, de 10^{-1} à 10^{11} Hz. Afin de s'assurer d'un bon contact électrique, des feuillets de graphène sont déposés de part et d'autre du matériau. On analyse ensuite l'amplitude et le déphasage du courant de réponse. Le rapport des amplitudes de tension et de courant définit le module de l'impédance Z_0 . Le déphasage entre la tension et le courant permet de déterminer les parties réelle et imaginaire de l'impédance complexe Z [6, 7]. La loi d'Ohm nous permet d'exprimer la capacité d'un matériau à résister au passage d'un courant électrique selon le rapport de la tension U sur le courant I , avec R la résistance électrique du matériau [8] :

$$R = \frac{U}{I} \quad \text{Eq. (III.7)}$$

Cette relation est valable dans le cas d'une résistance idéale, qui implique notamment que sa valeur reste indépendante de la fréquence. Or pour la mesure de l'impédance, le comportement électrique d'un élément de circuit est un peu plus complexe : l'impédance se mesure en appliquant un potentiel AC sinusoïdal. Ainsi, la réponse à ce potentiel est sous la forme d'un courant AC analysé comme la somme de fonctions sinusoïdales. L'impédance se représente généralement dans un diagramme de Nyquist. Son abscisse correspond à la partie réelle de l'impédance, on la note $Re(Z)$, et l'ordonnée correspond à sa partie imaginaire, on la note $Im(Z)$. Un diagramme de Nyquist est représenté ci-dessous à titre d'exemple (Figure 56) [9] :

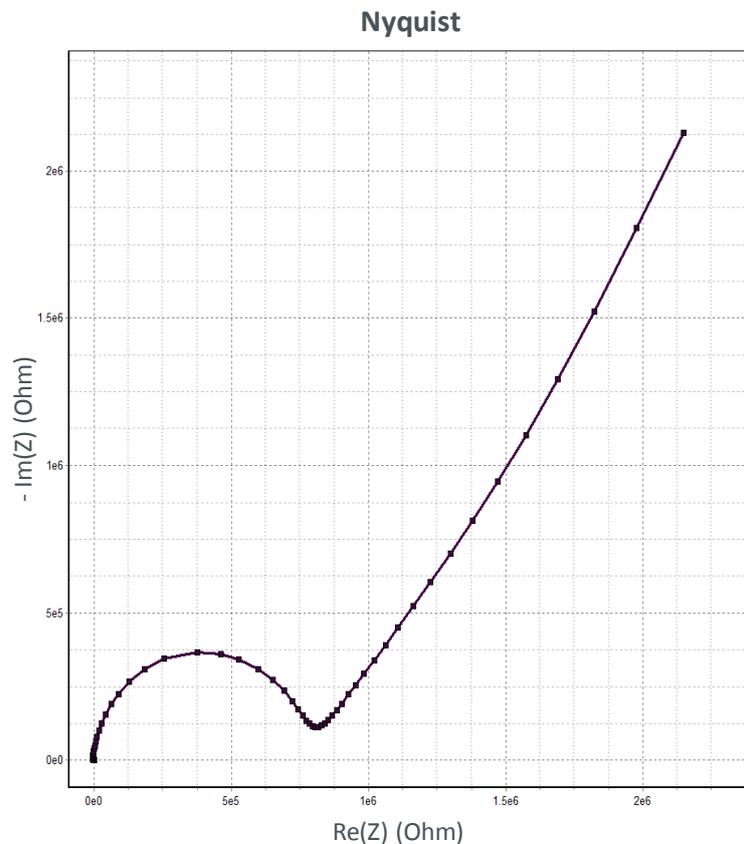


Figure 56 : Exemple d'un diagramme de Nyquist issu du logiciel MT-Lab pour un circuit RC parallèle

Le signal d'excitation en fonction du temps $E(t)$, s'exprime comme :

$$E(t) = E_0 \sin(\omega t) \quad \text{Eq. (III.8)}$$

avec E_0 l'amplitude du signal et ω la vitesse angulaire exprimée en radian par seconde. Elle est reliée à la fréquence f exprimée en Hertz par :

$$\omega = 2\pi f \quad \text{Eq. (III.9)}$$

Le signal de réponse $I(t)$ d'amplitude I_0 possède un décalage φ . On écrit alors :

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t + \varphi) \quad \text{Eq. (III.10)}$$

L'impédance peut alors s'exprimer en fonction de son module Z_0 et du déphasage φ , de la manière suivante :

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \varphi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \varphi)} \quad \text{Eq. (III.11)}$$

De plus, grâce à la relation d'Euler [10] :

$$e^{j\varphi} = \cos(\varphi) + j \sin(\varphi) \quad \text{Eq. (III.12)}$$

Il est possible d'écrire l'impédance sous forme complexe. Son expression devient alors :

$$Z(\omega) = \frac{E(\omega)}{I(\omega)} = \frac{E_0 e^{j\omega t}}{I_0 e^{j(\omega t + \varphi)}} = Z_0 e^{-j\varphi} = Z_0 [\cos(\varphi) - j \sin(\varphi)] \quad \text{Eq. (III.13)}$$

On note alors :

$$Z(\omega) = \text{Re}(Z) + j \text{Im}(Z) \quad \text{Eq. (III.14)}$$

avec :

$$\text{Re}(Z) = Z_0 \cos(\varphi) \quad \text{Eq. (III.15)}$$

et :

$$\text{Im}(Z) = -Z_0 \sin(\varphi) \quad \text{Eq. (III.16)}$$

On en déduit le module de Z_0 et la phase φ :

$$Z_0 = \sqrt{\text{Re}(Z)^2 + \text{Im}(Z)^2} \quad \text{Eq. (III.17)}$$

et :

$$\varphi = \arg(Z) = \arctan\left(\frac{\text{Im}(Z)}{\text{Re}(Z)}\right) \quad \text{Eq. (III.18)}$$

La méthode de la SIE utilise généralement un modèle équivalent de circuit électrique. La plupart des éléments du circuit dans le modèle sont des composants électriques classiques tels qu'une résistance, un condensateur, une inductance *etc.* Dans notre étude, nous utilisons le modèle d'un circuit RC en parallèle. Ainsi, l'impédance équivalente pour un tel circuit composé d'une résistance R et d'un condensateur C s'exprime comme suit :

$$Z(\omega) = \frac{R}{1 + jRC\omega} \quad \text{Eq. (III.19)}$$

La représentation de l'impédance équivalente dans le diagramme de Nyquist correspond à un demi-cercle de rayon $\frac{R}{2}$. Aux basses fréquences, $Z(\omega)$ tend vers R , tandis que pour les hautes fréquences, sa valeur tend vers zéro. L'amplitude maximale du demi-cercle correspond à une pulsation de telle sorte que $\omega = \frac{1}{RC}$. Finalement, la conductivité électrique σ d'un matériau d'épaisseur l et de surface S , est déterminée à partir de la résistance R du matériau ainsi qu'à partir de son facteur de forme f d'après la relation suivante :

$$\sigma = \frac{f}{R} = \frac{l}{RS} \quad \text{Eq. (III.20)}$$

Pour que le diagramme obtenu soit bien un spectre d'impédance, il est d'abord nécessaire de s'assurer que le système étudié soit linéaire, c'est-à-dire, en respect de la loi d'Ohm. Ceci permet de vérifier que les contacts au niveau des électrodes sont corrects. De plus, il est également important que ce système soit dans un état stationnaire. Ces deux conditions doivent impérativement être vérifiées avant toute mesure.

3.1.3 Mesure du coefficient Seebeck

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe 1.4.2 du chapitre I, le coefficient Seebeck se calcule par mesure d'une différence de potentiel engendré par une différence de température. Dans le cadre de cette étude, nous utilisons pour la mesure du coefficient Seebeck, l'appareil ZEM-3 de Ulvac Riko (Figure 57).



Figure 57 : Photo de l'appareil ZEM-3 de Ulvac Riko

La mesure est effectuée en plaçant l'échantillon découpé sous forme prismatique ou cylindrique et placé verticalement entre les blocs supérieur et inférieur du système de chauffe. Pendant que l'échantillon est chauffé et maintenu à une température cible dans le four, il subit une montée en température via le système de chauffe inférieur faisant ainsi apparaître une différence de température. Le coefficient Seebeck est calculé en mesurant de manière simultanée, les valeurs des températures supérieure T_1 et inférieure T_2 et en mesurant la force électromotrice entre les deux thermocouples en contact avec la face latérale de l'échantillon. On notera que cet appareil permet également la mesure de la résistance électrique, en appliquant un courant continu I traversant l'échantillon. Cela permet ainsi de déterminer la différence de potentiel ΔV en soustrayant la force électromotrice entre les deux thermocouples correspondant à l'effet Seebeck. Nous pourrions alors comparer les valeurs de conductivité électrique issues du MTZ-35 avec celles provenant du ZEM-3 (Figure 58) [11]. La relation permettant de calculer la conductivité électrique du matériau d'épaisseur l et de surface S est donnée par :

$$\sigma = \left(\frac{I}{\Delta V}\right) \left(\frac{l}{S}\right) \quad \text{Eq. (III.21)}$$

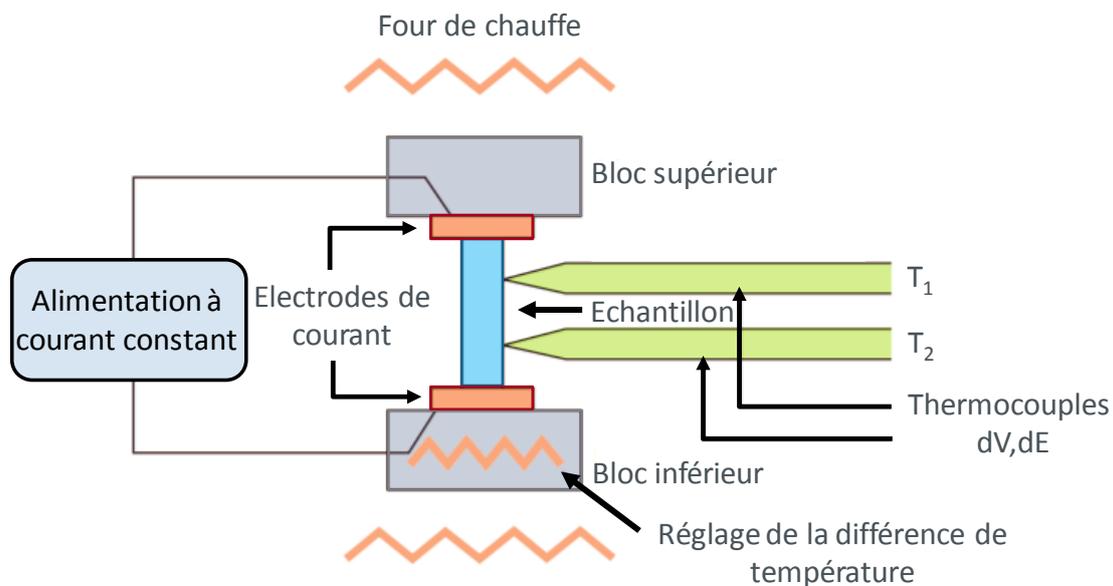


Figure 58 : Schéma de principe du ZEM-3 de Ulvac

Le ZEM-3 permet d'effectuer des mesures pour des températures allant de la température ambiante jusqu'à 800°C sous une atmosphère d'hélium. Ainsi, un système de refroidissement à l'eau ainsi qu'une pompe sont nécessaires afin d'éviter un emballement thermique de l'échantillon et permettre le refroidissement plus rapide du four. Enfin, l'échantillon doit posséder des surfaces les plus planes possibles afin d'assurer un bon contact ohmique avec les électrodes. Ses dimensions doivent être comprises entre 2 mm et 4 mm d'épaisseur (ou diamètre) et 5 mm à 22 mm de hauteur. Il est important de noter que le coefficient Seebeck est un paramètre qui varie avec la température, généralement de façon non linéaire. Ainsi, il est important de se placer dans des conditions de température bien connues afin d'estimer correctement le rendement thermoélectrique du matériau. De plus, le principe de la mesure du coefficient Seebeck suppose que les vitesses de chauffe et de refroidissement sont uniformes des deux côtés de l'échantillon. Connaissant la température de chaque thermistance, les dimensions caractéristiques de

l'échantillon et l'écartement entre les thermocouples, le coefficient Seebeck est calculé comme le rapport de la différence de potentiel sur la différence de température entre les deux thermocouples de l'appareil et s'exprime en $\mu\text{V}.\text{K}^{-1}$ selon :

$$\alpha = \frac{\Delta V}{T_2 - T_1} \quad \text{Eq. (III.22)}$$

3.1.4 Étude de la structure par microscopie électronique à balayage (MEB)

Comme nous l'avons vu, les propriétés thermoélectriques du matériau dépendent essentiellement de sa structure. Dans notre étude, le xérogel de RF est un matériau de faible densité et de grande porosité lui donnant ainsi ses propriétés d'isolant thermique. Il paraît donc nécessaire d'étudier l'évolution de sa structure en fonction du traitement thermique ou du procédé de dopage utilisé afin de comprendre au mieux les mécanismes impactant les propriétés thermoélectriques de ce matériau. Ainsi, dans un premier temps, l'appareil à microscopie électronique à balayage Gemini 300 de ZEISS (Figure 59) a permis d'étudier la structure et la topographie de nos matériaux à l'échelle nanométrique avec une grande résolution. Cet appareil a ensuite été couplé au détecteur de rayons X (EDX pour « Energy Dispersive X-ray en anglais ») XFlash Detector 5030 de Bruker afin de réaliser une analyse élémentaire en vue de déterminer la composition chimique du système (Figure 60).



Figure 59 : Photo de l'appareil à microscopie électronique à balayage Gemini 300 de ZEISS



Figure 60 : Photo du détecteur de rayons X XFlash Detector 5030 de Bruker

Un MEB est constitué d'une colonne sous vide, d'un canon à électrons avec un accélérateur, un ensemble de lentilles électroniques, un condenseur final, un diaphragme de petit diamètre, un détecteur d'électrons et un dispositif de platines couplé à un système de visualisation d'image. La surface de l'échantillon est balayée par un faisceau focalisé d'électrons monocinétiques accélérés à une tension de plusieurs kV (dans notre cas 10 kV). Ces électrons vont interagir avec la matière, conduisant aux principales émissions suivantes (Figure 61) [12] :

- Une émission électronique rétrodiffusée correspondant à une diffusion d'électrons incidents primaire sans perte d'énergie.
- Une émission électronique secondaire de faible énergie (environ 10 eV) correspondant à des électrons ayant perdu une grande partie de leur énergie de départ, à la suite de chocs successifs.
- Une émission d'électrons Auger correspondant à un mécanisme de désexcitation après un phénomène d'ionisation.
- Une émission de photons ayant une énergie importante (rayons X) caractéristiques de chaque espèce atomique présente dans le système issue de l'ionisation par les électrons incidents.

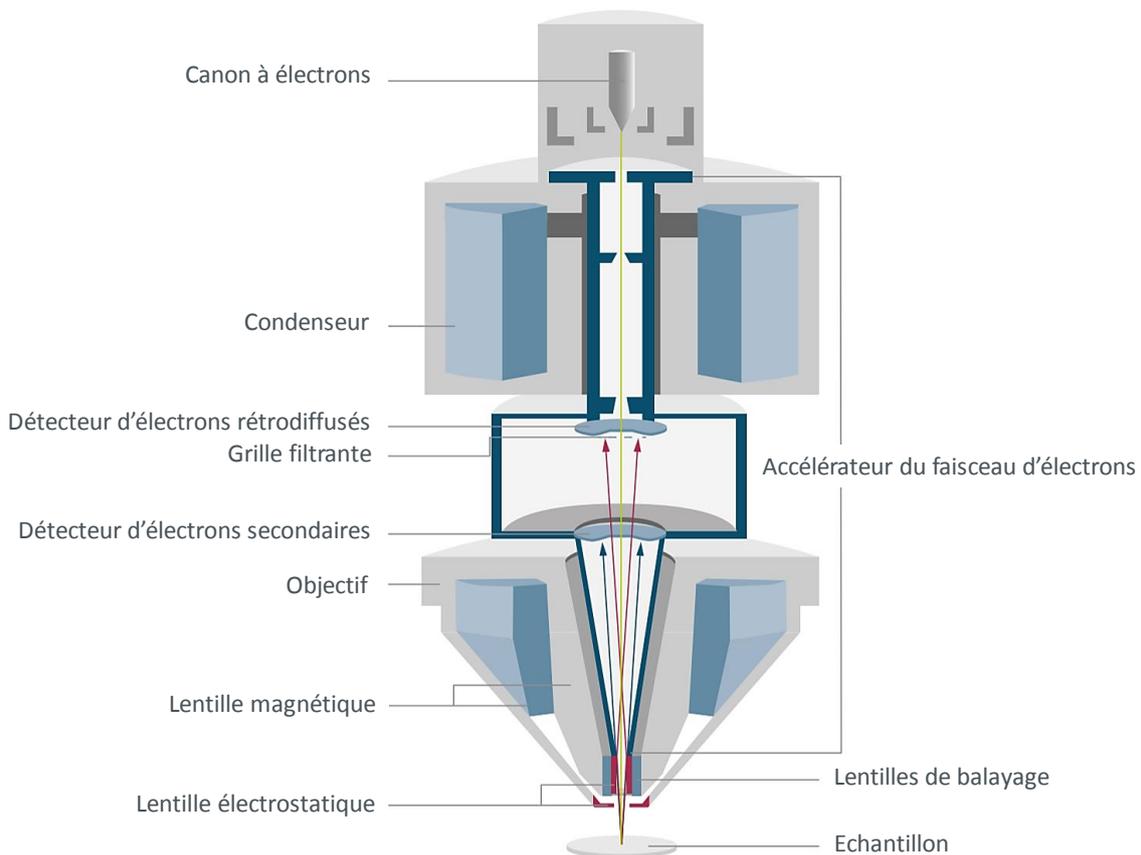


Figure 61 : Schéma descriptif des éléments constituant la colonne optique du Gemini 300 de ZEISS

Les électrons secondaires et/ou rétrodiffusés sont recueillis, en synchronisant la détection au balayage du faisceau incident. On obtient ainsi une image de la surface du matériau étudié. Le contraste dépend du type d'électrons sélectionnés, de la tension d'accélération choisie, de la nature des atomes présents *etc.* Le MEB permet de distinguer deux types de contraste :

- Le contraste chimique, qui dépend du numéro atomique de l'atome. En effet, plus l'atome est lourd et donc plus son numéro atomique est élevé, plus le nombre d'électrons

rétrodiffusés augmente. Par conséquent, la zone correspondante sera très claire. A l'inverse, des atomes légers se manifesteront par une zone très sombre.

- Le contraste topographique, qui dépend de la quantité d'électrons secondaires ou rétrodiffusés détectés. On peut ainsi visualiser des zones de relief comme des pointes ou des contours de particules qui apparaîtront plus claires ou bien des trous qui apparaîtront plus sombres.

Par ailleurs, l'analyse EDX permet de détecter les photons émis, issus des interactions entre les atomes du système et les électrons incidents. L'énergie de ces photons est propre à l'élément chimique dont ils sont issus. Par conséquent, il est possible d'effectuer une analyse élémentaire renseignant sur la composition chimique du système. On notera également que le signal correspondant à un élément donné est proportionnel à sa concentration, l'EDX est donc une analyse quantitative et permet d'établir une cartographie élémentaire de la zone d'étude. Les principales émissions électroniques avec leur signal de sortie, engendrées par le faisceau d'électrons sont illustrées dans la figure suivante (Figure 62) [13] :

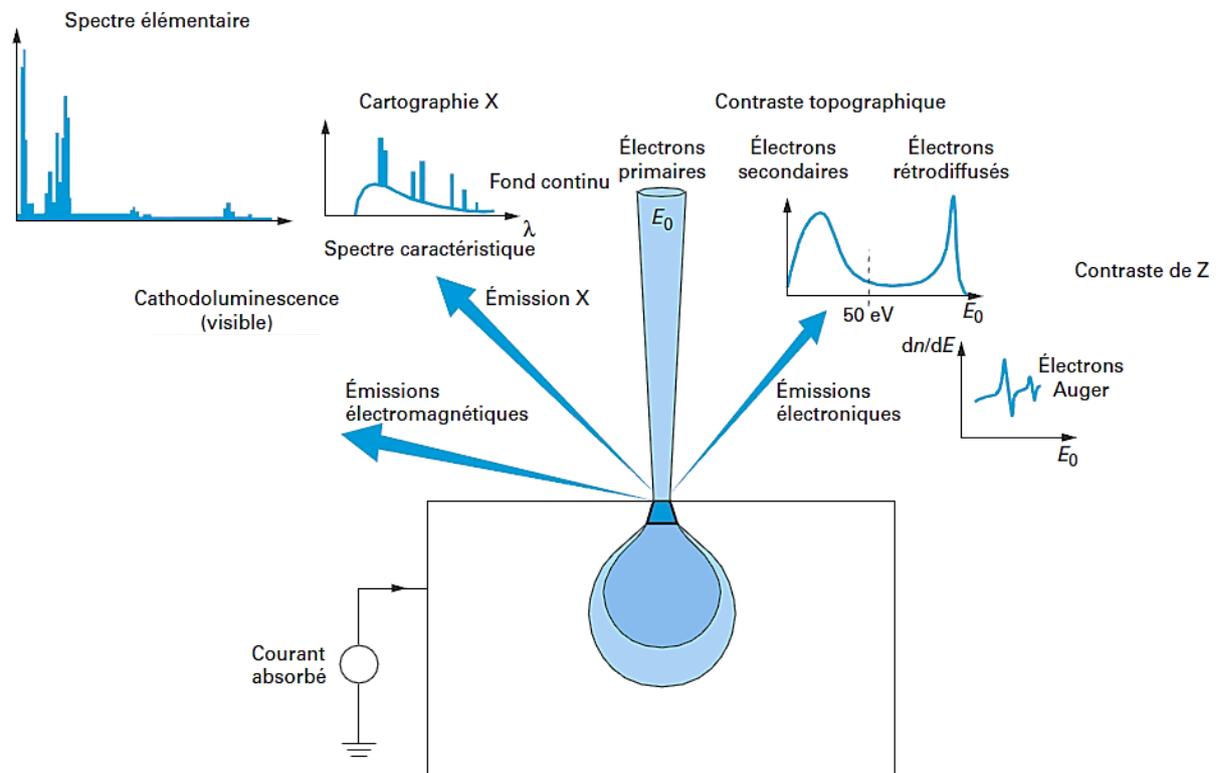


Figure 62 : Principales émissions électroniques dues aux interactions d'un faisceau d'électrons avec un échantillon

3.1.5 Étude de la porosité par pométrie au mercure

La technique d'analyse par pométrie au mercure est basée sur l'intrusion de mercure dans une structure poreuse sous une pression contrôlée et permet de caractériser la porosité d'un matériau. En effet, cette technique à la fois rapide et précise, donne des informations sur la distribution de la taille des pores, de leur volume total, de leur surface, de leur diamètre ainsi que de la densité apparente et de la densité réelle de l'échantillon étudié. L'étude de la porosité d'un matériau est particulièrement importante puisqu'elle affecte directement ses propriétés physicochimiques. Le porosimètre à mercure AutoPore IV que nous utilisons permet de déterminer une distribution de la taille des pores allant de 3 nm jusqu'à 1 mm (Figure 63).



Figure 63 : Photo du porosimètre à mercure AutoPore IV de Micromeritics

Contrairement à l'eau, le mercure est un fluide non mouillant qui ne pénètre pas de manière naturelle dans la porosité d'un matériau. Ainsi, au moyen de la pression, le mercure va occuper des pores de plus en plus petits permettant ainsi d'obtenir les propriétés évoquées précédemment. Cette analyse s'effectue sur des échantillons de petites dimensions (de l'ordre du cm), préalablement séchés, introduits dans une cellule nommée pénétrromètre (Figure 64) [14].

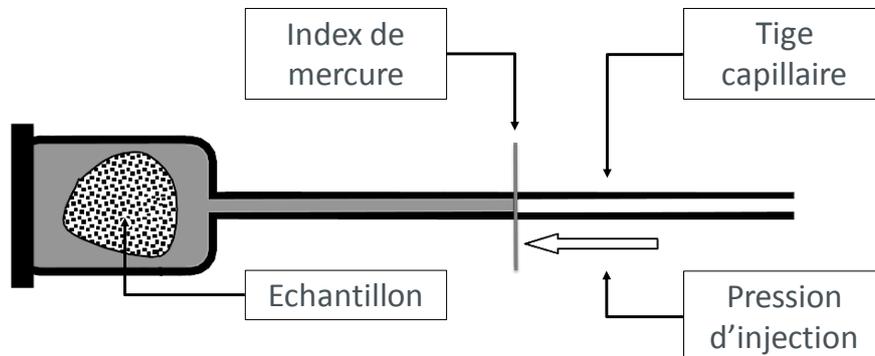


Figure 64 : Schéma d'un pénétrromètre du porosimètre Autopore IV de Micromeritics

La cellule est ensuite soumise à un vide poussé, d'où l'intérêt d'avoir un échantillon sec avant la mesure. Le mercure est introduit dans le pénétrromètre, puis la pression est progressivement augmentée. Le volume de mercure injecté et pénétrant dans les pores est mesuré à chaque montée de pression via la position du ménisque dans la tige capillaire du pénétrromètre. On utilise dans un premier temps de l'air pour des pressions comprises entre la pression de remplissage et la pression atmosphérique, puis dans un second temps, on utilise de l'huile pour des pressions supérieures. A basse pression, la contamination du mercure reste proche de la surface du matériau. Lorsque celle-ci devient suffisamment importante, la contamination peut s'étendre jusqu'au cœur du matériau, remplissant les pores de proche en proche, on parlera alors de percolation.

On obtient ainsi un graphique représentant le volume de mercure qui pénètre dans l'échantillon en fonction de la pression de mercure, à la température donnée. Il est également possible de tracer le volume de mercure par unité de masse en ml.g^{-1} , permettant d'obtenir la valeur de la densité et la valeur de la porosité du matériau en faisant le rapport du volume total des pores remplis sur le volume total extérieur de l'échantillon. On notera qu'il s'agit d'une méthode destructrice puisque l'injection du mercure dans un matériau est un phénomène irréversible.

Nous venons d'établir qu'il est possible grâce à cette méthode, d'obtenir des informations sur la structure poreuse d'un matériau. Toutefois, il est important de noter qu'une hypothèse sur la forme des pores est nécessaire pour y parvenir : en effet, dans la plupart des modèles de calcul liés à la porométrie au mercure, on suppose la présence de pores de forme cylindrique de diamètre D . De plus, le ménisque de mercure prend une forme sphérique convexe dont la courbure, donnée par la loi de Laplace, est proportionnelle à la pression P [15]. Par ailleurs, ce ménisque épouse la paroi des pores selon un angle obtus θ , appelé angle de mouillage. Il est alors possible de déterminer le diamètre des pores grâce à la relation suivante :

$$D = - \frac{4\gamma \cos \theta}{P} \quad \text{Eq. (III.23)}$$

avec γ la tension superficielle du mercure dans le vide (0.485 N.m^{-1})

3.1.6 Étude de la dispersion par méthode à Ultrasons (US)

Dans le cadre de cette étude, le procédé d'ultrasonication est utilisé afin de permettre une meilleure dispersion des charges conductrices électriques dans la matrice de RF avant le processus de gélification. Cet appareil permet d'établir un cisaillement élevé qui décompose des agglomérats de milliers de particules en agrégats de centaines de particules, puis en particules uniques dispersées de manière homogène. Cela permet également d'améliorer le procédé de polymérisation. Le dispositif utilisé ici est l'appareil à ultrasons UP200St de Hielscher (Figure 65).

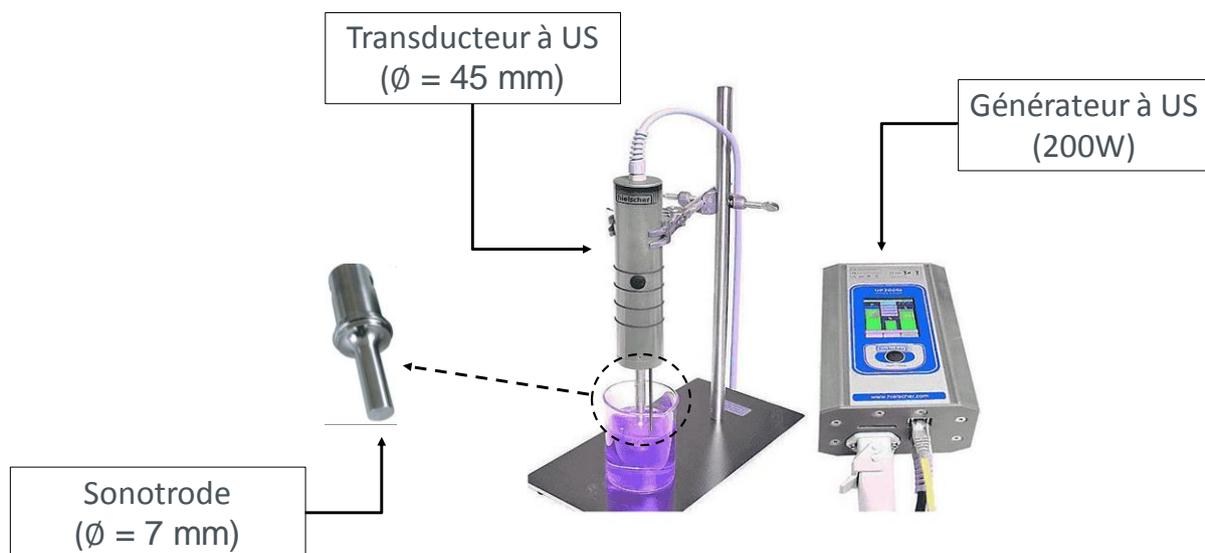


Figure 65 : Photo de l'appareil à ultrasons UP200St de Hielscher

Durant l'ultrasonication d'un liquide à une intensité élevée, le transducteur transforme le signal électrique issu du générateur en ondes sonores qui se propagent dans le milieu liquide, via la sonotrode, en entraînant une alternance de cycles de haute pression (compression) et de basse pression (raréfaction), dépendant de la fréquence d'oscillation. A basse pression, les ondes ultrasonores de haute intensité créent de petites bulles dans le liquide. Quand ces bulles atteignent un volume auquel elles ne peuvent plus absorber de l'énergie, elles éclatent violemment à une pression élevée. On parlera de phénomène de cavitation. Cet effet entraîne un chauffage local intense (≈ 5000 K), des pressions élevées (≈ 1000 atm), d'énormes vitesses de chauffage et de refroidissement ($> 10^9$ K.s⁻¹) ainsi que des projections très rapides de liquide (≈ 400 km.h⁻¹) [16]. Pour des oscillations de grandes amplitudes, les différences de pression sont plus élevées, ce qui augmente la probabilité de création de bulles plutôt que la création d'ondes se propageant à travers le liquide. Ainsi, plus la fréquence d'oscillation est élevée plus la fraction de l'énergie transformée en cavitation est importante.

Le procédé d'ultrasonication est généralement utilisé pour disperser des nanomatériaux solides tels que des oxydes métalliques, des nanoargiles et des nanotubes de carbone. Dans notre cas, ce processus a permis de disperser des agglomérats d'oxydes de fer et d'oxydes de graphène en plusieurs particules de tailles nanométriques. Ainsi, à cette échelle, la surface spécifique des oxydes est bien plus importante, ils vont ainsi pouvoir interagir de manière plus importante avec la matrice de RF. Par conséquent, une bonne dispersion réduit la quantité de nanoparticules nécessaire pour atteindre les mêmes propriétés finales. Par ailleurs, la plupart des nanomatériaux étant coûteux, la technique d'ultrasonication présente un réel intérêt pour la formulation de produits contenant des nanoparticules. Lorsque la technique à ultrasons est utilisée, les particules résultant du phénomène de cavitation entrent en collision à des vitesses très élevées. Cela rompt les interactions de van der Waals entre les particules agglomérées. La figure ci-dessous illustre la taille de différents assemblages de particules primaires que l'on obtient via un procédé d'ultrasonication (Figure 66).

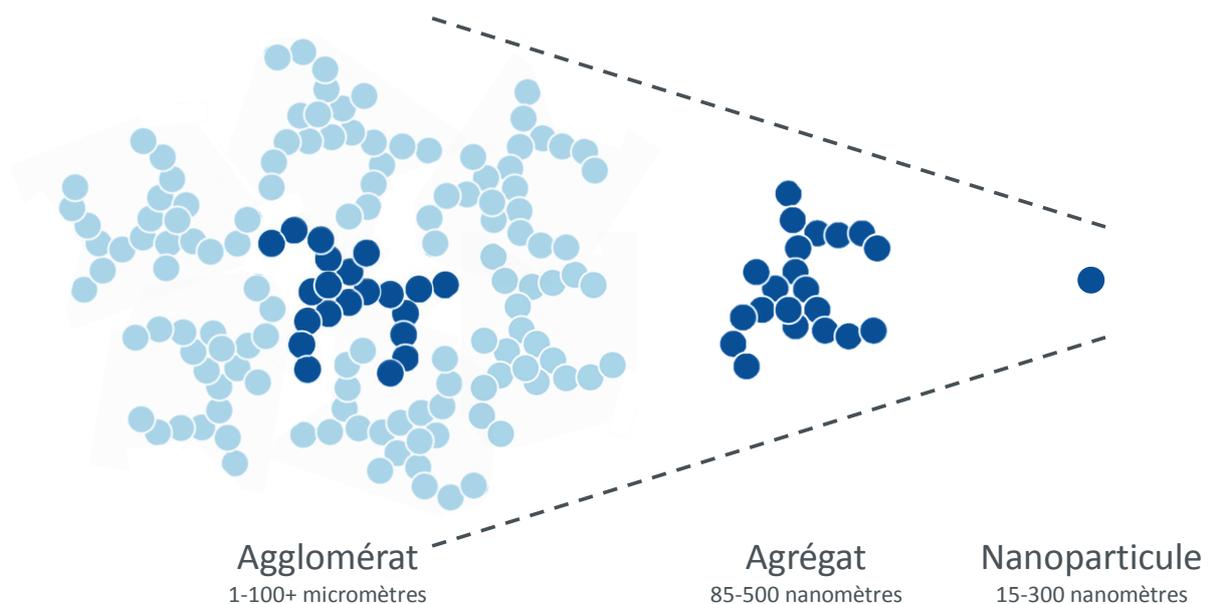


Figure 66 : Représentation de la taille de différentes formes d'assemblages de particules primaires

3.1.7 Étude de la perte de masse par analyse thermogravimétrique (ATG)

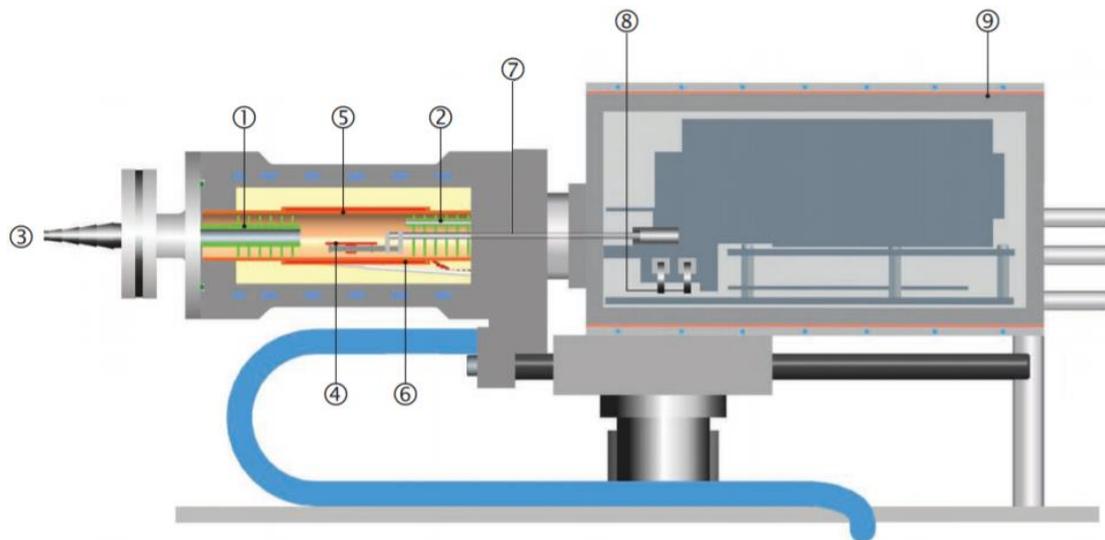
La thermogravimétrie est une technique d'analyse qui permet d'étudier l'évolution de la masse d'un échantillon en fonction de la température. Ainsi cette technique nous a permis d'évaluer les pertes de masses de nos matériaux RF, associées à divers procédés de pyrolyse. Pour se faire, nous avons utilisé l'appareil TGA/DSC 3+ de Mettler Toledo (Figure 67) :



Figure 67 : Photo de l'appareil d'analyse thermogravimétrique TGA/DSC 3+ de Mettler Toledo

L'ATG s'applique à tout type d'échantillon susceptible de subir une variation de masse au cours du temps sous l'effet de la température dans une atmosphère donnée. L'évaporation, la sublimation, l'oxydation font partie des transformations qui seront détectées par la thermogravimétrie. En revanche, les transformations qui n'engendrent pas de variation de masse comme une fusion ou une cristallisation par exemple, ne pourront pas être détectées par l'ATG. On s'orientera alors vers des méthodes d'analyse complémentaires telles que l'analyse thermique différentielle (ATD) ou encore la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) qui reposent sur la mesure des différences d'échanges de chaleur entre un échantillon à analyser et une référence [17].

Le principe même de cette méthode rend son organe de mesure, à savoir une balance, très spécifique. En effet, une balance conventionnelle ne peut pas être utilisée pour une analyse ATG. L'appareil doit garantir une mesure stable dans le temps et utilise pour cela un mécanisme à fléau : la force nécessaire pour l'asservissement de la position est une image de la perte de masse. Cette force est déterminée par le courant électrique qui circule dans la bobine du moteur électromagnétique de l'appareil. Ainsi, l'appareil nous renseigne sur le transfert de matière entre l'échantillon et son environnement (atmosphère). Pour une perte de masse, il y aura une émission de gaz, en revanche pour un gain de masse, il y aura une fixation de gaz. Les résultats sont ensuite retranscrits dans un thermogramme qui représente la perte de masse subie par l'échantillon au cours du temps. La figure suivante représente le schéma descriptif des différents éléments constituant l'appareil que nous utilisons dans le cadre de ces travaux (Figure 67) [18] :



- | | |
|--------------------------------|--------------------------------------|
| 1- Réflecteurs | 6- Capteurs de température du four |
| 2- Capillaire pour gaz réactif | 7- Fléau la balance |
| 3- Sortie de gaz | 8- Poids d'ajustage annulaires |
| 4- Capteur de température | 9- Boîtier thermostaté de la balance |
| 5- Résistance chauffante | |

Figure 68 : Schéma descriptif des éléments constituant l'appareil ATG TGA/DSC 3+ de Mettler Toledo

3.1.8 Étude de la composition du matériau par analyse élémentaire CHNS/O (AE)

Cette technique d'analyse inventée par Lavoisier, permet de déterminer les différents éléments chimiques constituant un matériau [19]. Cette analyse peut être qualitative, c'est-à-dire servir à déterminer quels éléments sont présents. Mais elle peut également être quantitative, c'est-à-dire servir à déterminer la quantité de chacun des éléments composant le matériau. L'appareil utilisé pour ces travaux est le FlashSmart™ Elemental Analyzer 1112 de ThermoFisher présenté ci-dessous (Figure 69) :



Figure 69 : Photo de l'appareil d'analyse élémentaire FlashSmart™ Elemental Analyzer 1112 de ThermoFisher

Cette technique repose sur le principe de la combustion : l'échantillon est brûlé sous excès d'oxygène et les produits de combustion tels que le dioxyde de carbone (CO_2), l'eau (H_2O) et le monoxyde d'azote (NO) sont collectés. Afin de déterminer la composition de l'échantillon étudié, l'analyseur élémentaire va calculer les masses de chacun des produits de combustion et ainsi déterminer le rapport des éléments dans l'échantillon, de manière quantitative [20]. L'analyseur élémentaire utilise une méthode de combustion flash (très exothermique et très rapide). Les échantillons sont d'abord pesés dans des réservoirs en étain, puis introduits dans le réacteur de combustion. À la suite du procédé de combustion, les gaz émis sont portés par un flux d'hélium jusqu'à traverser une colonne chromatographique permettant de les séparer avant d'atteindre le détecteur de conductivité thermique (DCT).

Pour déterminer la quantité de soufre, le gaz contenant du soufre est porté par le flux d'hélium, puis est ensuite dirigé vers un piège à eau après lequel il traverse une courte colonne chromatographique. Il est finalement mesuré par un détecteur à flamme photométrique (DFP).

Pour déterminer la quantité d'oxygène, le système utilise un procédé de pyrolyse. L'échantillon est pesé dans un réservoir en argent et introduit dans la chambre de pyrolyse contenant un revêtement de carbone et de nickel. L'oxygène présent dans l'échantillon se combine avec le carbone pour former du CO qui est ensuite séparé dans la colonne chromatographique puis finalement détecté par le détecteur DCT.

Pour déterminer la quantité d'azote, l'échantillon est pesé dans un réservoir en étain puis introduit dans le réacteur de combustion avec de l'oxygène. À la suite de la combustion, les gaz émis et transportés par un flux d'hélium sont dirigés dans un second réacteur contenant du cuivre avant d'être conduits par le CO_2 dans un piège à eau. Ces gaz sont finalement séparés dans la colonne chromatographique avant d'être détectés par le DCT.

La figure suivante illustre schématiquement les différentes configurations permettant de déterminer la quantité des différents constituants (C,H,N,S et O) de notre échantillon avec l'appareil Elemental Analyzer 1112 de ThermoFisher (Figure 70) [21] :

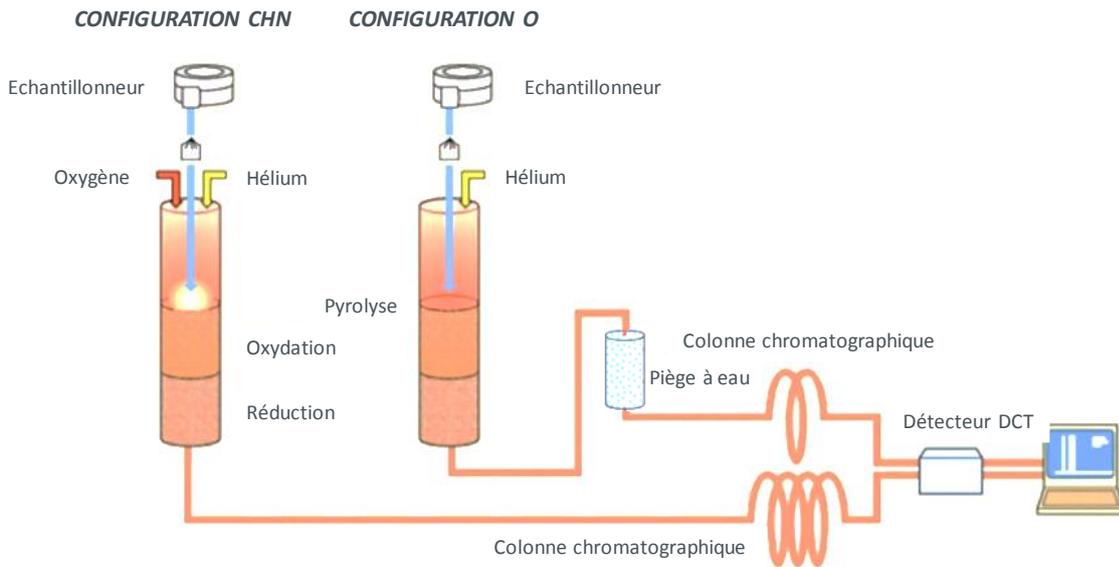
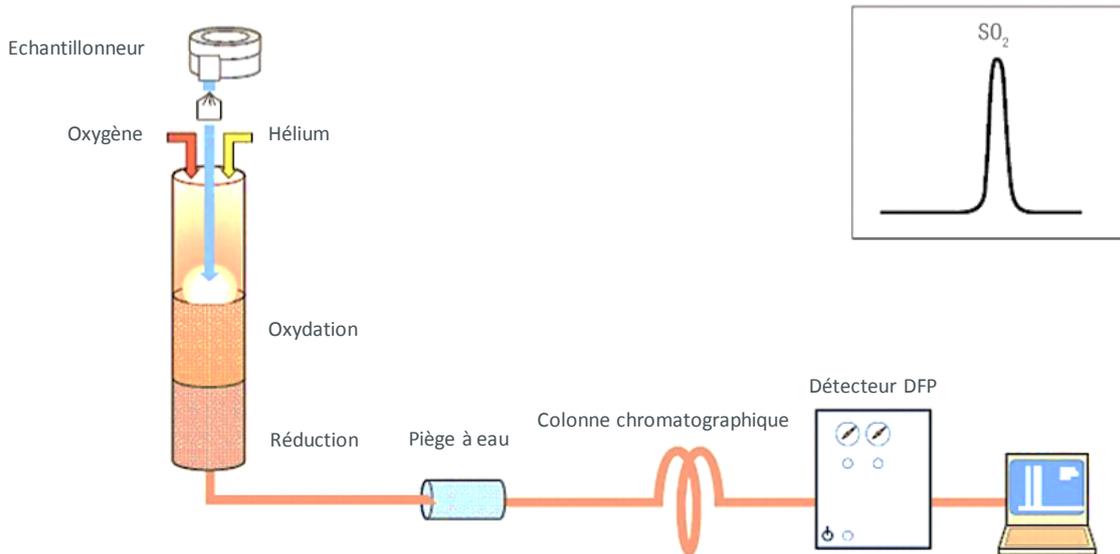
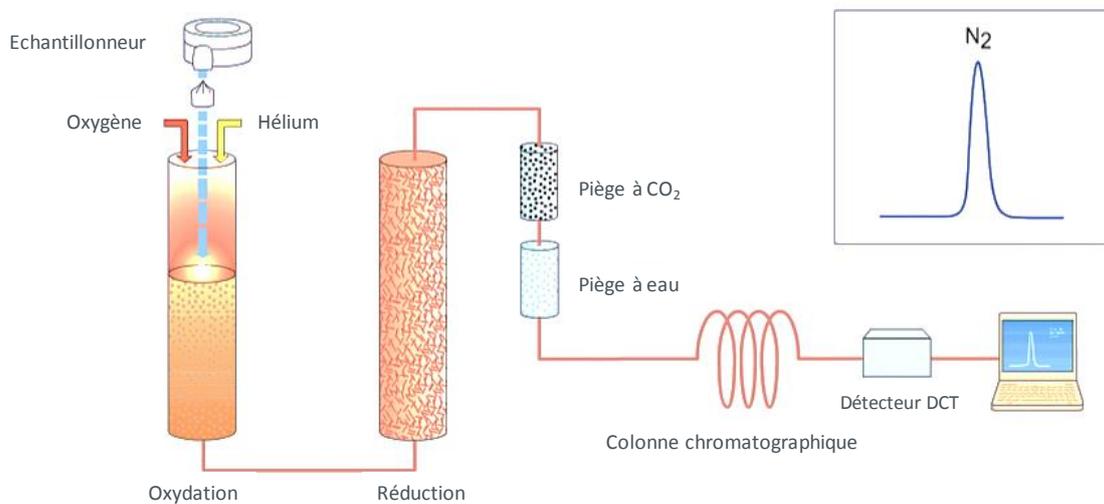
1- CONFIGURATIONS CHN/O**2- CONFIGURATION S****3- CONFIGURATION N**

Figure 70 : Schéma des différentes configurations utilisées pour l'AE avec l'appareil Elemental Analyzer 1112 de ThermoFisher

3.1.9 Mesure de la surface spécifique par physisorption

Afin d'étudier l'influence des paramètres de synthèse ainsi que l'influence de la pyrolyse sur notre matériau, nous avons étudié l'évolution de sa surface spécifique par une analyse d'adsorption d'azote. La surface spécifique d'un matériau désigne le rapport de la superficie de sa surface réelle et de sa quantité de matière, en général sa masse. On l'exprime donc généralement comme une aire massique, en unités de surface par unité de masse ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Cette analyse a été effectuée sur l'appareil d'analyse d'adsorption TriStar 3000 de Micromeritics, sous flux d'azote à 77 K (Figure 71) [22]. Cet appareil utilise le principe de physisorption afin d'obtenir des informations sur la surface spécifique ainsi que la porosité d'un matériau.



Figure 71 : Photo de l'appareil d'analyse d'adsorption TriStar 3000 de Micromeritics

La surface spécifique est déterminée en calculant la quantité de gaz adsorbé, correspondant à une couche monomoléculaire à la surface du matériau. La technique englobe des évaluations de la surface externe et de la surface des pores afin de déterminer la surface spécifique totale. Il faut tout d'abord souligner que selon la nature des interactions qui retiennent l'adsorbant sur la surface de l'adsorbant, l'adsorption peut être classée en deux familles distinctes [23] :

- L'adsorption physique, on parlera alors de physisorption. Ce procédé met en jeu des liaisons faibles de type forces de van der Waals entre les espèces chimiques adsorbées et l'adsorbant. Il se produit cependant bien avant que le gaz n'atteigne une pression égale à sa pression de vapeur saturante, à des températures assez basses et voisines du point d'ébullition de la phase adsorbée. Il s'agit d'un procédé qui est en général réversible et dont l'équilibre est obtenu lorsque les vitesses d'adsorption et de désorption sont égales.

- L'adsorption chimique, on parlera alors de chimisorption. Ce processus met en jeu des énergies de liaison importantes, du type liaisons covalentes, ioniques ou métalliques entre les espèces chimiques adsorbées et l'adsorbant. Ce procédé généralement irréversible s'accompagne d'une grande modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées et engendre la formation d'une couche monomoléculaire. L'adsorption chimique étant un processus modifiant les propriétés d'un matériau, elle ne peut pas être utilisée pour caractériser sa texture ou sa porosité. Ainsi, dans notre cas, nous parlerons d'adsorption physique, correspondant à

l'adsorption de l'azote sur notre matériau poreux et mettant en jeu des interactions faibles de type forces de van der Waals. Pour une température donnée, l'équation caractéristique décrivant le phénomène d'adsorption peut s'écrire comme la quantité d'adsorbant capturée par la surface de l'adsorbant en fonction de la pression d'adsorbant P tel que :

$$\frac{n_{ads}}{m_s} = f(P) \quad \text{Eq. (III.24)}$$

n_{ads} étant le nombre de moles adsorbées et m_s la masse d'adsorbant. Dans le cas où le fluide n'est pas en état supercritique, on utilise souvent la pression relative $\frac{P}{P_0}$ avec P_0 la pression de vapeur saturante à la température T .

Les mesures expérimentales des quantités adsorbées V_{ads} en fonction de la pression P à température constante T , peuvent être représentées sous la forme de courbes isothermes d'adsorption $V_{ads} = f(P)_T$. Pour un couple adsorbant-adsorbant donné, la quantité adsorbée dépend de la température et de la pression. La forme des isothermes dépend quant à elle de la surface du solide étudié et fournit des informations sur le processus d'adsorption. On distingue six différents types d'isothermes, correspondant chacun à un type différent d'interaction et de porosité, selon l'IUPAC [23-26] (Figure 72) :

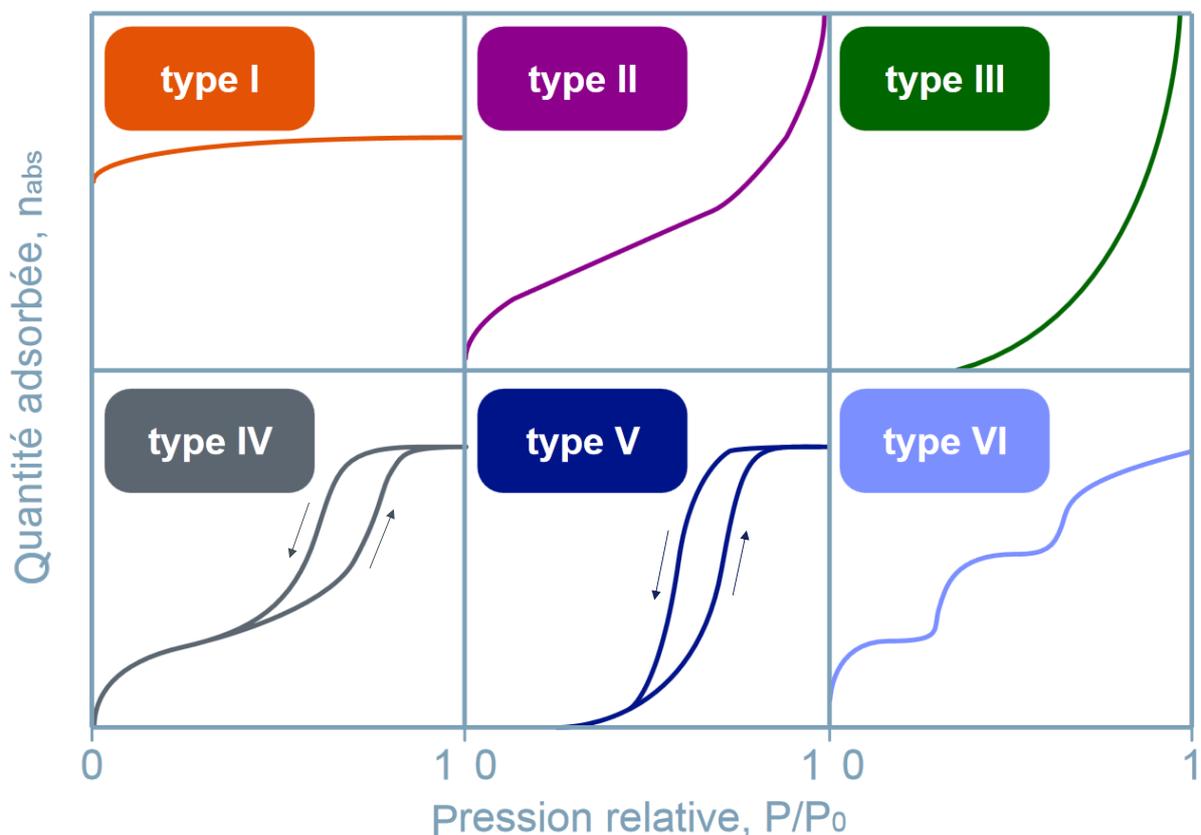


Figure 72 : Représentation des six différents types d'isothermes d'adsorption généralement rencontrés

- Les isothermes de type I sont généralement obtenues dans le cas des adsorbants microporeux avec une saturation progressive des sites d'adsorption sensiblement équivalents
- Les isothermes de type II et III sont caractéristiques d'un milieu non poreux ou macroporeux et représente une adsorption multimoléculaire traduisant un épaissement progressif de la couche adsorbée.
- Les isothermes de type IV sont identiques aux isothermes de type II et III pour les basses pressions. En revanche, pour des pressions plus élevées, il y a apparition d'un palier de saturation traduisant un milieu mésoporeux dans lequel se produit une condensation capillaire. Pour ces isothermes, les sites d'adsorption de la seconde couche (à pression plus élevée) ne commencent à se remplir que lorsque la première couche est presque saturée. Ce phénomène n'étant pas réversible, un phénomène d'hystérésis est généralement observé entre les courbes d'adsorption et de désorption.
- Les isothermes de type V, sont similaires à ceux du type IV, mais traduisent l'existence de nombreuses interactions intermoléculaires. Pour ces isothermes, les interactions entre le milieu poreux et le gaz adsorbé sont faibles. Ce type d'isotherme est rarement rencontré.
- Les isothermes de type VI sont caractéristiques d'un milieu poreux dans lequel les couches adsorbées se forment les unes après les autres.

Des travaux ont montré que l'isotherme caractéristique des matériaux de type xérogel RF de carbone pour différentes conditions de synthèse sont tous de type IV. Ainsi, ils présentent tous une hystérésis d'adsorption, caractéristique d'un milieu mésoporeux [27]. Les résultats de cette étude, dont un des paramètres de synthèse est le rapport résorcinol/catalyseur, sont illustrés sur la figure suivante [28] (Figure 73) :

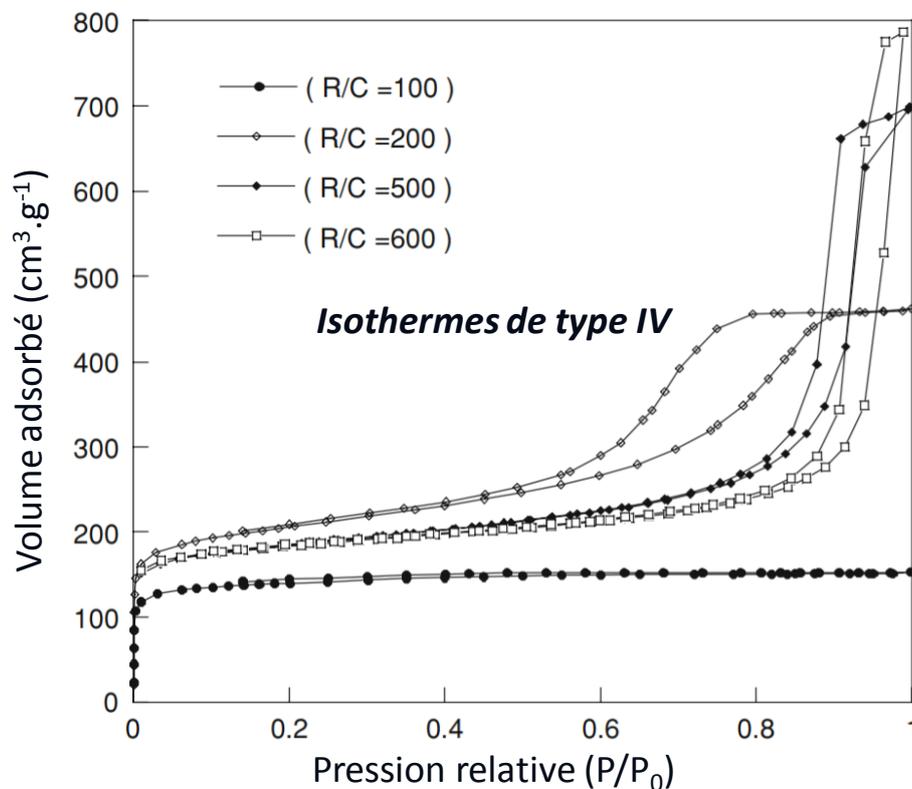


Figure 73 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77 K pour des xérogels RF de carbone avec différents ratios Résorcinol/Catalyseur (R/C)

Dans le cadre des aérogels RF et xérogels RF de carbone, l'appareil de Micromeritics fonctionne en suivant ce principe : les molécules de gaz heurtent les surfaces solides du matériau à plusieurs reprises. Ainsi, l'adsorption se produit à toutes les interfaces solide-gaz et dépendent de la température et de la pression. Lorsque le xérogel est exposé à l'azote, le nombre de molécules adsorbées à la surface augmente peu à peu. L'équilibre dynamique est atteint lorsque le taux d'adsorption est égal au taux de molécules quittant la surface du matériau. La pression à laquelle se produit cet équilibre est mesurée et la loi des gaz parfaits est appliquée afin de déterminer la quantité de gaz adsorbé. Ainsi, connaissant la surface moyenne occupée par chaque molécule de gaz, la surface spécifique du xérogel de carbone peut être calculée. Dans notre cas, nous utilisons la méthode BET (théorie de Brunauer, Emmett et Teller) [29, 30] qui fournit une évaluation précise de la surface spécifique des matériaux par adsorption d'azote mesurée en fonction de la pression relative.

Initialement, dès 1914, le modèle utilisé s'appuyait sur la théorie de Langmuir qui liait la quantité adsorbée à la concentration d'adsorbant dans la phase gazeuse. Ce modèle reposait sur l'hypothèse que l'adsorption se faisait sous la forme d'une monocouche de molécules adsorbées sur la surface de l'adsorbant [31]. Ainsi, dans notre étude, où il y a physisorption de molécules ayant une faible interaction avec l'adsorbant, nous avons vu que les sites d'adsorption se remplissent suivant un système multicouche. Par conséquent, ce modèle ne peut pas convenir pour notre système. Ce n'est qu'en 1938 que la théorie BET apparaît comme une extension de la théorie de Langmuir, en prenant en considération l'adsorption multicouche [32].

Suivant la méthode BET, au fur et à mesure que la pression augmente, de plus en plus de molécules de gaz sont adsorbées jusqu'à l'apparition d'une monocouche de faible épaisseur, puis jusqu'à l'apparition d'un début de multicouche correspondant au remplissage des pores les plus petits et enfin jusqu'à l'apparition d'une couverture complète de plusieurs couches correspondant au remplissage de tous les pores. La figure suivante illustre le phénomène d'adsorption multicouche en suivant le modèle théorique BET (Figure 74) [33] :

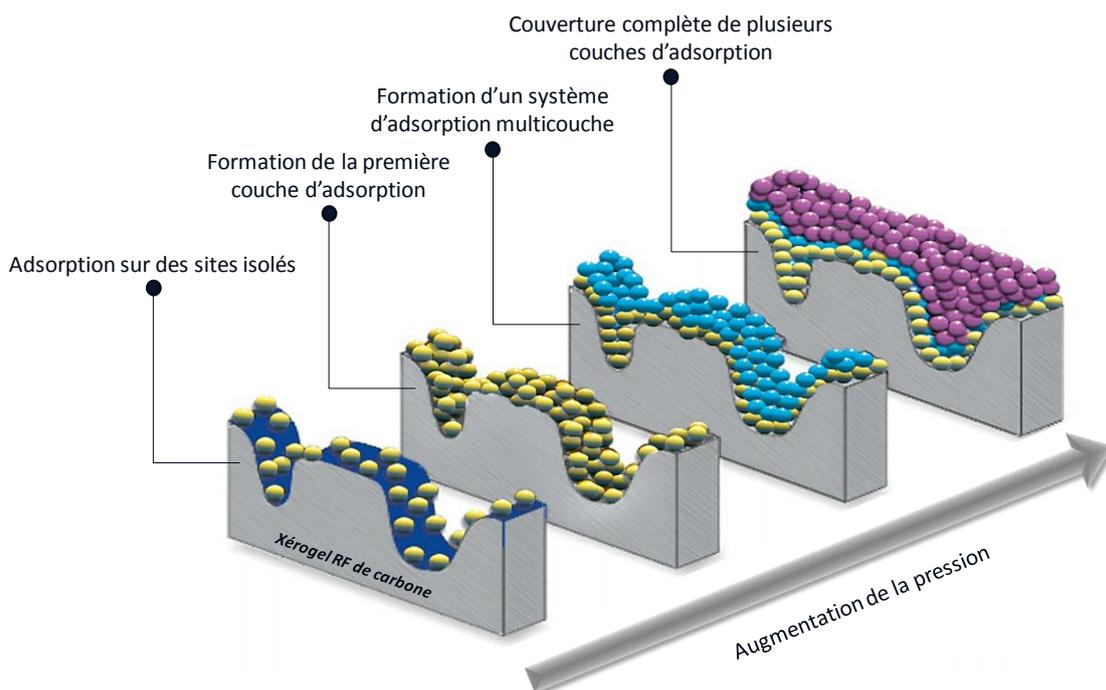


Figure 74 : Illustration du phénomène d'adsorption multicouche selon le modèle théorique BET permettant de calculer la surface spécifique du xérogel RF de carbone

A basse pression, l'adsorption nécessite une forte affinité de l'adsorbat avec la surface, ce qui est souvent observé lors de l'adsorption dans les pores de taille nanométrique. A moyenne pression, l'adsorption peut se faire même si l'énergie d'interaction est plus modérée, on observe donc en général l'adsorption par condensation capillaire dans les pores de 5 à 50 nm. A haute pression on approche de la pression de vapeur saturante, donc on commence à observer de la condensation entre les grains du matériau. Ainsi, l'analyse quantitative de l'isotherme permet la détermination de la surface spécifique du matériau via le modèle théorique de la BET. Ce modèle est applicable aux matériaux non poreux, mésoporeux et macroporeux. On utilise généralement des points d'adsorption compris dans une plage de pression relative telle que $0.05 < \frac{P}{P_0} < 0.35$. Toutefois, pour les matériaux microporeux, une plage de pression relative $\frac{P}{P_0} < 0.1$ est recommandée.

Nous allons maintenant décrire le formalisme mathématique de ce modèle qui repose sur les hypothèses suivantes :

- Il est applicable pour une adsorption de nature physique et donc régie par les interactions de van der Waals.
- Le nombre de couches adsorbées tend vers l'infini lorsque la pression d'équilibre tend vers la pression de vapeur saturante.
- La première couche est adsorbée selon le modèle théorique de Langmuir, ce qui implique que tous les sites d'adsorption sont identiques.
- Les molécules adsorbées sur une première couche constituent de nouveaux sites d'adsorption pour les molécules de la couche suivante.
- L'énergie des couches supérieures est supposée égale à l'énergie de liquéfaction du gaz.

Finalement, en suivant ces hypothèses, il est possible d'écrire la relation BET, telle que :

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{V \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{C-1}{CV_m} \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad \text{Eq. (III.25)}$$

avec :

V la quantité d'adsorbat fixé à la pression P , exprimée en cm^3 TPN par gramme ($22414 \text{ cm}^3 \text{ TPN} = 1 \text{ mole}$),

P_0 la pression de vapeur saturante du gaz,

V_m le volume correspondant à une monocouche de molécules adsorbées,

C la constante liée à l'énergie d'adsorption sur la première couche E_1 et à l'énergie de liquéfaction ou condensation de l'adsorbat E_L , de sorte que :

$$C = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \quad \text{Eq. (III.26)}$$

Grâce à cette équation, dont le premier terme est une fonction linéaire de $\frac{P}{P_0}$, il est possible de déterminer le volume adsorbé via la transformée BET. En général, cette linéarité n'est vraie que dans un cas restreint de pressions relatives situées entre $0.05 < \frac{P}{P_0} < 0.35$.

Afin de déterminer la surface spécifique, il faut tout d'abord connaître la quantité d'adsorbat nécessaire, V_m , pour former une monocouche à la surface d'un échantillon. Puis, il faut également connaître l'aire occupée par une seule molécule σ_m . Pour se faire, il faut tracer le terme $\frac{\frac{P}{P_0}}{V\left(1-\frac{P}{P_0}\right)}$ en fonction de la pression relative, $\frac{P}{P_0}$ dans une domaine de pression pour le quel $0.05 < \frac{P}{P_0} < 0.35$. On obtiendra alors une droite de pente $\frac{C-1}{CV_m}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{CV_m}$, permettant par conséquent de déduire V_m .

Ensuite, en supposant que les molécules adsorbées ont le même empilement que les molécules de la phase condensée, Young et Crowell ont montré que l'on peut déterminer σ_m selon [34] :

$$\sigma_m = 3.464 \left(\frac{M}{4\sqrt{2\rho N_A}} \right)^{2/3} \quad \text{Eq. (III.27)}$$

avec :

- M la masse moléculaire,
- N_A le nombre d'Avogadro,
- ρ la densité de la phase condensée.

On notera que Brunauer Emmett et Teller ont calculé la section d'encombrement de l'azote et ont obtenu $\sigma_m = 0.162 \text{ nm}^2$ à partir de la densité du liquide. Cette valeur est alors généralement utilisée dans le calcul de la surface spécifique. Finalement, du fait de la connaissance de σ_m , à savoir l'aire occupée par une molécule adsorbée à la surface du solide, il est maintenant possible de calculer la surface spécifique S_{BET} en $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ via l'équation suivante :

$$S_{BET} = \left(\frac{6.022 * 10^{23}}{22414} \right) V_m \sigma_m \quad \text{Eq. (III.28)}$$

3.2 Résultats expérimentaux

3.2.1 Introduction

Comme énoncé dans le paragraphe 1.2.1 du chapitre 1, les gels de RF sont généralement obtenus par un séchage supercritique faisant suite à la polycondensation du résorcinol avec le formaldéhyde dans un solvant, en présence d'un catalyseur. Les inconvénients d'un tel procédé de séchage ont déjà été évoqués, c'est pourquoi, dans le cadre de cette étude, nous utilisons un procédé de séchage par évaporation. Nous allons par conséquent dans un premier temps présenter les variables de synthèse permettant d'obtenir notre xérogel de RF via un séchage par évaporation. Par la suite, nous étudierons le procédé de pyrolyse associé à ce matériau. Enfin, nous montrerons l'influence de l'ajout de charges électriques dopantes dans la matrice de RF, sur les variables de synthèse ainsi que sur les propriétés finales du matériau, en vue d'une

fonctionnalisation thermoélectrique. Généralement, lorsque le gel est séché par simple évaporation, l'apparition d'une interface liquide-vapeur conduit à d'importantes tensions de surface, causant le retrait et parfois la rupture du matériau. Le xérogel obtenu est non poreux dans les conditions de synthèse habituellement rencontrées dans la littérature et c'est d'ailleurs pour cette raison que des méthodes de séchage plus complexes supprimant ces contraintes capillaires ont été développées. Ce travail montre qu'il est possible, par simple séchage par évaporation à l'air ambiant, de synthétiser des xérogels de RF conservant une porosité élevée, lorsque les conditions de synthèse sont appropriées et maîtrisées.

3.2.2 Variables de synthèse

Durant ces travaux, les xérogels organiques de RF sont synthétisés par polycondensation du résorcinol avec le formaldéhyde, dans de l'eau en catalyse acide. À la suite du processus de gélification, les matériaux sont séchés puis pyrolysés en vue d'obtenir des xérogels de carbone. Conformément à la synthèse générale d'un aérogel de RF évoquée au paragraphe 1.1.4 du chapitre I, les principales variables de synthèse pour notre xérogel de RF sont le rapport molaire R/F, le pH initial de la solution de gélification ainsi que les quantités de catalyseur HCl et d'eau utilisées. En revanche, contrairement à ce qui est d'usage, le polymère Poly-(chlorure de diallyldiméthylammonium) (pDADMAC), est ajouté avant la gélification afin d'améliorer les affinités entre le réseau polymérique et l'eau (Figure 75) [35]. Ce polymère cationique joue le rôle d'agent structurant et de tensioactif par stabilisation électrostatique et a ainsi pour but d'accroître la porosité et pouvant également diminuer la taille des pores [36-38].

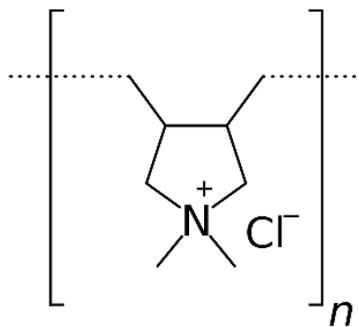


Figure 75 : Poly-(chlorure de diallyldiméthylammonium) ou pDADMAC

Nous allons maintenant apporter quelques informations complémentaires quant aux variables générales de synthèse d'un aérogel de RF abordées au paragraphe 1.2.4 du chapitre I. Dans notre cas, le rapport molaire R/F qui détermine le taux de réticulation du polymère, est fixé à 0.5. En effet, dans la littérature, ce rapport est considéré comme étant stœchiométrique [36, 39-56]. Ensuite, la quantité d'eau va jouer sur la surface spécifique ainsi que la densité du matériau. En effet, un taux de dilution important entraînera un matériau peu dense avec une faible surface spécifique [57]. La figure ci-après illustre la représentation schématique d'un xérogel de RF avec deux taux de dilution différents (Figure 76) [58] :

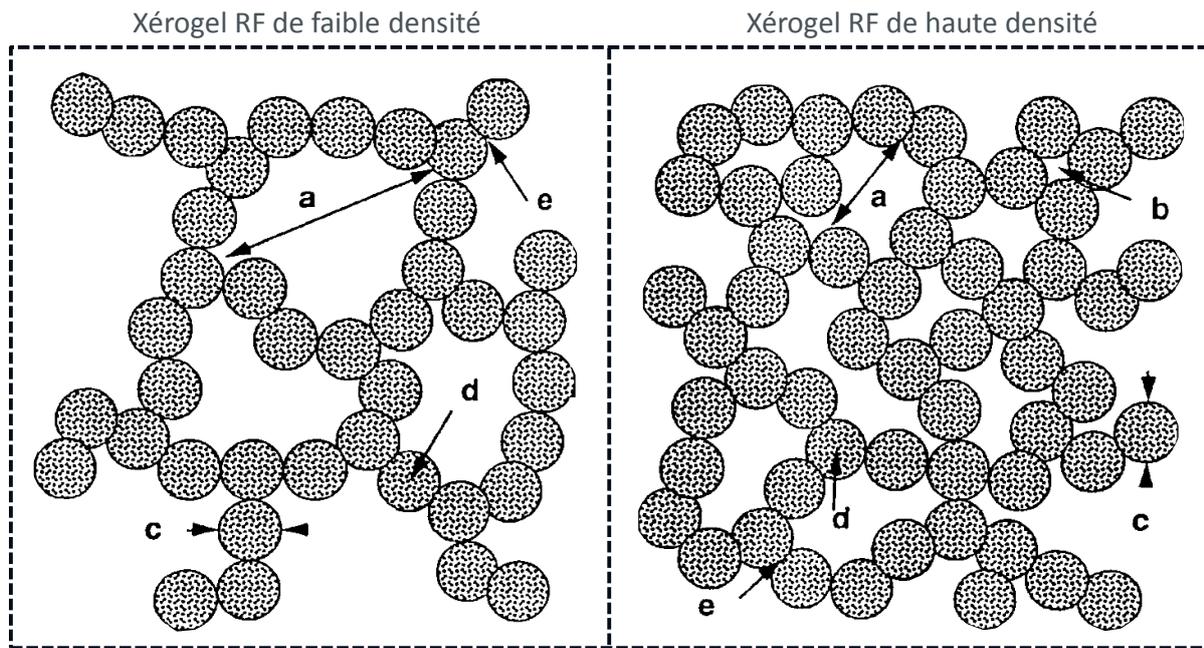


Figure 76 : Représentation schématique de la microstructure d'un xérogel de RF - (a) mésopores, (b) micropores entre deux particules, (c) particule élémentaire, (d) micropores au sein des particules et (e) micropores à la zone de contact

Puis la quantité de catalyseur va déterminer la cinétique de réaction. Plus le catalyseur est en excès plus la réaction est rapide et plus le matériau est nanostructuré du fait de particules de tailles plus petites, mais il sera également plus dense. En effet, le catalyseur permet d'augmenter le nombre de sites réactifs, ce qui augmente à son tour le nombre de ponts entre monomères conduisant ainsi à une densité de réticulation plus importante. De plus, le rapport molaire résorcinol/catalyseur (R/C) a également une influence sur les propriétés mécaniques des aérogels de RF [40, 59]. Pour des ratios de R/C élevés, il est apparu que la taille des pores augmentait et que la contribution au volume poreux du matériau est majoritaire dû aux pores de grandes tailles [60]. Par ailleurs, la taille des particules augmente avec l'augmentation du rapport R/C : ceci vient du fait que la réaction de polycondensation ne commence que sur quelques sites et se poursuit tant que tout le monomère n'est pas consommé [61]. Enfin, la quantité de retrait après séchage du matériau dépend du niveau de catalyseur utilisé. Pour une formulation donnée, un retrait plus important a été observé avec une concentration de catalyseur supérieure (R/C faible). La figure suivante s'appuyant sur l'argumentation des paragraphes précédents, représente la taille des micropores et mésopores en fonction de la densité du matériau pour un ratio R/C = 200 (Figure 77) [40, 60] :

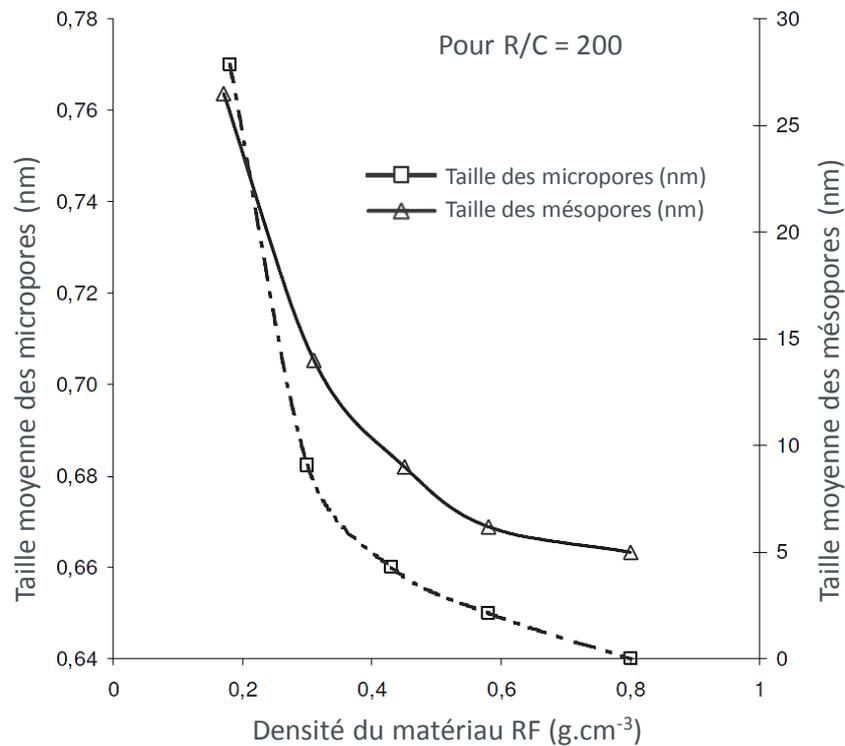


Figure 77 : Variation de la taille moyenne des pores en fonction de la densité du matériau RF

Enfin, afin d'éviter le phénomène de rétractation conduisant généralement à la fissure du matériau lors d'un séchage par évaporation, il a été démontré que l'ajout d'un surfactant ou d'un polymère chargé, permet de stabiliser les nanoparticules par interactions électrostatiques donnant lieu à une structure présentant des pores moins resserrés [38, 62]. Dans cette étude, le polymère cationique pDADMAC permet, lorsqu'il est en faible quantité, d'obtenir des clusters de petites tailles par stabilisation de nanoparticules. En revanche, pour une quantité importante de pDADMAC, les interactions électrostatiques entre les groupements cationiques du polymère et les intermédiaires anioniques de la réaction RF favorisent la formation de clusters RF de grande taille, conduisant ainsi à des macropores. Par ailleurs, le polymère joue un rôle porogène puisque sa présence permet d'augmenter sensiblement la surface spécifique. Lorsqu'une trop grande quantité de polymère est introduite, les clusters sont isolés menant finalement à la formation d'une poudre. L'image suivante, issue d'une analyse par microscopie électronique à balayage, illustre l'influence du pDADMAC sur la structure du xérogel de RF (Figure 78) [63] :

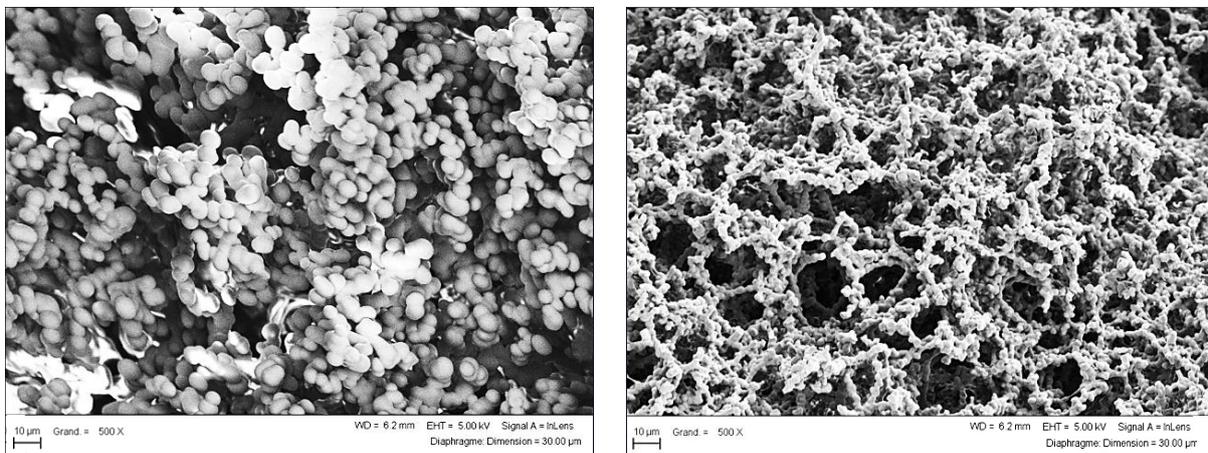


Figure 78 : Comparaison MEB d'une structure de xérogel de RF, sans ajout de pDADMAC (faible porosité) à gauche et d'une structure de xérogel de RF avec ajout de pDADMAC forte porosité, ordre plus élevé) à droite avec les mêmes conditions de synthèse

Nous venons de voir l'influence de l'ensemble des paramètres de synthèse sur la formulation du xérogel de RF. Ceci a permis de définir un protocole expérimental de synthèse, que nous allons voir par la suite.

3.2.3 Protocole de synthèse

La synthèse de notre xérogel de RF en catalyse acide, se déroule selon les étapes suivantes :

- 20.38 g de résorcinol (R), (Fisher, 98%) sont d'abord dissous dans 200 ml d'eau dans un bécher de 500 ml.
- 5.0 g de pDADMAC (P), sont ajoutés au mélange R + eau.
- Après agitation magnétique, le pH est généralement proche de 6. Il est ensuite ajusté à 2 par ajout lent d'une solution de catalyseur (C) d'HCl (10 M).
- Puis 30.02 g de formaldéhyde (F), (Aldrich, 37% en poids dans l'eau, stabilisé par 10-15% de méthanol) sont ajoutés au mélange.
- La solution est ensuite mélangée par agitation magnétique avant d'être versée dans un moule qui est par la suite fermé hermétiquement.
- Par la suite, le moule est placé dans une étuve à 90°C pendant 24 h.
- Ce moule est ensuite ouvert et le gel aqueux obtenu est alors séché par évaporation à l'air dans une étuve à 90°C pendant encore 24 h.
- A l'issue de ces étapes, le xérogel de RF est obtenu sous forme d'une plaque correspondant à un moule d'épaisseur 1 cm et de 15 cm de côté.

Ces étapes sont résumées à travers le schéma de synthèse ci-après (Figure 79) :

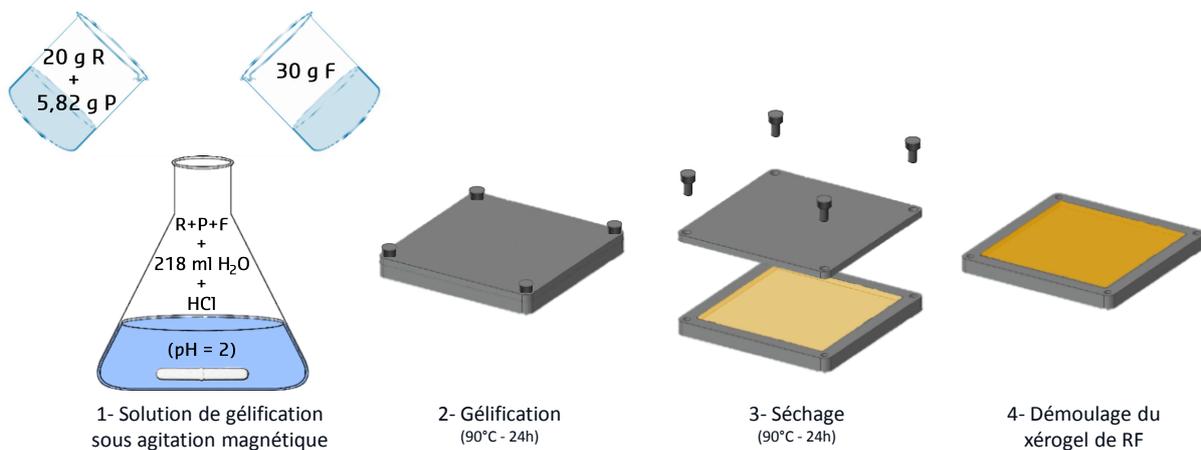


Figure 79 : Processus de fabrication du xérogel de RF

L'avantage de ce procédé de synthèse réside dans la possibilité de formuler des plaques de xérogel de RF aux dimensions et formes souhaitées, à grande échelle, à condition que les paramètres de synthèses détaillés ci-dessus, soient respectés. Ces paramètres sont résumés dans le tableau suivant (Tableau 7) [63, 64] :

	<i>Composants</i>					<i>Ratios</i>			
	eau	R	P	F	C	R/eau (mass)	R/P (mass)	R/C (mass)	R/F (mol)
Masses (g)	200	20.38	5.0	30.02	pH = 2	0.1	4.08	10-20	0.5

Tableau 7 : Paramètres de synthèse et ratios massiques et molaires entre les composants de la formulation

Nous avons à présent établi un protocole de synthèse permettant d'obtenir des plaques de xérogel RF. Rappelons que l'un des principaux objectifs de ces travaux est de parvenir à rendre ce matériau thermoélectrique. Pour cela, le matériau de RF précédemment synthétisé doit tout d'abord subir un traitement thermique par pyrolyse afin de le rendre conducteur électrique (très faiblement). Le procédé de pyrolyse des gels de RF a été évoqué dans le paragraphe 1.3.1 du chapitre I. Nous allons maintenant apporter quelques informations complémentaires quant à l'influence des paramètres de pyrolyse sur les propriétés du xérogel RF.

3.2.4 Traitement thermique par pyrolyse

L'étape de pyrolyse nous permet d'obtenir un matériau carboné via élimination quasi totale des hétéroatomes tels que N, O, H ou S. Elle s'effectue dans un domaine de température compris entre 600°C et 1200°C sous un flux de gaz inerte pour empêcher la combustion du xérogel. A l'issue de ce processus, le carbonisât ou xérogel de carbone obtenu, est constitué de cristallites graphitiques (carbones polyaromatiques) plus ou moins ordonnées. La pyrolyse engendre ainsi une perte de masse Δm , on parlera également de rendement massique η :

$$\Delta m = \frac{\text{masse}_{\text{initiale}} (\text{organique}) - \text{masse}_{\text{finale}} (\text{carbonisât})}{\text{masse}_{\text{initiale}} (\text{organique})} \quad \text{Eq. (III.29)}$$

et :

$$\eta = \frac{\text{masse}_{\text{finale}} (\text{carbonisât})}{\text{masse}_{\text{initiale}} (\text{organique})} \quad \text{Eq. (III.30)}$$

La pyrolyse est un processus complexe mettant en jeu plusieurs mécanismes. On peut les décrire en les décomposant en six processus distincts :

- Transfert thermique externe correspondant à un apport de chaleur des parois du four à pyrolyse vers le matériau à carboniser.
- Transfert thermique par diffusion qui entraîne un front réactionnel se déplaçant de l'extérieur du matériau vers son centre.
- Réactions primaires de décomposition correspondant à la dégradation thermique des précurseurs organiques. Ils se décomposent sous forme de gaz et de résidus solides.
- Transfert interne de matière s'effectuant du front réactionnel vers l'extérieur du matériau en passant par les pores du carbonisât.
- Transfert externe de matière se produisant lorsque les gaz et résidus se déplacent au sein de la couche gazeuse autour du carbonisât.

- Réactions secondaires pouvant avoir lieu à l'intérieur du matériau, entre les gaz émis au niveau du front réactionnel et le carbonisât ou encore à l'extérieur du matériau, via une recombinaison des produits réactionnels qui se sont formés lors de la décomposition des précurseurs.

Comme évoqué dans le paragraphe 1.3.1, les principaux paramètres opératoires pouvant avoir une influence sur la structure finale de notre matériau sont les suivants :

- Température finale à atteindre ($^{\circ}\text{C}$)
- Vitesse de chauffage ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)
- Temps de séjour (s)
- Débit du flux de gaz inerte ($\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$)
- Forme de l'écoulement gazeux

Durant ces travaux, deux températures de pyrolyse ont été investiguées, 850°C et 1050°C . Après séchage, les gels sont pyrolysés sous courant d'azote dans un four à pyrolyse avec une rampe de chauffe de $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ afin de préserver au maximum la structure du xérogel. Le programme de pyrolyse choisi inclut également des étapes d'isothermes, à savoir un palier de 1h à 140°C afin de s'assurer que toutes les molécules d'eau absorbées en surface soient évaporées, puis un second palier de 30 min à la température finale avant refroidissement sous azote jusqu'à la température ambiante. On notera qu'au-delà de 600°C les liaisons de type CH_2 ainsi que les ponts $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ sont éliminés [65]. La figure suivante représente les étapes d'un de nos programmes de pyrolyse (Figure 80) :

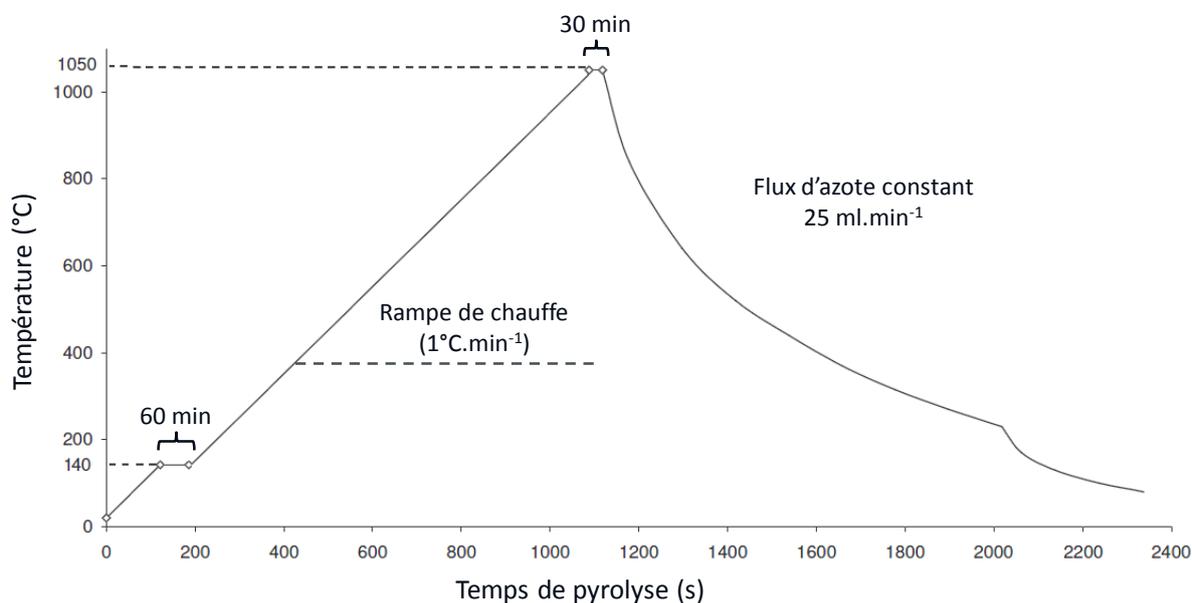


Figure 80 : Profil du programme de pyrolyse à 1050°C utilisé pour la carbonisation du xérogel de RF

L'impact du procédé de pyrolyse dépend essentiellement de la nature des précurseurs organiques utilisés. Nous allons maintenant étudier l'influence de la pyrolyse sur les propriétés du matériau.

3.2.5 Influence de la pyrolyse sur les propriétés de structure du xérogel de RF

De manière générale, le procédé de pyrolyse s'accompagne de pertes de masse dues à la fusion du réseau durant la pyrolyse provoquant des changements de structure pouvant entraîner un retrait volumique du matériau et donc une forte augmentation de sa densité accompagnée de l'augmentation de la surface spécifique pour de faibles températures de pyrolyse, puis une diminution de la surface spécifique à des températures de pyrolyse plus importantes [66].

En revanche, dans le cas du xérogel de RF, ce phénomène ne se produit pas car ce matériau est suffisamment stable thermiquement pour ne pas subir de fusion de son réseau polymérique durant la pyrolyse [67]. Une densification de l'ordre de 10 % à 20 % est néanmoins observée entraînant une diminution du volume poreux avec une apparition d'un réseau microporeux accompagnée de l'augmentation de la surface spécifique [68, 69]. Ce phénomène se produit en général jusqu'à une température de pyrolyse d'environ 1200°C. Pour des températures supérieures, les chaînes carbonées vont se réorganiser, ceci est suivi de la fermeture de la porosité ouverte. Par conséquent le volume microporeux du matériau va diminuer, il en est de même pour la surface spécifique [70, 71]. C'est en partie pour cette raison que la température maximale de pyrolyse choisie dans ces travaux est de 1050°C.

Nous avons étudié l'influence du procédé de pyrolyse sur des xérogels de RF formulés selon notre protocole de synthèse. Pour cela nous avons eu recours à une analyse élémentaire et une analyse thermogravimétrique qui nous ont permis d'étudier la composition chimique ainsi que les pertes de masse de notre matériau, à différentes températures de pyrolyse. Les données obtenues sont résumées dans le tableau suivant (Tableau 8) :

<i>Echantillons</i>	<i>Propriétés</i>				
	% C	% H	% O	% S	% perte de masse
RF Xérogel	61.23	6.13	31.2	< 1 %	6 %
RF P_{650°C}	82.61	2.91	12.41	< 1 %	25 %
RF P_{850°C}	87.12	0.79	8.34	< 1 %	28 %
RF P_{1050°C}	89.92	0.64	5.84	< 1 %	30 %

Tableau 8 : Résultats de l'analyse élémentaire et de l'analyse ATG obtenus sur le xérogel RF non pyrolysé et sur des xérogel RF pyrolysés à trois températures différentes

A travers ce tableau, nous pouvons voir que les analyses ATG et élémentaires sont en accord l'une avec l'autre : en effet, on s'aperçoit que la teneur en carbone s'accompagne d'une perte de masse tout au long du procédé de pyrolyse. Pour le xérogel non pyrolysé, la perte de masse correspond majoritairement à la perte d'eau enregistrée en plaçant le matériau sous vide pendant 24h. On peut donc conclure que la pyrolyse reste incomplète à 650°C, puisque le taux de carbone maximal est atteint pour une pyrolyse à 1050°C. Cependant, les pertes de masse les plus rapides sont obtenues assez rapidement pour des températures de pyrolyse entre 600°C et 800°C. On notera également que le taux de carbone ainsi que la perte de masse ont tendance à se stabiliser autour des 30 % à des températures de pyrolyse élevées, laissant supposer que la

pyrolyse est quasiment complète à 1050°C. Finalement, on remarquera que les pertes de masse de notre matériau sont inférieures à celles généralement retrouvées dans la littérature [72]. Après séchage, les gels sont généralement monolithiques, malgré un retrait qui peut être important dans le cas des échantillons synthétisés à pH élevé. Dans notre cas, à pH = 2, aucun retrait n'est observé après séchage mais apparaît cependant à la suite de la pyrolyse. Dans notre cas, nous constatons un faible retrait accompagné d'une augmentation de la densité du matériau. On peut donc affirmer que le matériau subit des modifications de sa porosité durant la pyrolyse. Nous avons donc par la suite étudié l'évolution de la texture poreuse en fonction de la température de pyrolyse par une analyse de porométrie au mercure ainsi qu'une analyse par adsorption/désorption d'azote.

Les mesures ont été exécutées en trois exemplaires de manière indépendante. Avant chaque analyse, les échantillons sont dégazés sous vide à 25°C pendant 16 h. Par la suite, les courbes d'intrusion et d'extrusion de mercure sont enregistrées sur l'analyseur de l'appareil Autopore IV. L'analyse par adsorption/désorption de N₂ a été enregistrée à 77 K sur l'analyseur de l'appareil d'adsorption Micromeritics TriStar 3000. La perte de poids obtenue lors du prétraitement a été enregistrée et la masse de l'échantillon séché a été utilisée dans les différents calculs.

Concernant l'analyse par porométrie au mercure, initialement, une pièce de chaque matériau (2cm x 2cm x 1 cm) est utilisée pour déterminer les courbes d'intrusion et d'extrusion de mercure. Étant donné que l'échantillon se présente alors comme un parallélépipède de volume relativement grand, pour une pression d'environ 0.1 MPa il est observé une première étape d'intrusion correspondant au remplissage du vide entre particules. Ensuite, à une pression d'environ 0.6 MPa, une seconde étape d'intrusion se produit, correspondant au remplissage des plus petits vides intra-particules. Après cette étape, un plateau est atteint avec une pression d'environ 1 MPa. Ceci suggère que toute la porosité du matériau a été prise en compte. Concernant l'analyse par adsorption/désorption d'azote, de la même manière, une pièce de chacun des échantillons (2cm x 2cm x 1 cm) est utilisée afin de déterminer la surface spécifique S_{BET} de manière précise, contrairement à la méthode par porométrie au mercure.

Les informations quantitatives sur la distribution et le volume total des pores, la porosité, la densité ainsi que la surface spécifique des différents échantillons sont résumées dans le tableau et le graphique qui suivent (Tableau 9), (Figure 81) :

<i>Echantillons</i>	<i>Propriétés</i>					
	Perte de masse (%)	Volume poreux (cm ³ .g ⁻¹)	Porosité %	Densité du squelette (g.cm ⁻³)	Densité apparente (g.cm ⁻³)	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)
RF Xérogel	6.2	13.91	96	1.58	0.06	11.6
	7.3	14.04	97	1.36	0.04	13.6
	5.6	13.60	96	1.21	0.05	12.7
RF P_{850°C}	3.3	7.92	92	1.38	0.11	601
	2.1	7.96	92	1.40	0.11	632
	2.7	8.26	92	1.36	0.11	630
RF P_{1050°C}	1.9	6.99	88	1.31	0.12	825
	2.3	6.88	86	1.28	0.14	818
	2.2	7.28	88	1.29	0.13	821

Tableau 9 : Propriétés de structure du xérogel de RF non pyrolysé et du xérogel de RF pyrolysé à 850°C et 1050°C issues des analyses par porométrie au mercure et adsorption/désorption d'azote

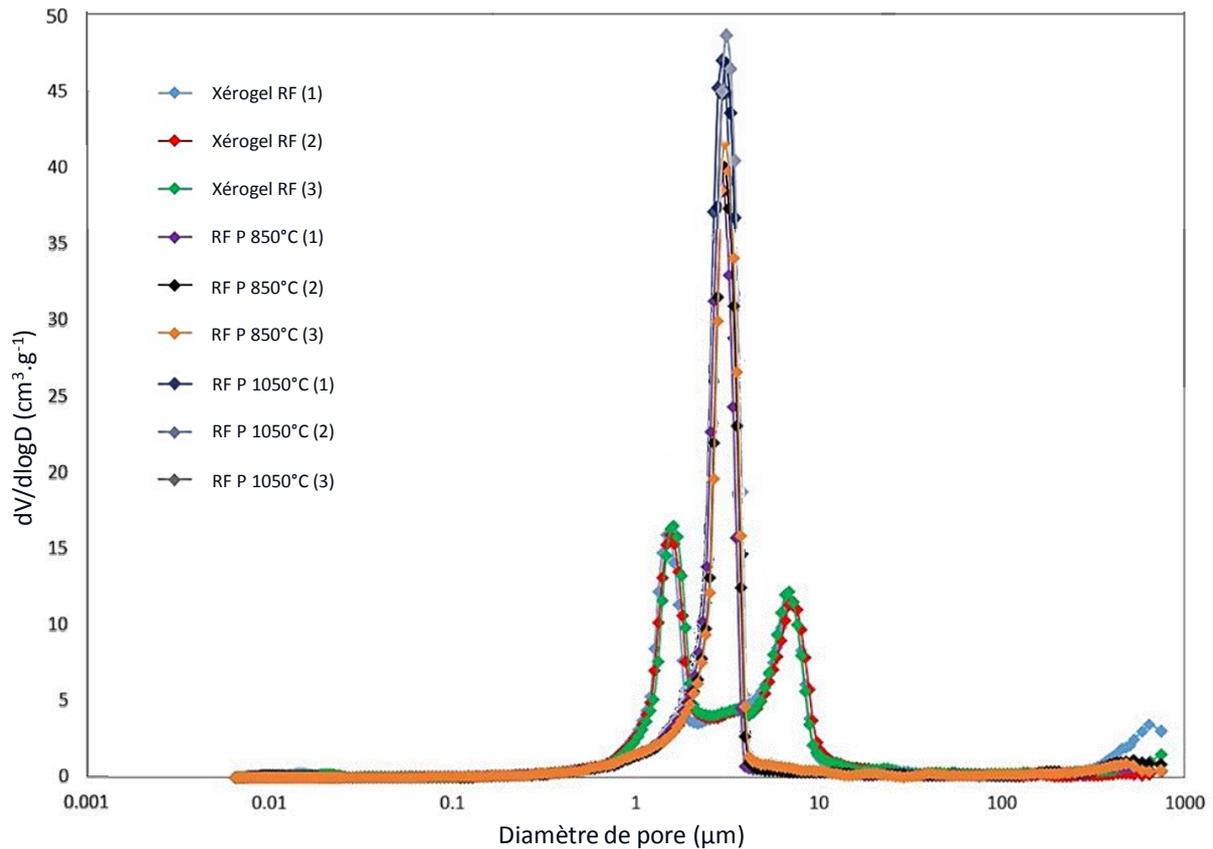


Figure 81 : Distributions de la taille des pores des différents échantillons issues de l'analyse par porosimétrie au mercure

Tout d'abord, le tableau (Tableau 9) montre une bonne répétabilité des mesures entre les trois échantillons, avec un faible écart relatif, démontrant ainsi leur homogénéité. Il en est de même d'après les courbes de distribution de la taille des pores présentées ci-dessus (Figure 81). Nous constatons que la distribution de la taille des pores du xérogel de RF non pyrolysé présente un premier pic à environ 10 μm correspondant à la première intrusion de mercure, puis un second pic à environ 2 μm correspondant à la seconde intrusion de mercure. Cela confirme le fait que la porosité s'exprime dans deux types de pores de petite taille comprise entre 1 μm et 20 μm . En revanche, concernant la distribution de la taille des pores des xérogels de RF pyrolysés à 850°C et 1050°C, un seul pic est observé pour une taille moyenne de pore d'environ 5 μm . On en conclue que pour ces matériaux pyrolysés, la porosité s'exprime dans un seul type de pore, d'une taille très petite, comprise entre 1 μm et 5 μm .

Nous avons également comparé les structures de ces différents matériaux par une analyse MEB avec l'appareil Gemini 300 de ZEISS. Un dépôt or/palladium a été effectué sur chaque échantillon avant l'analyse afin d'obtenir un meilleur contraste. Les images sont présentées ci-dessous (Figure 82) :

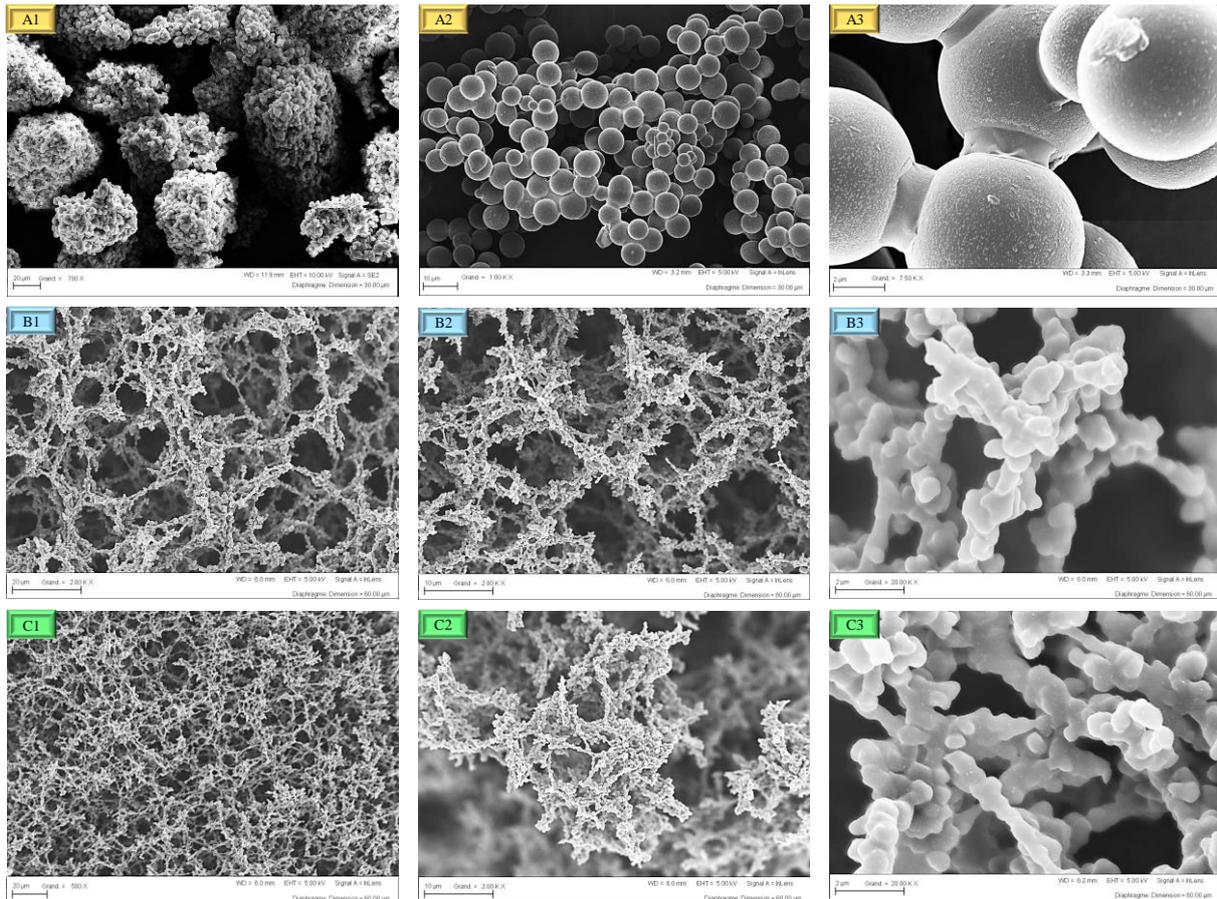


Figure 82 : Images MEB aux échelles de 20 µm, 10 µm et 2 µm (de gauche à droite) pour le xérogel de RF non pyrolysé (A1, A2 et A3), pour le xérogel de RF pyrolysé à 850°C (B1, B2 et B3) et pour le xérogel de RF pyrolysé à 1050°C (C1, C2 et C3)

Comme énoncé dans le paragraphe 1.3.1 du chapitre I , les résultats de l'impact de la pyrolyse sur les propriétés du xérogel de RF sont en accord avec la littérature. En effet, la courbe de distribution de la taille des pores du matériau pyrolysé illustré sur la Figure 81 nous confirme l'apparition d'un réseau microporeux au sein du matériau. Ces données sont confortées par les résultats obtenus ci-dessus (Tableau 8 Tableau 9 et Figure 82). En effet, on constate que la pyrolyse entraîne une diminution du volume poreux (environ $14 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ pour le RF Xérogel contre $7 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ pour le matériau pyrolysé), accompagnée de l'augmentation de la surface spécifique (environ $12 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour le RF Xérogel contre $800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour le RF P_{1050°C}) ainsi que de l'augmentation de la densité apparente (environ $70 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ pour le RF Xérogel contre $160 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ pour le RF P_{1050°C}).

De la même manière, sur les images MEB il apparaît clairement que le volume poreux diminue avec l'augmentation de la température de pyrolyse avec une apparition d'un volume microporeux. Ceci est en accord avec l'augmentation de la surface spécifique constatée par adsorption/désorption d'azote. On constate également que deux types de pores sont initialement présents (Figure 82 A1, A2 et A3), de l'ordre de 2 µm et 10 µm puis laissent finalement place à un seul type de pore (environ 5 µm) à la suite de la pyrolyse (Figure 82 B1, B2 et B3 ainsi que C1, C2 et C3), ce constat est en accord avec la courbe de distribution de la taille des pores obtenue par porosimétrie au mercure. On notera finalement que ces phénomènes sont très prononcés pour le passage du matériau non pyrolysé au matériau pyrolysé à 850°C, puis ont tendance à se stabiliser à 1050°C indiquant que la pyrolyse est quasiment complète. Ce constat est en accord avec les observations issues des analyses élémentaires et ATG présentées dans le Tableau 8.

Nous venons d'avoir un aperçu de l'influence du procédé de pyrolyse sur les principales propriétés structurales du xérogel de carbone obtenu. Nous avons pu ainsi constater que ce matériau présente un réseau densifié et plus structuré lui permettant d'être utilisé dans des applications d'isolation thermique à de plus hautes températures que sa version non pyrolysée. Par ailleurs, au vu du contexte de ce projet, nous nous sommes également intéressés à l'étude de ses propriétés thermoélectriques.

3.2.6 Étude des propriétés thermoélectriques du xérogel RF de carbone

Comme énoncé dans le paragraphe 1.3.1 du Chapitre I, le procédé de pyrolyse permet d'améliorer les propriétés électroniques du matériau de type xérogel de RF. En effet, sa conductivité électrique exceptionnellement élevée pour un gel de carbone, est due à sa structure monolithique composée de particules de carbone liées par des liaisons covalentes. Cela signifie que la conductivité électrique est directement liée à la connexion entre particules. De plus, un traitement à haute température augmente encore la conductivité électrique. Cette augmentation est attribuée à l'apparition de nouvelles couches de graphène ainsi qu'à des résistances de contact entre particules plus faibles.

On notera que du fait de l'activation thermique, la conductivité électrique est régie par deux mécanismes, à savoir : le déplacement des porteurs de charge le long du réseau du matériau par contact inter-agrégats, ou bien transfert des porteurs de charge d'un segment conducteur électronique du réseau vers un autre séparés par une zone amorphe. On parlera dans ces cas là d'un mécanisme par sauts d'électrons ou bien d'un mécanisme par effet tunnel permettant aux électrons de franchir des barrières de potentiel [73, 74]. On précisera que la conduction par effet tunnel s'applique lorsque des particules sont séparées d'une distance de seulement quelques nanomètres. L'électron de conduction peut ainsi passer la barrière d'énergie lui permettant de passer d'une particule conductrice à une autre, dans la matrice polymérique. De plus, une élévation de température permet de fournir une énergie supplémentaire aux électrons favorisant ainsi les mécanismes de conduction par saut d'électron et par effet tunnel. La figure suivante illustre ces différents effets pour un matériau amorphe de type oxyde de graphène (Figure 83) [75] :

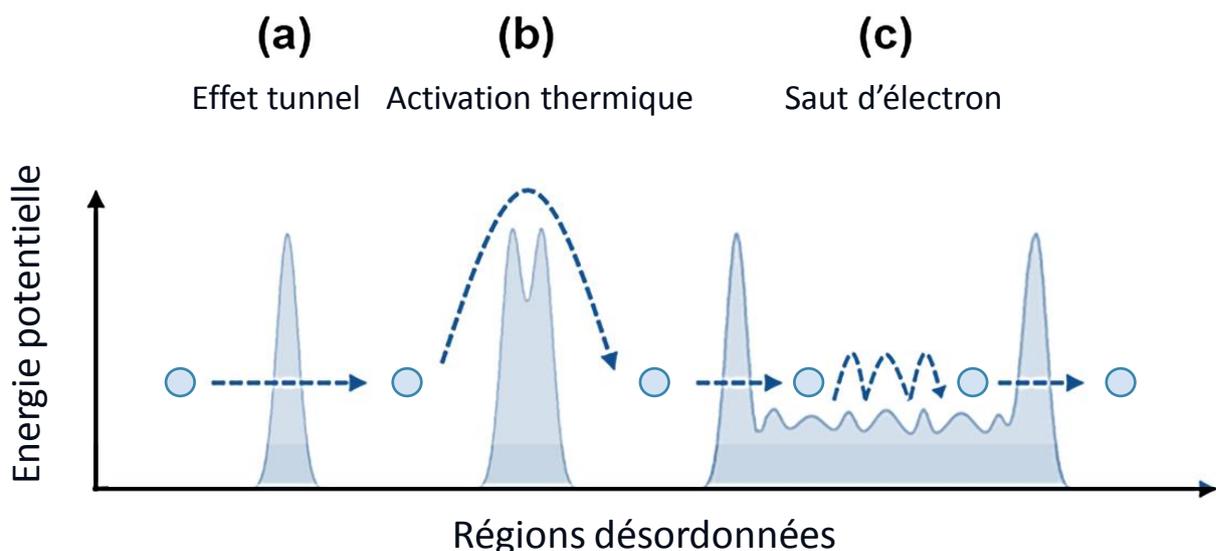


Figure 83 : Schéma de principe des différents mécanismes de conduction électronique à travers des barrières de potentiel dans un matériau semi-conducteur amorphe

Ainsi, ces différents mécanismes permettent d'assurer une diffusion continue des porteurs de charge, même dans le cas où il y aurait une rupture des liaisons π au niveau des chaînes du réseau. Cela permet donc de conserver la percolation du système et ainsi contribuer à une conductivité électrique élevée. Afin d'évaluer les propriétés thermoélectriques de notre xérogel de RF, nous avons tout d'abord étudié la conductivité thermique, la conductivité électrique puis le coefficient Seebeck du matériau non pyrolysé, en tant que référence. Par la suite, nous avons fait de même pour les xérogels de RF pyrolysés à 850°C et 1050°C. La conductivité thermique λ a été mesurée avec le fluxmètre HFM 436 de NETZSCH, la conductivité électrique σ a été mesurée avec le spectromètre d'impédance MTZ-35 de BioLogic et le coefficient Seebeck α a été mesuré par l'appareil ZEM-3 de Ulvac Riko. La densité ρ des différents matériaux a été mesurée après séchage via pesée à la balance de précision électronique. Les différents résultats sont présentés ci-dessous (Tableau 10) :

<i>Echantillons</i>	<i>Propriétés</i>				
	λ (mW.m ⁻¹ .K ⁻¹)	σ (S.m ⁻¹)	α (μ V.K ⁻¹)	$Z\bar{T}$ (300 K)	ρ (kg.m ⁻³)
RF Xérogel	25	1E-10	15	2.7E-16	70
RF P_{850°C}	30	10	17	2.9E-5	85
RF P_{1050°C}	32	67	15	1.4E-4	87

Tableau 10 : Propriétés thermoélectriques du xérogel RF non pyrolysé et des xérogels RF pyrolysés à 850°C et 1050°C

D'après les données de ce tableau, on peut tout d'abord constater que le matériau non pyrolysé fait partie des matériaux isolants électriques et présente ainsi le facteur de mérite le plus bas de tous $Z\bar{T}_{(300\text{ K})} \approx 10^{-16}$. La pyrolyse permet de passer dans la gamme des matériaux semi-conducteurs, notamment avec le xérogel de RF pyrolysé à 850°C (RF P_{850°C}), dont la conductivité électrique augmente d'environ 11 ordres de grandeur (passage de $\sigma = 10^{-10} \text{ S.m}^{-1}$ à $\sigma = 10 \text{ S.m}^{-1}$), ce qui explique l'amélioration fulgurante de son facteur de mérite, avec $Z\bar{T}_{(300\text{ K})} \approx 10^{-5}$. L'augmentation de la température de pyrolyse permet d'atteindre encore des valeurs supérieures de conductivité électrique ($\sigma = 67 \text{ S.m}^{-1}$), améliorant ainsi le facteur de mérite d'un ordre de grandeur supplémentaire, avec $Z\bar{T}_{(300\text{ K})} \approx 10^{-4}$.

On remarque également que la pyrolyse ne détériore que faiblement les propriétés d'isolation thermique de notre matériau, puisque la conductivité thermique reste très faible, avec $\lambda < 32 \text{ mW.m}^{-1}\text{K}^{-1}$ grâce à la porosité élevée du matériau. Il en est de même pour la densité, en effet celle-ci augmente légèrement avec le procédé de pyrolyse mais reste également faible, $\rho < 87 \text{ kg.m}^{-3}$. En revanche, même si nous avons réussi à obtenir des matériaux semi-conducteurs, on remarque que le facteur de mérite reste faible, avec $Z\bar{T}_{(300\text{ K})} \approx 10^{-4}$. Ceci est en partie dû aux faibles coefficients Seebeck mesurés avec le ZEM, avec $\alpha < 17 \mu\text{V.K}^{-1}$. A ce stade, on peut donc conclure qu'il faut encore améliorer les propriétés thermoélectriques du matériau. Pour y parvenir, nous allons par la suite avoir recours à l'insertion de charges (sels métalliques, oxyde de graphène réduit, fibres de carbones *etc.*). Le but sera alors d'identifier un

type de charge permettant d'optimiser les propriétés thermoélectriques de notre matériau, tout en conservant sa propriété d'isolation thermique ainsi qu'une faible densité. Ceci fera l'objet de l'étude qui va suivre.

3.2.7 Insertions de charges dans le xérogel RF

Afin d'améliorer les propriétés thermoélectriques de notre matériau, deux possibilités s'offrent à nous : soit les charges sont insérées après pyrolyse via un procédé d'imprégnation, soit directement durant la phase de mélangeage ou durant le procédé de gélification. Le procédé d'imprégnation présente quelques inconvénients. En effet, cette méthode requiert plusieurs interventions d'un opérateur comme la préparation des solutions dopantes, l'imprégnation, le séchage ainsi que la réduction. D'autre part, il est très difficile de s'assurer avec précision de la quantité de dopant déposée. Pour ces raisons, nous avons choisi d'opter pour un dopage durant le procédé de gélification, permettant ainsi de s'assurer de la présence ainsi que de la quantité des charges réellement ajoutées, par bilan de matière.

Les charges conductrices peuvent se distinguer selon leur facteur de forme. Ce paramètre géométrique influe sur la quantité de charges nécessaire pour atteindre un seuil de percolation et ainsi créer un chemin de conduction dans tout le volume du matériau. Ce paramètre est défini comme le rapport des diamètres de Férét maximum et minimum, comme illustré dans le schéma ci-dessous (Figure 84) [76] :

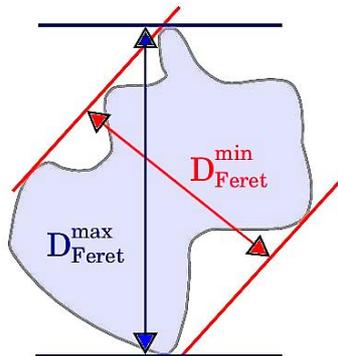


Figure 84 : Représentation d'une charge avec les diamètres de Férét maximum et minimum

Il convient ainsi de distinguer les charges conductrices à haut facteur de forme de celles à faible facteur de forme. Une charge sera dite de faible facteur de forme si on a $D_{\text{min}} \approx D_{\text{max}}$. On assimilera alors sa géométrie à celle d'une sphère. Parmi celles-ci, se trouvent les charges de noir de carbone ainsi que les sels métalliques.

Plusieurs types de noir de carbone existent actuellement [77, 78]. Sa conductivité électrique dépend fortement de sa surface spécifique de sa structure ainsi que de sa composition chimique et présente généralement une conductivité électrique telle que $10^{-4} < \sigma \text{ (S.m}^{-1}\text{)} < 10$ [79]. On notera finalement que des rapports effectués par le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) en 2006 ont classé les noirs de carbone en catégorie 2B confirmant leur danger cancérigène pour l'homme [80].

Les poudres métalliques possèdent également un faible facteur de forme et nécessitent généralement de grandes concentrations afin d'obtenir un réseau percolant, conducteur électrique. La conductivité électrique moyenne pour ces particules est généralement bien meilleure que celle obtenue avec des noirs de carbone, à savoir $\sigma \approx 10^7 \text{ S.m}^{-1}$. Plusieurs études

récentes ont montré qu'il était possible de disperser des sels métalliques durant le procédé de gélification d'un gel de carbone en vue d'améliorer ses propriétés électriques [81-87]. Les espèces ajoutées peuvent varier, on trouve parmi elles : Ag, Cu, Ni, Al, Fe, Ce, Mo, Cr, Zr, Ru, Co, Pd, Pt, W *etc.* De plus, les poudres métalliques sont formées d'agrégats de particules reliées entre elles par des liaisons fortes. Ils forment ainsi des agglomérats regroupés par des liaisons faibles. Afin de permettre une bonne dispersion de ces charges, un procédé de mélange par ultrasons est souvent requis apportant l'énergie nécessaire pour rompre ces liaisons. Par ailleurs, ces poudres présentent des propriétés acido-basiques. Par conséquent, leur ajout durant le procédé de gélification va modifier le pH de la solution, ce qui peut avoir de grandes conséquences sur la cinétique de réaction et donc sur la structure finale ainsi que sur les propriétés du matériau. Afin d'éviter ce phénomène, le pH doit donc être ajusté à la suite de l'ajout de ces charges.

Concernant les charges à haut facteur de forme, elles possèdent une largeur bien plus petite que leur longueur. Parmi elles on trouve tout d'abord les fibres et nanofibres de carbone. Leur haut facteur de forme permet de constituer un chemin de conduction à des taux de dopage très faibles. De plus leur conductivité électrique est généralement du même ordre de grandeur que celle du graphite, à savoir $\sigma \approx 10^4 \text{ S.m}^{-1}$.

Ensuite, les nanotubes de carbone et oxyde de graphène réduit présentent eux aussi un haut facteur de forme. Leur conductivité électrique est généralement élevée, telle que $10^5 < \sigma (\text{S.m}^{-1}) < 10^7$. Ces matériaux possèdent une grande mobilité électronique et s'arrangent assez facilement dans les réseaux tridimensionnels des gels organiques [88-91]. Les nanotubes de carbone s'apparentent à des feuillets de graphène enroulés sur eux-mêmes. Ils peuvent s'arranger de différentes manières, avec différentes formes géométriques selon leur nature. On trouve les nanotubes dits « monofeuillets » (en anglais Single Wall Carbon Nanotubes (SWCNT)) constitués d'un seul feuillet, des nanotubes dits « multifeuillets » (en anglais Multi Wall Carbon Nanotubes (MWCNT)) constitués de plusieurs feuillets enroulés les uns sur les autres. La figure suivante illustre leurs différentes formes géométriques (Figure 85) [92] :

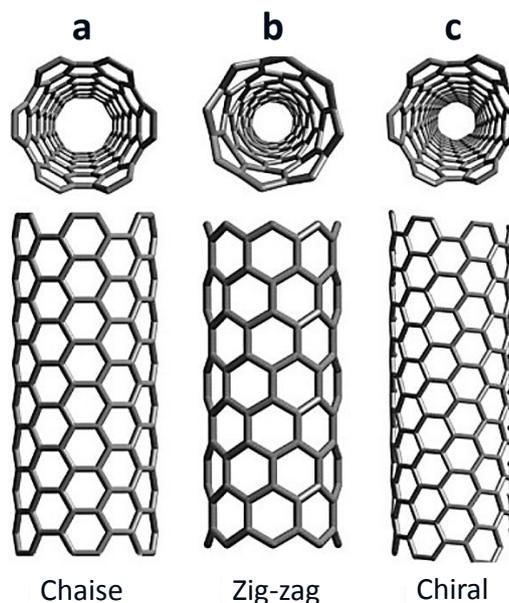


Figure 85 : Représentation des différentes formes géométriques des nanotubes de carbone

L'oxyde de graphène réduit est issu d'un procédé d'oxydation et d'exfoliation du graphite. Les méthodes de production des nanotubes de carbone reposent en général sur la sublimation du carbone sous atmosphère inerte, par un procédé d'arc électrique par exemple. Selon leurs formes géométriques, ces matériaux peuvent conduire à des propriétés spécifiques différentes.

Nous venons d'avoir un aperçu des principales charges conductrices permettant d'accéder à de nouvelles propriétés électroniques pour nos matériaux. Il faut savoir que ces charges sont également utilisées dans la littérature afin de conférer d'autres propriétés telles que des propriétés magnétiques, électrochimiques, mécaniques, optiques, thermiques ou encore piézoélectriques [93-102].

Dans le cadre de cette étude, nous avons essayé plusieurs types de charges conductrices : à faible facteur de forme comme des sels métalliques d'acétate de fer (AcFe) et d'acétate de cuivre (AcCu) et à haut facteur de forme comme l'oxyde de graphène réduit (rGO) ou bien des fibres tissées comme la fibre de basalte (480 g.m^{-2}), la fibre de polyacrylonitrile oxydée (PANOX 450 g.m^{-2}) ou la fibre de carbone (450 g.m^{-2}). La spécificité de tissage de ces fibres leur permet d'une part de renforcer les propriétés mécaniques du xérogel RF mais confère également une conductivité électrique intéressante du fait de leur structure organisée. La fibre de basalte est similaire à la fibre de carbone mais confère de meilleures propriétés mécaniques au matériau et est également moins chère. Les fibres de polyacrylonitrile servent de précurseurs pour la fabrication des fibres de carbone. Elles se caractérisent par leur faible densité, leur bonne flexibilité, leur stabilité thermique et leur bonne conductivité électrique. Les poudres de sels métalliques et d'oxyde de graphène réduit ont été achetées sur le site commercial de la société Sigma-Aldrich [103]. Les fibres de basalte et de PANOX ont été achetées sur les sites commerciaux des sociétés Ferlam et SGL [104, 105]. Les principales charges conductrices utilisées sont présentées ci-dessous (Figure 86) :

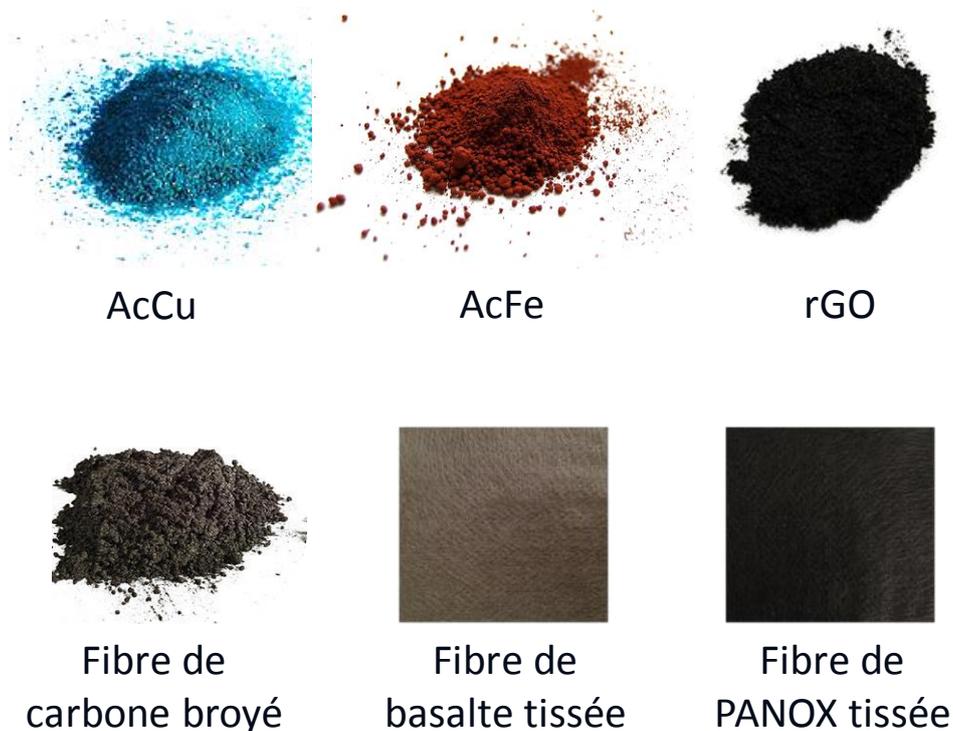


Figure 86 : Illustration des principales charges conductrices utilisées pour le dopage du xérogel de RF

Parmi les sels métalliques choisis, l'acétate de cuivre ainsi que l'acétate de fer se dissolvent assez bien en solution aqueuse. Il est donc possible de les incorporer directement à la quantité d'eau nécessaire à la gélification du xérogel. En revanche, le formaldéhyde étant un réducteur puissant, il faut veiller à ne pas créer de précipité conduisant à un gel non homogène contenant des agglomérats de métal. Comme évoqué au paragraphe 3.1.6 le procédé de mélange par ultrasons, combiné à une synthèse en catalyse acide ($\text{pH} = 2$) (paragraphe 3.2.3), permettent d'obtenir une dispersion homogène par ajout lent des charges conductrices. Nous préférons éviter l'ajout d'un agent complexant tel que l'EDTA (acide éthylènediaminotétracétique) ou l'HEDTA (acide hydroxyéthyléthylènediaminotriacétique) qui pourraient altérer ou inhiber le rôle d'agent structurant du polymère pDADMAC et ainsi empêcher l'obtention d'un xérogel de RF possédant les propriétés énoncées dans le paragraphe 3.2.5.

L'oxyde de graphène réduit étant plus difficile à disperser de manière homogène, du fait de ses particules à haut facteur de forme, le procédé par ultrasons est également nécessaire. Cependant, contrairement aux sels métalliques, le procédé par ultrasons est appliqué directement sur la dispersion aqueuse d'oxyde de graphène réduit jusqu'à l'obtention d'une solution homogène. Ce n'est qu'après, que cette solution est ajoutée à la solution de gélification. Il faut donc tenir compte de la quantité d'eau utilisée pour obtenir la solution homogène d'oxyde de graphène réduit dans la quantité d'eau à rajouter dans la solution de gélification. Enfin, concernant les charges conductrices sous forme de fibres, le procédé de dopage consiste à placer ces fibres dans un moule, puis verser directement la solution de gélification dans le moule. Ce procédé s'apparente à une méthode d'imprégnation avant gélification.

On notera que le dopage ajoute une variable de synthèse supplémentaire à celles déjà évoquées au paragraphe 3.2.2, à savoir le taux de dopage. Nous avons vu dans le paragraphe 3.2.3 le protocole de synthèse permettant d'obtenir notre xérogel RF. Par conséquent, nous avons suivi ce même protocole avec le matériau dopé. En revanche, nous avons veillé à rester en catalyse acide ($\text{pH} = 2$) après l'ajout des charges dans la solution de gélification. Le mélange par ultrasons a été effectué avec l'appareil UP200St de Hielscher. Pour chaque charge conductrice, plusieurs taux de dopage ont été testés dans le but d'atteindre le seuil de percolation. En effet, à partir d'une quantité suffisante de charges, les porteurs de charge peuvent se déplacer à la fois par contact entre les particules ainsi que par effet tunnel [106]. La percolation décrit ici le passage d'un système isolant électrique vers un système conducteur électrique. On peut ainsi assimiler la théorie de la percolation à l'étude de la quantité de charges conductrices φ pour laquelle, à partir d'une certaine concentration critique en charges φ_c , le système étudié présente une transition de l'état isolant électrique vers un état conducteur électrique (ou semi-conducteur). Ainsi, à la concentration φ_c , un point d'inflexion sur la courbe représentant la conductivité électrique du matériau en fonction du taux de dopage matérialisera le seuil de percolation. La figure suivante illustre l'évolution caractéristique de la conductivité électrique d'un gel organique dopé, en fonction de la quantité de charge φ (en %) (Figure 87) :

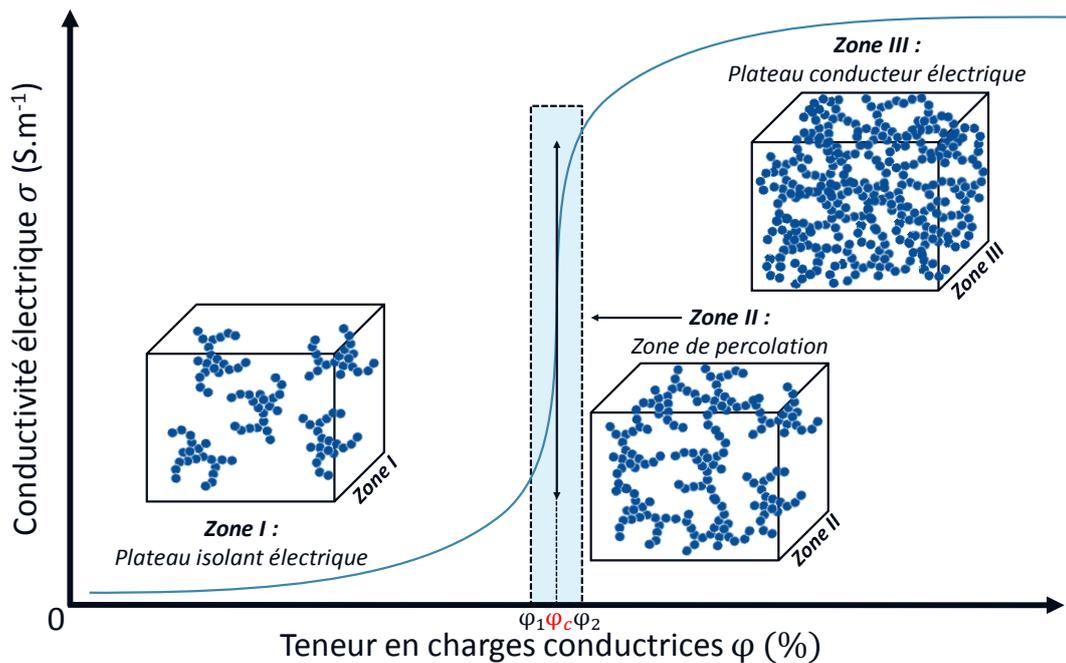


Figure 87 : Schéma illustrant la théorie de percolation électrique en fonction de la teneur en charges conductrices

Il existe des modèles statistiques permettant de décrire la théorie de la percolation [107, 108]. Ces modèles permettent de diviser le phénomène de percolation en trois zones :

- Zone 1 : Cette zone correspond à un taux de charge faible $\phi < \phi_1$. Les charges conductrices sont isolées dans la matrice du gel et sont sans interaction entre elles. Dans cette zone, la conductivité électrique ne dépend que de la conductivité électrique du gel.
- Zone 2 : Cette zone correspond à la zone de percolation. Du fait de l'augmentation de la teneur en charges conductrices les interactions entre particules sont plus fréquentes, ce qui permet l'apparition du mécanisme de conduction par effet tunnel. Ainsi, plusieurs chemins de conduction se créent expliquant l'augmentation brutale de la conductivité électrique du matériau. Cette zone est appelée seuil de percolation, elle est généralement associée à une teneur critique en charges conductrices ϕ_c , telle que $\phi_1 < \phi_c < \phi_2$.
- Zone 3 : Cette zone est située au-delà de la zone de percolation. Pour une teneur en charge supérieure à ϕ_2 , on atteint le plateau de conduction électrique. Ainsi, une augmentation supplémentaire de la teneur en charge conductrice n'influe que très peu sur la conductivité électrique.

On notera finalement que la concentration critique de percolation ϕ_c , dépend essentiellement de la qualité de dispersion des charges conductrices ainsi que de leur facteur de forme. L'objectif est bien sûr de parvenir à atteindre le seuil de percolation avec des taux de dopages les plus faibles possible. Pour y parvenir, on peut par exemple optimiser le procédé de synthèse, en modifiant la distribution ainsi que la taille des charges [109, 110]. Cela permet tout d'abord de diminuer les coûts de synthèse, mais également de faciliter le procédé de mise en œuvre. En effet, une forte teneur en charges conductrices entraîne généralement l'augmentation de la viscosité du système associée à la perte des propriétés mécaniques. Nous venons d'identifier plusieurs charges conductrices prometteuses ainsi que le moyen de les disperser. La qualité de dispersion des charges a également été mise en avant dans le but d'obtenir un système percolant. Nous allons donc dans ce qui va suivre, dans un premier temps montrer les différents résultats de synthèse avant d'évaluer par la suite les propriétés thermoélectriques des matériaux retenus.

3.2.8 Dopage du xérogel RF avec des sels métalliques

Nous avons commencé par doper le xérogel RF avec des sels métalliques, à base d'acétate de cuivre et d'acétate de fer. Nous avons alors rencontré nos premières difficultés de synthèse : l'augmentation du taux de dopage entraîne une diminution drastique du pH durant la gélification qui se poursuit jusqu'au séchage, conduisant à la formation d'un précipité ainsi qu'à la perte totale de la tenue mécanique du matériau. Afin de contourner ce problème, nous avons à travers un plan d'expérience guidé par le logiciel Statistica [111], joué sur les paramètres de synthèse, en essayant d'augmenter peu à peu la teneur massique en charges conductrices.

Dans le cas de l'acétate de cuivre, le pH devient rapidement très acide ($\text{pH} \approx 1$), même pour une teneur de l'ordre de 1 % massique. Alors, nous avons ajusté sa valeur par ajout lent de NaOH, mais la synthèse donne systématiquement lieu à un précipité gélatineux de couleur bleu sous forme d'hydroxyde de cuivre $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Nous n'avons ainsi pas pu obtenir de plaque de xérogel de RF dopée au cuivre et ayant une bonne tenue mécanique. Ceci provient de l'effet très réducteur du formaldéhyde qui a tendance à réduire le cuivre sous sa forme métallique combiné à la présence des groupements OH en solution, favorisant la formation d'hydroxyde de cuivre.

Dans le cas de l'acétate de fer, la tendance est globalement la même à la différence que le pH subit une chute plus légère. Nous avons donc réussi à stabiliser le pH par ajout d'eau, sans avoir recours à l'ajout d'une base telle que NaOH. Cependant, nous avons vu précédemment que l'ajout d'eau affecte grandement les propriétés de structure ainsi que la densité du matériau (§3.2.2). Ainsi, ce paramètre reste ajustable mais dans une certaine limite. De ce fait, nous n'avons pas réussi à atteindre des teneurs massiques assez intéressantes pour atteindre le seuil de percolation. En effet, au-delà d'un pourcentage massique de 3 %, il a également été observé l'apparition d'un précipité métallique rouge/brun conduisant à la perte des propriétés mécaniques du matériau.

La figure suivante illustre les paramètres de synthèse ayant servi à la synthèse de nos matériaux. Les xérogels dopés au fer sont représentés pour chaque étape de synthèse (gélification, séchage, pyrolyse) pour des teneurs massiques allant de 1 % à 6 % (Figure 88) :

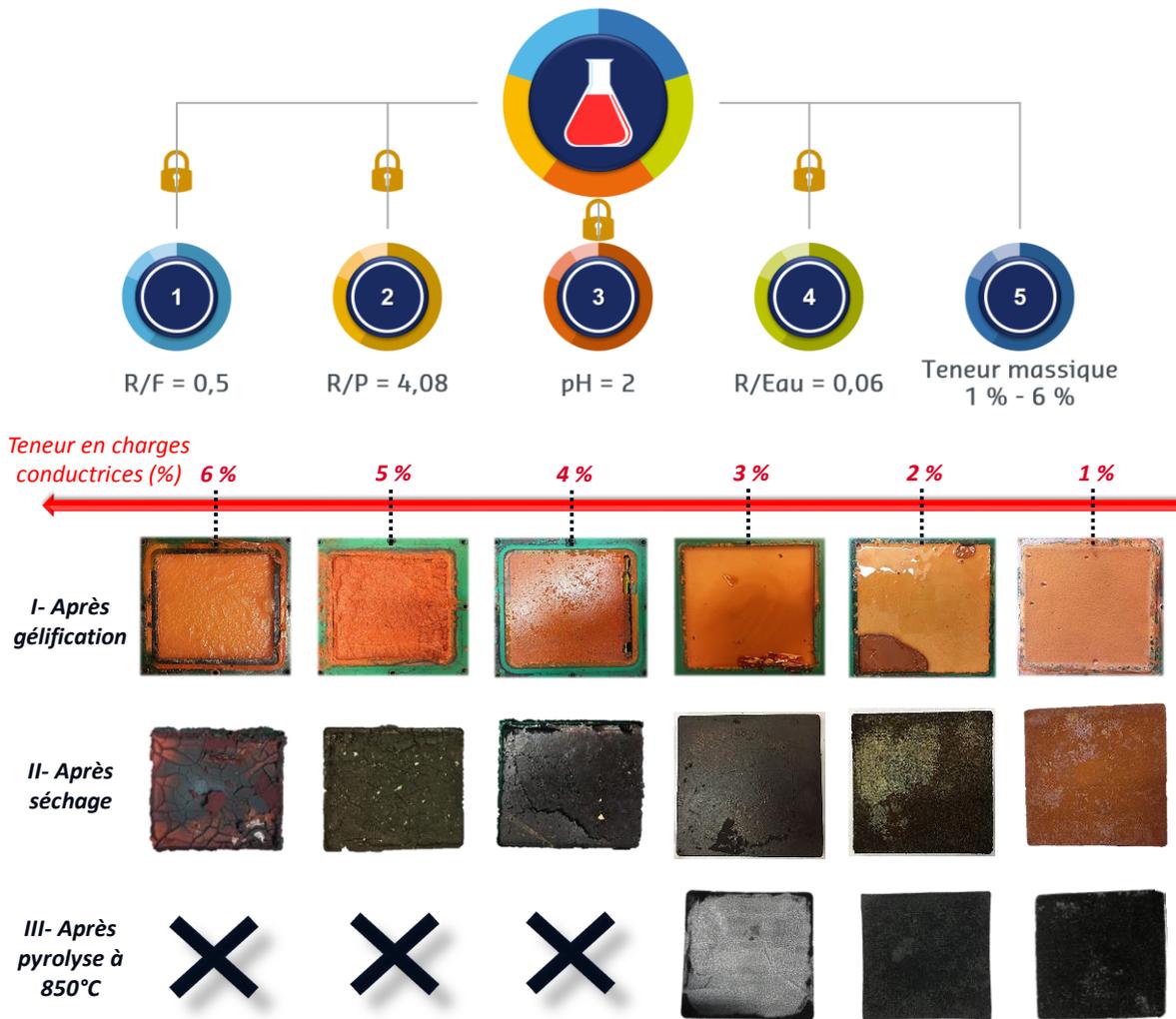


Figure 88 : Paramètres de synthèse et photos des xérogels dopés avec du fer pour chaque étape de synthèse (gélification, séchage et pyrolyse à 850°C), avec des teneurs massiques allant de 1 % à 6 %

Cette étude révèle que malgré le fait de rajouter de l'eau (passage de R/eau de 0.1 à 0.06), les xérogels RF avec une teneur en charges conductrices supérieure à 3 % présentent tous des fissurations, celles-ci étant plus prononcées pour les dopages de 5 % et 6 %. Néanmoins, pour les matériaux ayant une certaine tenue mécanique, le procédé de pyrolyse à 850°C a été effectué. Nous n'avons pas voulu aller au-delà de cette température dans le but de préserver au maximum la structure du matériau. Ainsi, à la suite de ce traitement thermique, nous avons pu caractériser les propriétés électriques de nos matériaux dopés au fer à l'aide de l'appareil MTZ-35 de BioLogic. Les résultats sont présentés ci-dessous, sous forme de diagrammes de Nyquist (Figure 89 et Figure 90) :

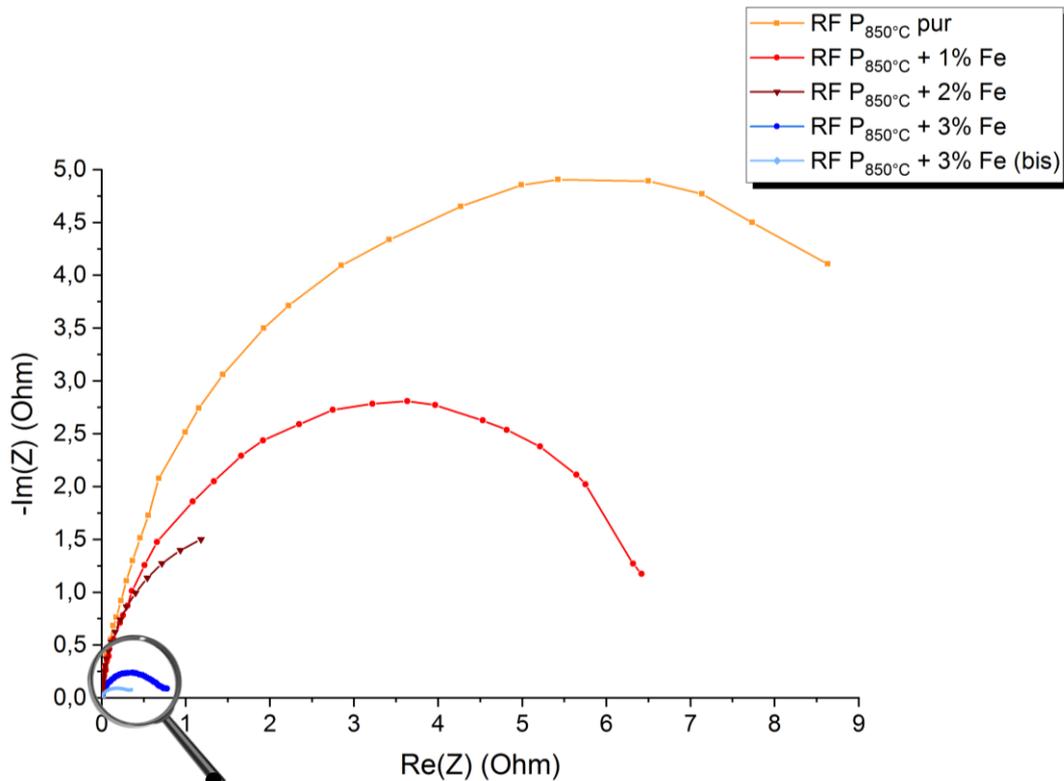


Figure 89 : Diagrammes Nyquist du xérogel RF non dopé pyrolysé à 850°C et de plusieurs xérogels RF pyrolysés à 850°C et dopés avec une teneur en Fer variant de 1% à 6%

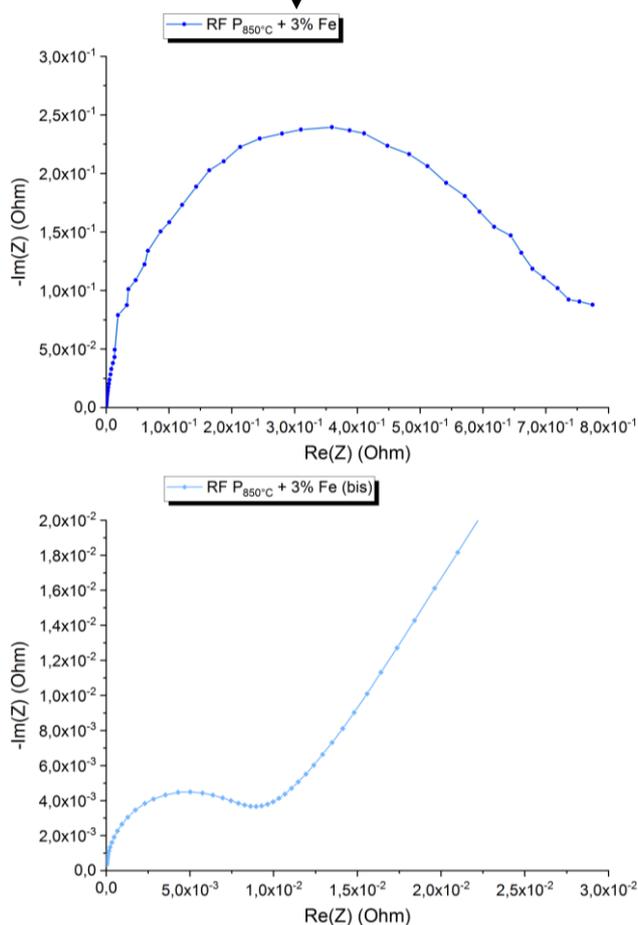


Figure 90 : Zoom des diagrammes Nyquist des xérogels RF dopés à 3% en fer et pyrolysés à 850°C

On remarque que la résistance du matériau a tendance à diminuer avec le taux de dopage et atteint un minimum pour un dopage de 3% en fer (passage de 10^{11} ohm pour le matériau non dopé à 10^5 ohm pour un dopage à 3% en fer) (Figure 89). Cependant, nous avons constaté que selon la zone d'étude, le diagramme Nyquist présente deux valeurs de résistance différentes, laissant ainsi supposer que la dispersion des charges n'est pas homogène (Figure 90).

L'étude de ces diagrammes Nyquist ainsi que la connaissance de la surface et de l'épaisseur des échantillons, nous a ensuite permis de calculer la conductivité électrique de ces matériaux grâce à la théorie sur la SIE, comme vu dans le paragraphe 3.1.2.

Des mesures de conductivité thermique, de coefficient Seebeck et de densité ont également été effectuées en plus des mesures de conductivité électrique. Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant (Tableau 11) :

<i>Echantillons</i>	<i>Propriétés</i>				
	λ (mW.m ⁻¹ .K ⁻¹)	σ (S.m ⁻¹)	α (μ V.K ⁻¹)	$Z\bar{T}$ (300 K)	ρ (kg.m ⁻³)
RF P_{850°C} pur	30	10	17	2.9E-5	85
RF P_{850°C} + 1% Fe	30	12	18	3.9E-5	87
RF P_{850°C} + 2% Fe	32	15	20	5.6E-5	89
RF P_{850°C} + 3% Fe	34	< 10-30 >	18	< 2.9E-5 – 8.6E-5 >	92

Tableau 11 : Propriétés thermoélectriques des xérogels RF pyrolysés à 850°C, avec un taux de dopage en fer variant de 0% à 3%

D'après les résultats de ce tableau on constate que le taux de dopage utilisé ici n'affecte que très peu la conductivité thermique du matériau. On remarque une légère augmentation de la densité avec le taux de charge. Concernant les propriétés thermoélectriques, le coefficient Seebeck reste très faible. De plus, même si la conductivité électrique augmente avec le taux de dopage, celle-ci reste trop faible et pas suffisamment homogène sur l'ensemble du matériau pour s'assurer du fait que l'on ait atteint le seuil de percolation. Ceci justifie le fait que le facteur de mérite reste dans le même ordre de grandeur, à savoir $Z\bar{T}_{(300\text{ K})} \approx 10^{-5}$.

Afin de mieux comprendre l'écart de conductivité électrique observé dans le diagramme Nyquist au sein d'un même matériau (Figure 90), nous avons effectué une analyse MEB couplée à l'EDX (§ 3.1.4) sur le xérogel RF pyrolysé à 850°C et dopé à 3 % en fer. Cette analyse, bien que locale, permet d'apporter des informations complémentaires quant à la qualité de la dispersion des charges dans le xérogel RF. Les images issues du MEB/EDX sont présentées ci-dessous (Figure 91) :

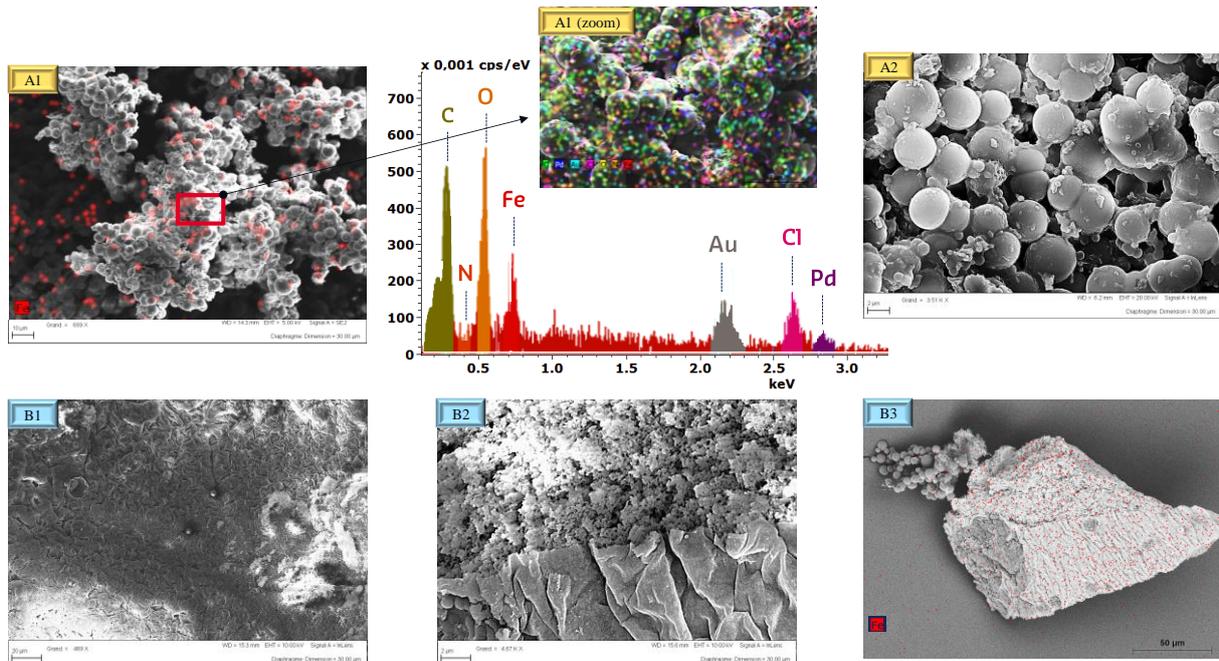


Figure 91 : Images MEB/EDX du RF P850°C + 3% Fe illustrant deux zones hétérogènes : les images A1 et A2 montrent une zone de dispersion de charge plutôt homogène, tandis que les images B1, B2 et B3 montrent une zone de séparation entre la matrice RF du gel et la matrice dopante

La zone de l'échantillon étudié nous montre que les images MEB/EDX semblent confirmer les résultats précédents, laissant alors supposer une dispersion des charges non uniforme dans le matériau. En effet, à travers les images A1, A1 (zoom) et A2, on peut voir une zone de dispersion homogène. L'EDX confirme que cette zone est bien dopée au fer puisque l'image A1 (zoom) nous présente un pic de haute intensité associé au fer. En revanche, les images B1, B2 et B3 illustrant une autre zone de ce même matériau, sont caractéristiques d'une zone de dopage hétérogène. On distingue clairement la matrice du gel séparée de la matrice dopante par une frontière. L'image B3 laisse même apparaître un agglomérat de plus de 100 μm expliquant également la mauvaise dispersion du fer dans les pores du gel d'une taille de quelques μm .

Finalement, à la suite de ces résultats, nous avons décidé de changer le type de charges conductrices, au profit de l'oxyde de graphène réduit, dans l'espoir d'obtenir une dispersion de charges plus homogène, avec un taux de dopage relativement haut.

3.2.9 Dopage du xérogel RF avec l'oxyde de graphène réduit

Dans le cas de l'oxyde de graphène réduit (rGO), nous sommes repartis des conditions de synthèse évoquées au paragraphe 3.2.3, avec un ratio R/eau de 0.1. Afin d'organiser au mieux les essais et de pouvoir en tirer des conclusions pertinentes, nos expériences se sont à nouveau appuyées sur un plan d'expérience via le logiciel Statistica pour lequel nous avons fait varier le taux de dopage à travers une quinzaine de synthèses. Des paramètres de sortie tels que le taux de retrait, l'aspect mécanique ainsi que l'homogénéité de la couleur de plaque (reflétant la qualité de la dispersion des charges) ont été évalués via une note de 1 à 5. Ceci nous a en outre permis d'avoir une idée quant à la recherche du taux de dopage optimal avec des conditions de synthèse définies. L'oxyde de graphène réduit est dans un premier temps dispersé dans une solution aqueuse par procédé d'ultrasons. Puis, on l'incorpore ensuite à la solution de gélification. Contrairement aux difficultés rencontrées avec les sels métalliques, nous avons pu obtenir des

matériaux avec des taux de dopage élevés, présentant une bonne tenue mécanique. Ceci s'explique par le fait que l'oxyde de graphène réduit s'assemble facilement avec la microstructure du gel, pour former des feuillets étroitement liés au réseau du gel, permettant l'obtention d'un réseau connecté tridimensionnel. De plus, durant la pyrolyse, ces feuillets deviennent des jonctions conductrices du fait de la réduction du graphène avec la température, ce qui permet de faciliter la mobilité des porteurs de charge. Par ailleurs, on observe également un retrait plus important dans le cas de l'oxyde de graphène réduit que dans le cas des sels métalliques. Ceci vient notamment de la diminution de la taille des pores durant la pyrolyse du fait du nombre de plus en plus important d'interfaces entre les jonctions de graphène réduit et le réseau du gel, conduisant ainsi à une structure plus compacte [112].

Les xérogels pyrolysés et dopés à des teneurs massiques en rGO allant de 0 % à 95 % sont représentés, à travers la figure suivante (Figure 92) :

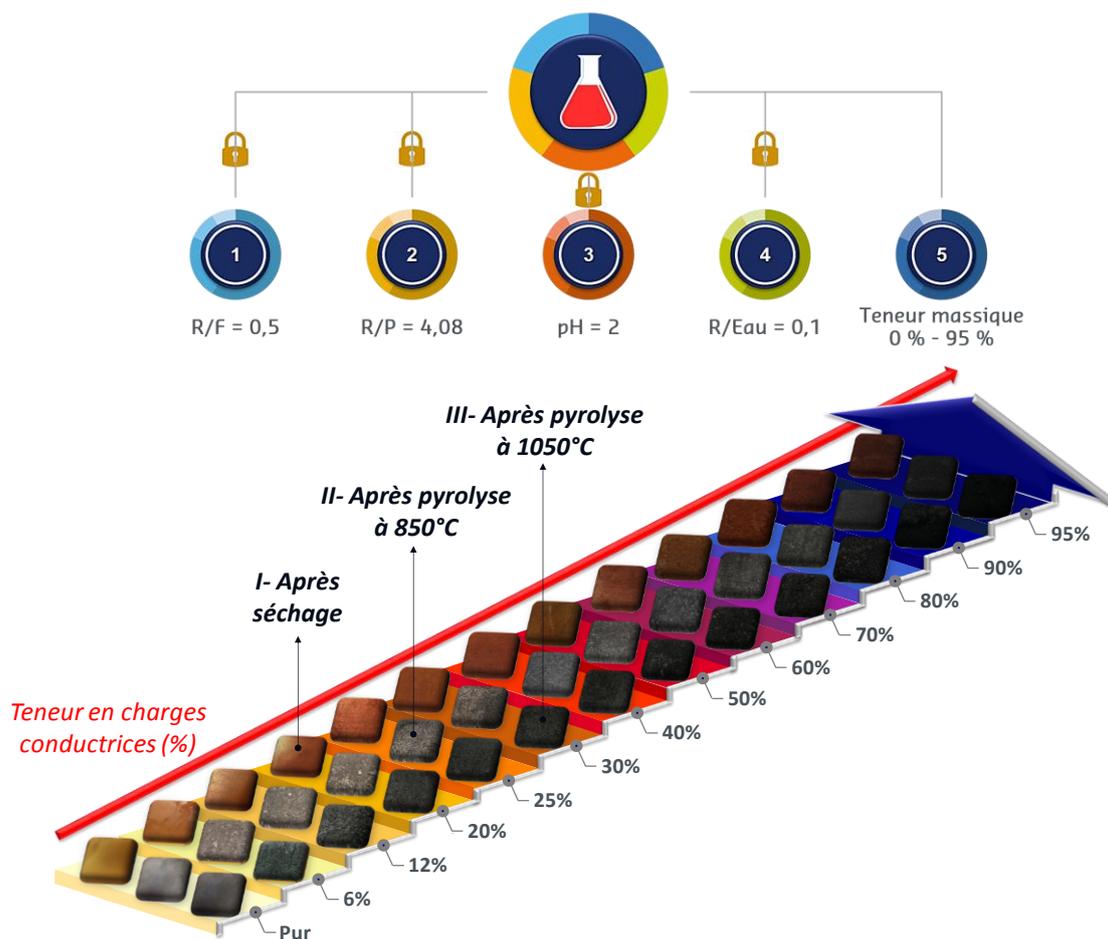


Figure 92 : Paramètres de synthèse et photos des xérogels dopés avec du rGO pour différentes étapes de synthèse (séchage, pyrolyse à 850°C et pyrolyse à 1050°C), avec des teneurs massiques allant de 0 % à 95 %

Comme le montre la figure précédente, nous avons pu élaborer des matériaux pyrolysés à 850°C et 1050°C, présentant de bonnes propriétés mécaniques. On remarque également que plus le taux en rGO augmente, plus les plaques de xérogel ont tendance à s'assombrir. De la même manière que pour les sels métalliques, nous avons voulu nous assurer de la bonne dispersion de l'oxyde de graphène réduit au sein de la matrice RF. Ainsi, une analyse MEB a été effectuée. Quelques images de xérogels RF dopés et pyrolysés à 1050°C sont présentées ci-dessous (Figure 93) :

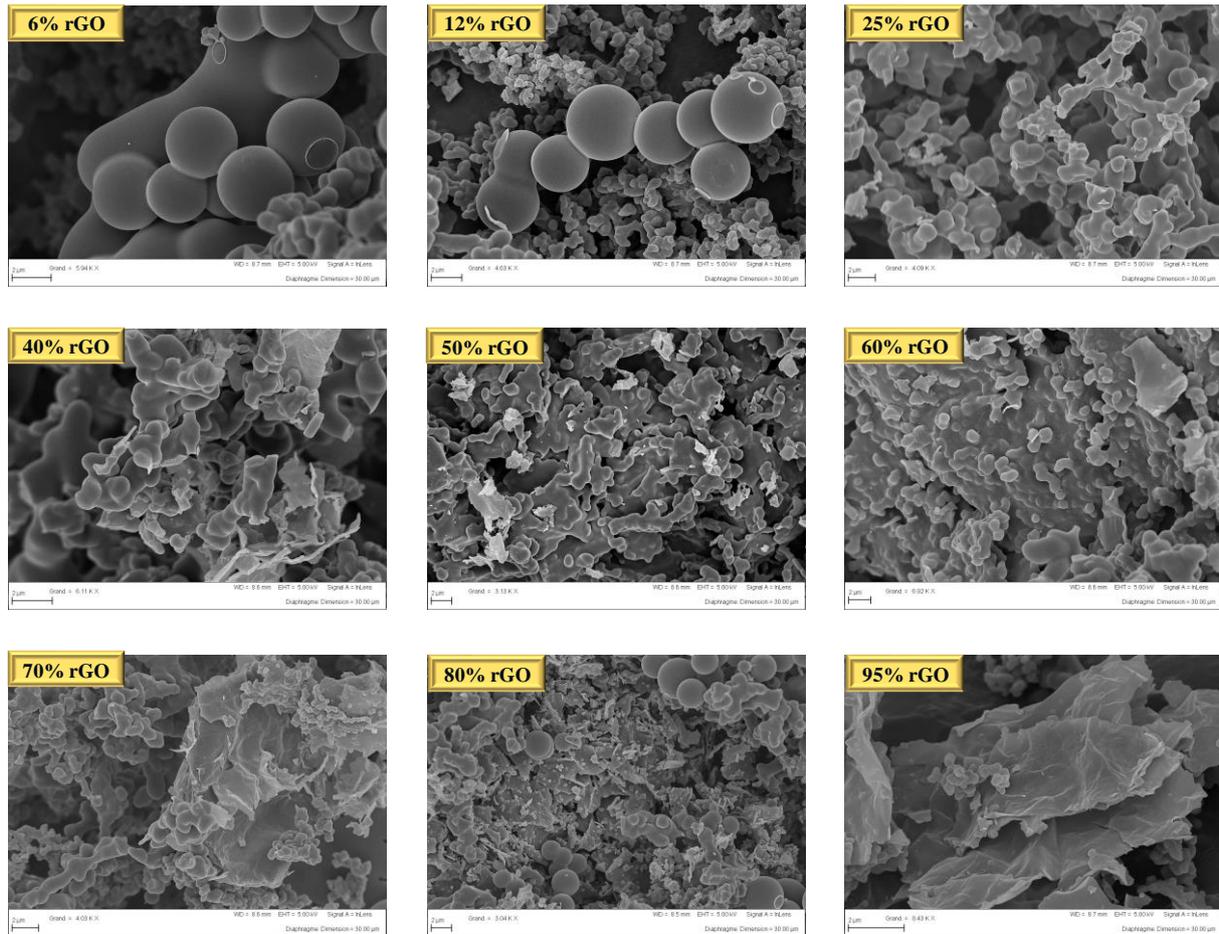


Figure 93 : Images MEB de plusieurs xérogels RF pyrolysés à 1050°C et dopés avec différentes teneur en rGO

Les images MEB ci-dessus nous présentent l'évolution de la microstructure du matériau en fonction du taux de dopage en rGO. Ainsi, on s'aperçoit que pour des taux de dopages faibles ($< 25\%$), les feuillets de graphène ne sont que très peu présents au sein de la matrice du gel. En revanche, pour des taux de dopages plus élevés, on remarque la présence des charges conductrices d'oxyde de graphène réduit. Pour des taux de dopages compris entre 40% et 70% , les feuillets sont étroitement liés au réseau du gel, conduisant à un système tridimensionnel dans lequel l'oxyde de graphène réduit se mélange complètement à la matrice du gel. Cependant, pour des taux de dopage trop élevés ($> 70\%$), on constate que la présence trop importante du graphène conduit peu à peu à la perte de cohésion entre la matrice du gel et l'oxyde de graphène réduit. Ainsi, les particules de rGO vont avoir tendance à s'agréger entre elles pour former des feuillets de grandes tailles sans réelles interactions avec la matrice RF. Ceci expliquerait également les microfissurations observées sur les plaques de xérogels dopées à 80% et 95% . Enfin, grâce à ces images, nous pouvons supposer que le taux de percolation est atteint pour des taux de dopage compris en 40% et 70% .

Afin de confirmer cette hypothèse, des mesures de conductivité électrique ont été effectuées, permettant d'identifier le taux de dopage optimal pour atteindre le seuil de percolation. De plus, de la même manière que précédemment, des analyses complémentaires de mesures de la conductivité thermique, du coefficient Seebeck et de la densité ont été menées, permettant notamment de déterminer les propriétés thermoélectriques. Les résultats de ces études sont résumés ci-dessous (Tableau 12) :

<i>Echantillons</i>		<i>Propriétés</i>				
		λ (mW.m ⁻¹ .K ⁻¹)	σ (S.m ⁻¹)	α (μ V.K ⁻¹)	$Z\bar{T}$ (300 K)	ρ (kg.m ⁻³)
RF pur	P _{850°C}	30	10	17	2.9E-5	85
	P _{1050°C}	32	67	15	1.4E-4	87
RF 6% rGO	P _{850°C}	33	11	20	4.0E-5	87
	P _{1050°C}	34	73	19	2.3E-4	88
RF 12% rGO	P _{850°C}	35	12	25	6.4E-5	91
	P _{1050°C}	37	82	23	3.5E-4	94
RF 20% rGO	P _{850°C}	37	15	31	1.1E-4	96
	P _{1050°C}	38	96	28	5.9E-4	98
RF 25% rGO	P _{850°C}	38	17	35	1.6E-4	99
	P _{1050°C}	40	107	34	9.3E-4	100
RF 30% rGO	P _{850°C}	38	21	38	2.4E-4	103
	P _{1050°C}	41	120	36	1.1E-3	105
RF 40% rGO	P _{850°C}	39	30	40	3.7E-4	108
	P _{1050°C}	42	146	39	1.6E-3	111
RF 50% rGO	P _{850°C}	39	38	43	5.4E-4	112
	P _{1050°C}	42	164	42	2.1E-3	114
RF 60% rGO	P _{850°C}	40	43	45	6.5E-4	115
	P _{1050°C}	43	175	44	2.4E-3	118
RF 70% rGO	P _{850°C}	40	39	46	6.2E-4	117
	P _{1050°C}	45	170	44	2.2E-3	118
RF 80% rGO	P _{850°C}	41	31	43	4.2E-4	118
	P _{1050°C}	45	159	40	1.7E-3	120
RF 90% rGO	P _{850°C}	42	29	39	3.2E-4	120
	P _{1050°C}	46	154	37	1.4E-3	122
RF 95% rGO	P _{850°C}	43	27	36	2.4E-4	121
	P _{1050°C}	47	152	34	1.1E-3	123

Tableau 12 : Propriétés thermoélectriques des xérogels RF pyrolysés à 850°C et 1050°C, avec un taux de dopage en rGO variant de 0% à 95%

Ce tableau permet de mettre en évidence principalement trois phénomènes directement liés aux propriétés thermoélectriques du matériau :

- L'influence de la température de pyrolyse,
- L'influence du taux de dopage,
- L'influence des propriétés de structure.

L'influence de la température de pyrolyse sur les propriétés thermoélectriques a déjà été évoquée dans le paragraphe 3.2.6 concernant le matériau xérogel RF non dopé. Nous constatons le même phénomène dans le cas du matériau dopé avec du rGO. En effet, l'augmentation de la température de pyrolyse entraîne une plus forte microstructuration ainsi qu'une légère densification du matériau, ce qui est favorable à la mobilité des porteurs de charge et contribue alors à l'amélioration des propriétés thermoélectriques.

Le taux de dopage impacte les propriétés du matériau à plusieurs niveaux. Tout d'abord, on remarque que la conductivité thermique augmente avec le taux de dopage. On passe de $\lambda \approx 30 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ pour le matériau non dopé à $\lambda \approx 40 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ pour le matériau dopé à 50 % en rGO, puis finalement $\lambda \approx 45 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ pour le matériau dopé à 95 % en rGO. Ceci peut s'expliquer par le fait que le graphène possède une conductivité thermique très élevée $\lambda \approx 5000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ [113]. De plus, cette hausse de conductivité thermique s'explique par le fait que le dopage contribue à la densification du matériau. En effet, comme illustré sur les images MEB (Figure 93), les feuillets de graphène sont étroitement liés au réseau du gel, entraînant une diminution du volume poreux et expliquant l'augmentation de la densité du matériau en fonction du taux de dopage. La densité varie de $\rho = 87 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ pour le matériau pur, à $\rho = 110 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ pour le matériau dopé à 50 % en rGO, puis finalement $\rho = 120 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ pour le matériau dopé à 95 %. On notera cependant que toutes ces valeurs restent acceptables puisque la conductivité thermique reste très faible $\lambda \leq 50 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, de même que la densité apparente du matériau, avec $\rho \leq 120 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Intéressons-nous maintenant à l'évolution des propriétés électroniques.

Nous constatons une nette amélioration de la conductivité électrique ainsi que du coefficient Seebeck avec l'augmentation du taux de dopage. La conductivité électrique est multipliée par un facteur 4 pour le matériau pyrolysé à 850°C avec $\sigma = 10 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ pour le matériau pur et $\sigma = 43 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ pour le matériau dopé à 60 % en rGO. Dans le cas du matériau pyrolysé à 1050°C, la conductivité électrique est multipliée par un facteur d'environ 3, avec $\sigma = 67 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ pour le matériau pur et $\sigma = 175 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ pour le matériau dopé à 60 % en rGO. On notera que ces valeurs maximales sont toutes les deux atteintes pour un taux de dopage de 60 % en rGO, avant de diminuer à nouveau. Par ailleurs, on observe la même tendance avec le coefficient Seebeck, à savoir une multiplication d'un facteur 3 pour les matériaux pyrolysés à 850°C et 1050°C, avec le passage de $\alpha \approx 15 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ pour les matériaux purs à $\alpha \approx 45 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ pour les matériaux dopés entre 60 % et 70 % en rGO.

La raison de cette amélioration des propriétés électroniques est qu'à la suite de la pyrolyse, les feuillets de graphène se combinent à la matrice RF pour former un réseau tridimensionnel (comme observé sur les images MEB (Figure 93)) contenant des jonctions inter-agrégats, ce qui favorise le transport des électrons et ainsi améliore la conductivité électrique [89]. Ceci est observé pour un taux de dopage allant jusqu'à environ 70 %, c'est-à-dire jusqu'à l'atteinte du seuil de percolation. Or, comme nous l'avons vu dans le chapitre I, sur la Figure 13 du paragraphe 1.4.6, le coefficient Seebeck a tendance à diminuer avec la concentration en porteurs de charge [114]. Ainsi, il est difficile d'expliquer la raison de l'augmentation simultanée de la conductivité électrique et du coefficient Seebeck. Cependant, ce phénomène déjà rencontré dans des travaux de recherches précédents, connaît quelques éléments de réponse [115-119].

Dans notre cas, la raison de l'augmentation du coefficient Seebeck avec le taux de dopage peut s'expliquer par l'apparition d'une barrière de potentiel : elle repose sur le fait que le travail de sortie (énergie minimale nécessaire pour arracher un électron de la surface d'un métal) du graphène réduit (rGO) durant la pyrolyse est plus petit que celui du carbone pyrolysé ($\approx 4.2 \text{ eV}$ pour le rGO et $\approx 4.6 \text{ eV}$ pour le carbone pyrolysé [120, 121]), formant ainsi une barrière de potentiel énergétique. Ainsi, les porteurs de charge ne peuvent pas se déplacer facilement entre les feuillets de graphène et la matrice RF pyrolysée, du fait de la présence de cette barrière de potentiel. Par conséquent, les porteurs de charge avec une énergie plus élevée que la barrière de

potentiel peuvent se déplacer, tandis que ceux de plus basse énergie sont dispersés, ce qui entraîne la diminution moyenne de la densité de porteurs de charge et donc l'augmentation du coefficient Seebeck [122-128]. On notera également que l'augmentation simultanée du coefficient Seebeck et de la conductivité électrique est caractéristique de la présence du mode de transport électronique par effet tunnel ou saut d'électrons comme nous l'avions illustré dans la Figure 87 du paragraphe 3.2.7 de ce chapitre [129], suggérant alors la présence d'un seuil de percolation.

En revanche, pour des taux de dopage trop élevés ($> 70\%$), le seuil de percolation est dépassé, de plus, la barrière de potentiel est nettement affaiblie du fait de la concentration trop importante en porteurs de charge, ce qui explique à la fois la diminution de la conductivité électrique ainsi que la diminution du coefficient Seebeck [115, 117]. Ceci confirme les images MEB et s'explique par le fait qu'il est difficile de disperser complètement et de manière homogène les couches d'oxydes de graphène dans la solution initiale de gélification. Ainsi, on observe un phénomène d'agrégation des couches de rGO, conduisant à une structure de réseau hétérogène, ce qui ralentit le transport des électrons.

Les graphiques suivants illustrent à partir des données issues du Tableau 12, les différents mécanismes mis en jeu évoqués dans les paragraphes précédents (Figure 94) :

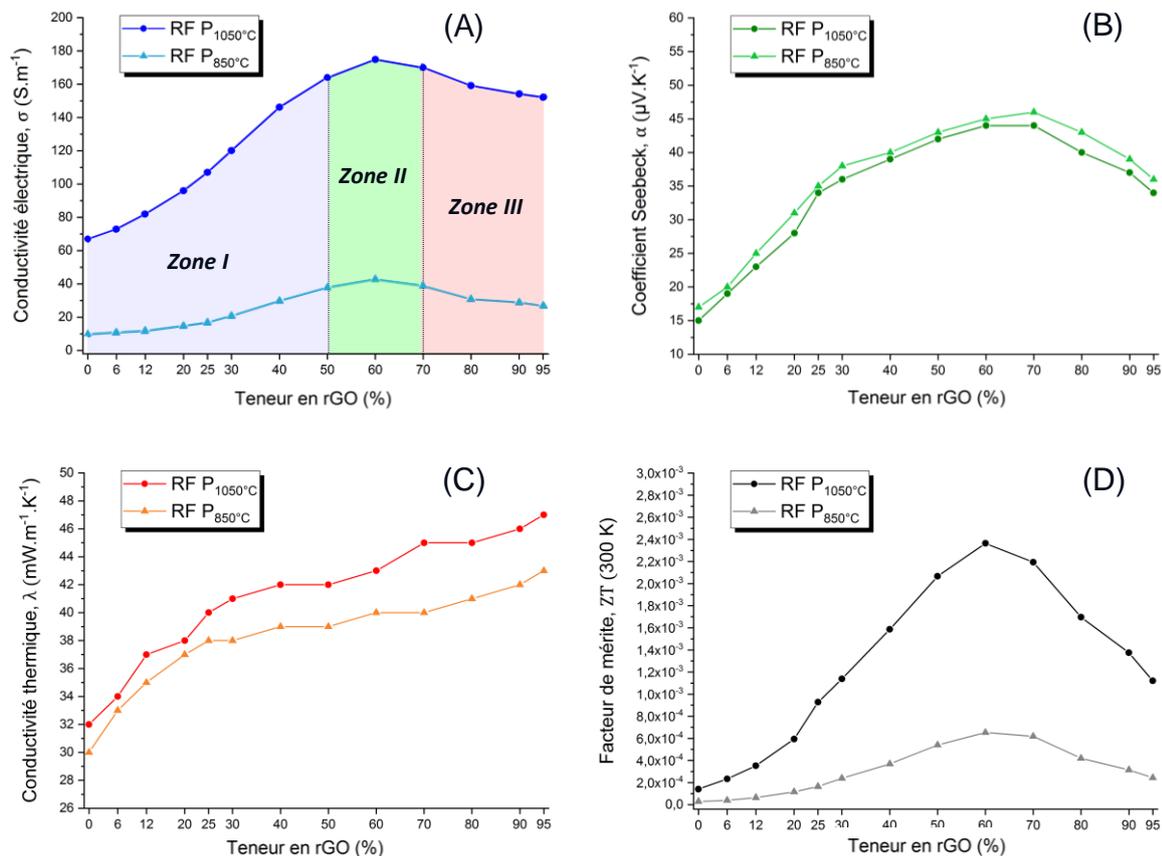


Figure 94 : Etude des propriétés thermoélectriques des xérogels RF pyrolysés à 850°C et 1050°C en fonction de la teneur en oxyde de graphène réduit, avec (A) conductivité électrique, (B) coefficient Seebeck, (C) conductivité thermique et (D) facteur de mérite

Ces graphiques représentent l'évolution des paramètres intervenant dans le calcul du facteur de mérite en fonction de la teneur en oxyde de graphène réduit (rGO %). On notera que le graphique représentant l'évolution de la conductivité électrique en fonction de la teneur en rGO (A) laisse apparaître un seuil de percolation ressemblant à celui rencontré dans la littérature Figure 87 du paragraphe 3.2.7, avec ici la zone I correspondant à l'augmentation de la

concentration en porteurs de charge (rGO %), la zone II correspondant au seuil de percolation pour laquelle le matériau présente les meilleures propriétés thermoélectriques et enfin la zone III qui correspond à un phénomène d'agrégation des feuillets de graphène dû à une mauvaise dispersion du fait de la teneur trop importante en charge dopante, conduisant ainsi à une baisse des propriétés thermoélectriques.

Finalement, on peut comparer ce nouveau matériau dopé à 60 % en rGO avec les matériaux organiques thermoélectriques issus de la littérature évoqués dans la Figure 28 du paragraphe 1.10 en fin de bibliographie [115-119]. Nous obtenons alors le graphique ci-dessous (Figure 95) :

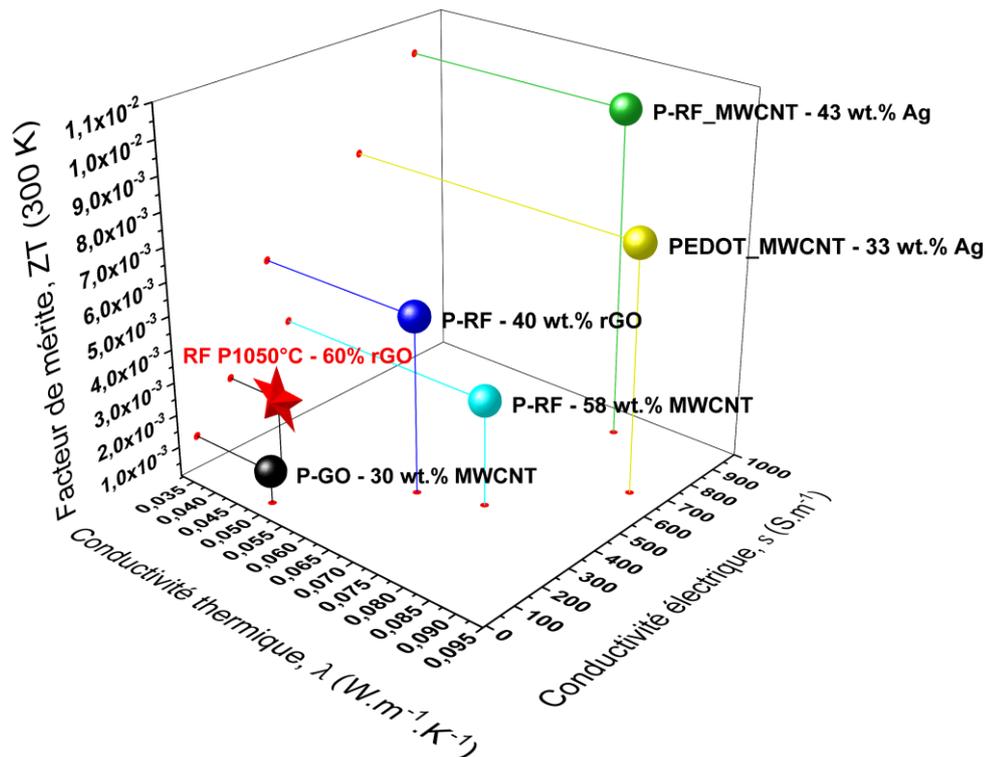


Figure 95 : Comparaison des propriétés thermoélectriques de quelques aérogels dopés issus de la littérature avec notre matériau xérogel RF pyrolysé à 1050°C et dopé à 60% en rGO (matérialisé par l'étoile rouge sur le graphique)

Pour conclure avec l'oxyde de graphène réduit en tant que dopant, nous pouvons dire que nous avons réussi à synthétiser un matériau organique thermoélectrique à base de résorcinol/formaldéhyde. En comparant ce matériau à ceux issus de la littérature, on remarque que celui-ci ne présente pas la plus grande valeur de facteur de mérite. En revanche, il est le matériau le plus performant en termes d'isolation thermique. On peut même dire que le xérogel RF P_{1050°C} + 60 % rGO présente les meilleures propriétés thermoélectriques avec un $Z\bar{T}_{(300\text{ K})} = 2,4 \times 10^{-3}$ pour une conductivité thermique inférieure à 50 mW.m⁻¹.K⁻¹ et une densité inférieure à 120 kg.m⁻³. Malheureusement, l'oxyde de graphène réduit étant un matériau onéreux, nous ne pouvons pas l'utiliser à l'échelle industrielle pour des applications de surface, avec de telles teneurs de dopage. En effet, le coût de revient d'un tel matériau serait trop élevé dans l'optique d'une isolation thermique sur une grande surface avec une épaisseur d'isolation de 1 cm. Ainsi, nous avons continué dans nos recherches en essayant d'autres types de charges conductrices comme des fibres telles que la fibre de basalte, la fibre de polyacrylonitrile oxydée (PANOX) ou encore des fibres de carbone broyé.

3.2.10 Dopage du xérogel RF avec différentes fibres conductrices

De la même manière qu'avec les autres types de charges, nous avons étudié les propriétés thermoélectriques en fonction de la quantité de fibres utilisées. Dans le cas de ce type de charges, nous sommes repartis du protocole de synthèse établi à l'origine (§ 3.2.3). En effet, il ne s'agit pas ici de sels métalliques ou bien de poudres d'oxyde : ce type de dopant n'a que très peu d'influence sur la chimie de synthèse. Afin d'effectuer la synthèse des matériaux, nous avons tout d'abord placé la quantité désirée de fibres dans un moule, avant d'y verser la solution de gélification.

Concernant les fibres de carbone broyé, les résultats n'ont pas été concluants, aucune plaque de xérogel n'a pu être obtenue. Ceci provient du fait qu'il était impossible de disperser de manière homogène les fibres de carbone broyé, celles-ci restant au fond du moule par gravité. Leur taille ne permet donc pas de les utiliser en tant que matrice dopante même à l'aide de l'appareil à ultrasons. Nous nous sommes donc ensuite concentrés sur la fibre de basalte 480 g.m⁻² et la fibre de PANOX 450 g.m⁻². Ces fibres possèdent une bonne tenue à la température, mais il n'est toutefois pas conseillé de les solliciter au-delà de 850°C. En effet, une pyrolyse au-delà de cette température entraîne un retrait ainsi que de grosses déformations de la fibre, ce qui conduit généralement à la fissuration du matériau après pyrolyse. Ainsi, nous avons fait varier la teneur en fibre de 0 % à 20 % en masse, dans le but de synthétiser des plaques de xérogels RF pyrolysées à 850°C, de 1 cm d'épaisseur. Les résultats des différentes propriétés thermoélectriques obtenues sont présentés ci-après (Tableau 13) :

<i>Echantillons</i>	<i>Propriétés</i>				
	Teneur en fibres (%)	λ (mW.m ⁻¹ .K ⁻¹)	σ (S.m ⁻¹)	α (μV.K ⁻¹)	$Z\bar{T}$ (300 K)
RF P_{850°C} + % PANOX	0%	30	10	17	2.9E-5
	2.5%	35.2	60	20	2.1E-4
	5%	36.8	141	24	6.6E-4
	7.5%	37.1	152	25	7.7E-4
	10%	37.3	159	25	8.0E-4
	12.5%	37.5	163	24	7.51E-4
	15%	37.6	165	22	6.4E-4
	17.5%	37.7	168	21	5.9E-4
	20%	37.9	170	21	5.9E-4
RF P_{850°C} + % Basalte	0%	30	10	17	2.9E-5
	2.5%	32.4	18	18	5.4E-5
	5%	32.9	33	19	1.1E-4
	7.5%	33.1	43	21	1.7E-4
	10%	33.3	52	22	2.3E-4
	12.5%	33.4	55	21	2.2E-4
	15%	33.5	59	20	2.1E-4
	17.5%	33.6	62	18	1.8E-4
	20%	33.7	64	17	1.7E-5

Tableau 13 : Propriétés thermoélectriques des xérogels RF pyrolysés à 850°C, avec un taux de dopage en fibre variant de 0% à 20%

De la même manière qu'avec l'oxyde de graphène réduit, ce tableau met en évidence l'amélioration des propriétés thermoélectriques avec l'ajout de fibres. On remarque également que les matériaux fibrés présentent tous les deux un facteur de mérite maximal pour une teneur massique en fibres d'environ 10 %, avec $Z\bar{T}_{(300\text{ K})} = 8 \times 10^{-4}$ pour le xérogel RF P_{850°C} avec les fibres de PANOX et $Z\bar{T}_{(300\text{ K})} = 2.3 \times 10^{-4}$ pour le xérogel RF P_{850°C} avec les fibres de basalte. Ainsi d'après ces résultats, la fibre de PANOX entraîne une performance thermoélectrique environ quatre fois supérieure à celle obtenue avec la fibre de basalte. Ceci s'explique principalement par le fait que la fibre de PANOX possède une conductivité électrique bien plus élevée que la fibre de basalte, avec $\sigma \approx 10^3 \text{ S.m}^{-1}$ pour le basalte et $\sigma \approx 10^5 \text{ S.m}^{-1}$ pour le PANOX. En revanche, nous ne connaissons pas l'influence de l'ajout de ces deux fibres sur le coefficient Seebeck ainsi que sur la conductivité thermique du matériau. Or il s'avère que le coefficient Seebeck est légèrement plus élevé avec la fibre de PANOX ($\alpha \approx 25 \mu\text{V.K}^{-1}$ avec 10 % en fibre) qu'avec la fibre de basalte ($\alpha \approx 22 \mu\text{V.K}^{-1}$ avec 10 % en fibre). On constate cependant que la conductivité thermique du matériau final est plus élevée dans le cas de la fibre de PANOX ($\lambda \approx 37 \text{ mW.m}^{-1.\text{K}^{-1}}$ avec 10 % en fibre) qu'avec la fibre de basalte ($\lambda \approx 33 \text{ mW.m}^{-1.\text{K}^{-1}}$ avec 10 % en fibre). Néanmoins, les valeurs de la conductivité thermique et du coefficient Seebeck de ces deux fibres restent similaires, comparées à l'écart de conductivité électrique, expliquant ainsi un tel écart de facteur de mérite.

Les graphiques suivants illustrent à partir des données issues du Tableau 13, l'évolution des différentes propriétés thermoélectriques en fonction de la teneur massique en fibres (Figure 96) :

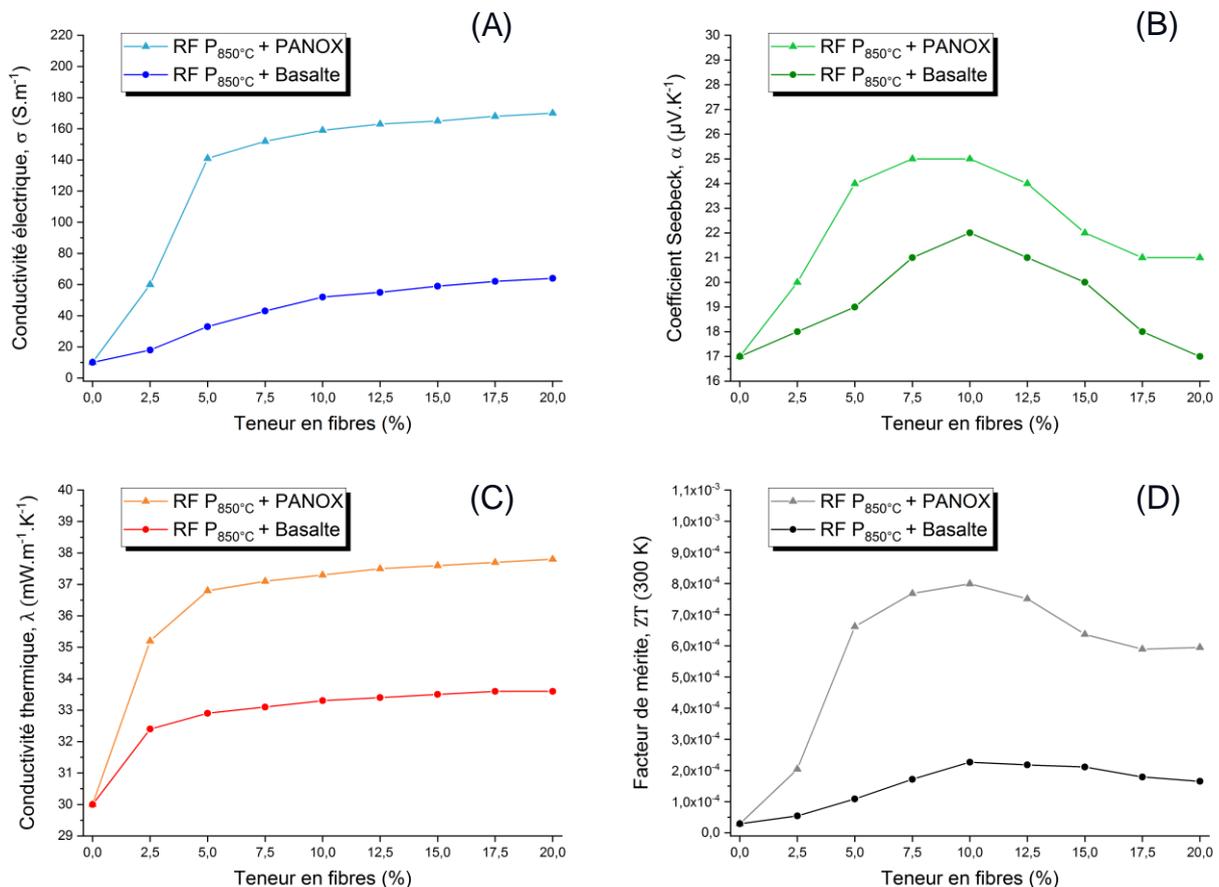


Figure 96 : Etude de propriétés thermoélectriques des xérogels RF pyrolysés à 850°C en fonction de la teneur en fibres de basalte et fibres de PANOX, avec (A) conductivité électrique, (B) coefficient Seebeck, (C) conductivité thermique et (D) facteur de mérite

La Figure 96 (D) laisse apparaître une teneur optimale en fibres de PANOX et en fibres de basalte comprise entre 7.5 % et 12.5 % permettant d'obtenir un facteur de mérite maximal. En revanche, contrairement au phénomène de percolation rencontré dans le cas de l'oxyde de graphène réduit, la conductivité électrique ne présente pas de diminution brusque avec l'augmentation du taux de dopage. Pour autant, malgré l'augmentation continue de la conductivité électrique, la conductivité thermique ne cesse d'augmenter et le coefficient Seebeck diminue à partir d'un taux de dopage excédant les 10 % en fibres. Ainsi, nous n'avons pas persisté avec des taux de dopage plus élevés permettant hypothétiquement d'atteindre le seuil de percolation. En effet, cela ne présente pas d'intérêt si le coefficient Seebeck continue de diminuer et si la conductivité thermique ne cesse d'augmenter. Le matériau ne serait ni un bon isolant thermique, ni un bon matériau thermoélectrique, seulement un bon matériau conducteur électrique. Nous noterons également que plus la quantité de fibres introduites dans le matériau est importante, plus celui-ci présentera une densité élevée, ce qui est également un point crucial quant à l'évaluation générale du matériau pour de futures applications. Finalement, nous sommes donc parvenus à synthétiser des xérogels RF fibrés, avec une température de pyrolyse de seulement 850°C et présentant des propriétés thermoélectriques intéressantes. Dans la suite de ces travaux, nous avons donc retenu le taux de dopage de 10 % en fibres. Les densités des xérogels RF P_{850°C} contenant 10 % de fibres de basalte et 10% de fibres de PANOX sont respectivement de $\rho_{\text{RF+basalte}} = 140 \text{ kg.m}^{-3}$ et $\rho_{\text{RF+PANOX}} = 130 \text{ kg.m}^{-3}$. Les images MEB qui suivent, illustrent l'arrangement de la matrice du gel autour des fibres de basalte et des fibres de PANOX (Figure 97) :

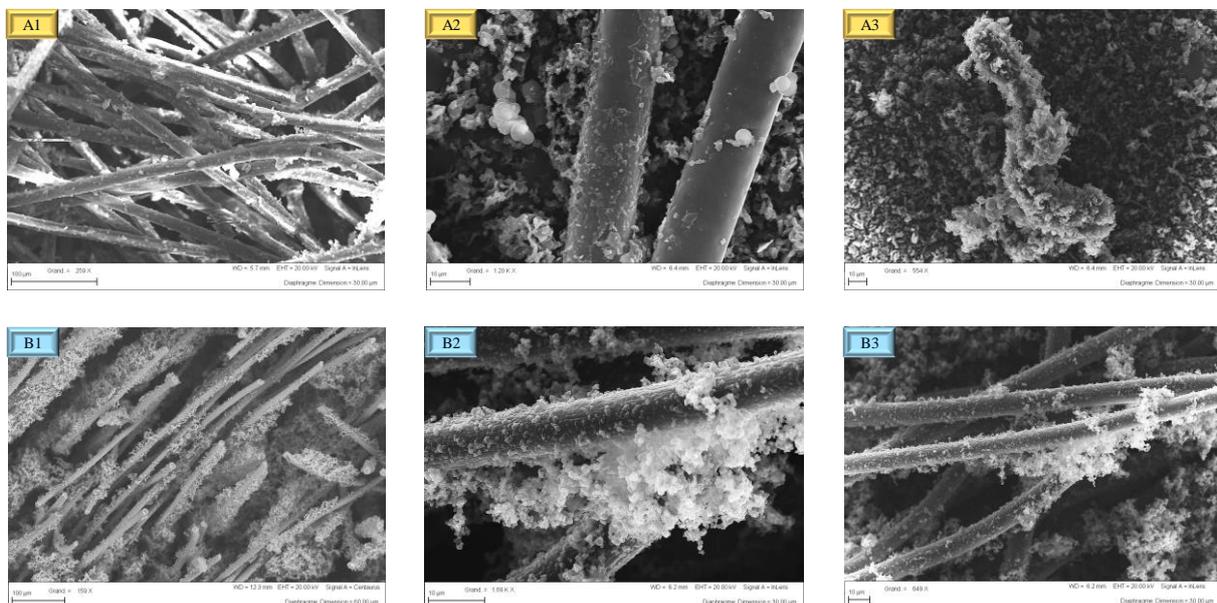


Figure 97 : Images MEB des xérogels RF pyrolysés à 850°C avec une teneur de 10% en fibres de basalte (A1, A2 et A3) et avec une teneur de 10% en fibre de PANOX (B1,B2 et B3)

D'après ces images, on s'aperçoit que la matrice RF a tendance à recouvrir la fibre. Ainsi, ces fibres jouent également le rôle de renfort mécanique qui permet une migration homogène du gel RF tout autour de celles-ci. De plus, à iso-épaisseur, la fibre de PANOX présente une densité plus faible ($\rho = 450 \text{ g.m}^{-3}$) que la fibre de basalte ($\rho = 480 \text{ g.m}^{-3}$), ce qui favorise la perméabilité capillaire en réduisant les tensions de surface entre les fibres et le gel RF [130, 131]. Ceci explique également la meilleure tenue mécanique remarquée avec la fibre de PANOX, à l'issue du procédé de pyrolyse.

3.2.11 Conclusion

Dans ce chapitre, les travaux expérimentaux ont dans un premier temps consisté à identifier les paramètres de synthèse permettant d'aboutir à grande échelle à des xérogels pyrolysés de résorcinol/formaldéhyde, présentant des propriétés thermoélectriques, tout en restant de bons isolants thermiques. Ainsi, l'étude des mécanismes de conduction électrique ainsi que l'influence des paramètres liés au procédé de pyrolyse sur les propriétés du matériau ont d'abord fait l'objet de notre étude.

Nous avons alors réussi à obtenir un xérogel thermoélectrique présentant un facteur de mérite $Z\bar{T}_{(300\text{ K})} = 1.4 \times 10^{-4}$, faisant suite à un procédé de pyrolyse à 1050°C (§ 3.2.6). Cependant, cette valeur restant faible, nous avons eu recours par la suite au dopage du matériau avec des charges conductrices électriques. Ainsi, nous avons utilisé des sels métalliques, de l'oxyde de graphène réduit et des fibres en tant que matrice dopante. Les essais ont consisté à étudier l'influence du taux de dopage sur la structure ainsi que sur les propriétés thermoélectriques du matériau dopé. Nous constatons que la dispersion de ces charges dans la matrice RF reste une phase délicate mais pourtant cruciale quant à l'obtention d'un matériau thermoélectrique présentant une bonne tenue mécanique. Ainsi, afin d'améliorer la qualité de leur dispersion, nous avons eu recours à un procédé de mélangeage par ultrasons. La microscopie par balayage électronique nous a alors permis d'évaluer la qualité de la dispersion et d'observer les structures des différents matériaux synthétisés. Cela nous a également permis de constater qu'il existait un taux de dopage optimal permettant d'obtenir un facteur de mérite maximal. Parmi les différents dopants utilisés, deux d'entre eux se distinguent du fait des propriétés thermoélectriques obtenues.

Tout d'abord, nous avons vu qu'avec un taux de dopage de 60 % en oxyde de graphène réduit, le xérogel pyrolysé à 1050°C présente un facteur de mérite $Z\bar{T}_{(300\text{ K})} = 2.4 \times 10^{-3}$. On notera que ce résultat est supérieur au facteur de mérite obtenu avec le matériau pur non pyrolysé, de treize ordres de grandeur ($Z\bar{T}_{(300\text{ K})} = 2.7 \times 10^{-16}$), ce qui démontre une grande amélioration des propriétés thermoélectriques. Cependant, un tel taux de dopage engendre un coût de synthèse trop conséquent pour être envisagé à l'échelle industrielle.

Puis, avec un taux de dopage de 10 % en fibres de PANOX, le xérogel pyrolysé à 850°C présente un facteur de mérite $Z\bar{T}_{(300\text{ K})} = 8.0 \times 10^{-4}$. De plus, ce matériau présente une faible densité $\rho = 130 \text{ kg.m}^{-3}$ et propose une bonne tenue mécanique. Par conséquent, il semble être le meilleur compromis compte tenu de son rapport coût/performance, pour d'éventuelles applications à l'échelle industrielle.

Les différentes propriétés thermoélectriques obtenues pour ces différents matériaux sont résumées dans le tableau ci-dessous (Tableau 14) :

<i>Echantillons</i>	<i>Propriétés</i>				
	λ (mW.m ⁻¹ .K ⁻¹)	σ (S.m ⁻¹)	α (μ V.K ⁻¹)	$Z\bar{T}$ (300 K)	ρ (kg.m ⁻³)
RF Xérogel (Pur)	25	1E-10	15	2.7E-16	70
RF P_{850°C}	30	10	17	2.9E-5	85
RF P_{1050°C}	32	67	15	1.4E-4	87
RF P_{1050°C} + 60% rGO	43	175	44	2.4E-3	118
RF P_{850°C} + 10% Basalte	33	52	22	2.3E-4	140
RF P_{850°C} + 10% PANOX	37	159	25	8.0E-4	130

Tableau 14 : Propriétés thermoélectriques des différents xérogels RF pyrolysés, avec différentes matrices dopantes

Finalement, le chapitre suivant fera l'objet d'une étude de performances en termes de puissance produite par récupération de chaleur (effet Seebeck). Nous aborderons ensuite quelques exemples d'applications identifiées en fonction du matériau sélectionné ainsi que de son architecture.

3.3 Références bibliographiques du chapitre 3

- [1] A. Degiovanni, Conductivité et diffusivité thermique des solides, 1994, Techniques de l'Ingénieur, traité Mesures et Contrôle-Doc, 2 (1994) 850.
- [2] Afnor, ISO 8301: 1991 Isolation thermique. Détermination de la résistance thermique et des propriétés connexes en régime stationnaire: Méthode flux métrique, in, AFNOR, 1991.
- [3] P. Thureau, Fluxmètres thermiques, Technique de l'ingénieur, (1996).
- [4] NETZSCH, Heat Flow Meter – HFM 436 Lambda - High Precision Instrument for Testing Insulating Materials Compliant to ASTM C518, ISO 8301, JIS A1412 and DIN EN 12667, https://www.paralab.pt/sites/default/files/pdf/HFM_436_Lambda_E_1013.pdf, (2002).
- [5] J.R. Macdonald, Impedance spectroscopy: emphasizing solid materials and systems, Applied Optics, 28 (1989) 1083.
- [6] S.L. Zelinka, L. Ortiz-Candelaria, D.S. Stone, D.R. Rammer, Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) as a tool for measuring corrosion of polymer-coated fasteners used in treated wood, Forest products journal. Vol. 59, nos. 1/2 (Jan./Feb. 2009): Pages 77-82., (2009).
- [7] F. Makhlooghiazad, J. Guazzagaloppa, L.A. O'Dell, R. Yunis, A. Basile, P.C. Howlett, M. Forsyth, The influence of the size and symmetry of cations and anions on the physicochemical behavior of organic ionic plastic crystal electrolytes mixed with sodium salts, Physical Chemistry Chemical Physics, 20 (2018) 4721-4731.
- [8] G.S. Ohm, Die galvanische Kette, mathematisch bearbeitet, TH Riemann, 1827.
- [9] J. Guazzagaloppa, A novel Organic Ionic Plastic Crystal electrolyte for sodium batteries Institute for Frontier Materials (IFM) - Melbourne, (2016).
- [10] L. Euler, Introduction à l'analyse infinitésimale, Chez Barrois, 1796.
- [11] U.-A. Riko, ZEM-3 Series - Seebeck Coefficient / Electric Resistance Measurement System, <https://www.ulvac.com/userfiles/files/Components/Thermal-Analysis-and-Coating/Thermoelectric-Testers/ZEM-3.pdf>, (2005) 2.
- [12] ZEISS, ZEISS GeminiSEM Family, [https://applications.zeiss.com/C125792900358A3F/0/8AA75F6A864B2BBAC1257E180037CCA0/\\$FILE/EN_4_0_011_095_GeminiSEM_rel_3_1.pdf](https://applications.zeiss.com/C125792900358A3F/0/8AA75F6A864B2BBAC1257E180037CCA0/$FILE/EN_4_0_011_095_GeminiSEM_rel_3_1.pdf), (2012).
- [13] J. Ruste, Microscopie électronique à balayage-Principe et équipement, Techniques de l'ingénieur, 33 (2013).
- [14] Micromeritics, Porométrie au mercure, <http://osug-www.osug.fr/IMG/pdf/6-H-DENIS-LTHE.pdf>, (2000).
- [15] P.-S. Laplace, Sur l'action capillaire, Suppl. au livre X, Traité de Mécanique Céleste, 349 (1806).
- [16] K. Suslick, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, in, vol. vol. 26, 517-541, J. Wiley & Sons, New York, New Work, 1998.
- [17] J. Daudon, Thermogravimétrie, P1260, Techniques de l'ingénieur, Paris, (2001).
- [18] M. Toledo, TGA/DSC 3+, https://www.mt.com/dam/Analytical/ThermalAnalysis/TA-PDF/TGA_DSC3+ Bro_fr_30247112_V05.15_Original_38481.pdf, (2012).
- [19] L. Karpenko-Jereb, V. Shaposhnik, Fritz pregl, inventor of quantitative elemental microanalysis of organic compounds, Journal of analytical chemistry, 67 (2012) 600-602.
- [20] R.C. Sahu, R. Patel, B.C. Ray, Removal of hydrogen sulfide using red mud at ambient conditions, Fuel processing technology, 92 (2011) 1587-1592.
- [21] M. Dr. Liliana Krotz and Dr. Guido Giuzzi - Thermo Fisher Scientific, ItalyThermo Scientific, Characterization of Polymers and Plastics (pellets, powders and films) by the Thermo Scientific FLASH 2000 Elemental Analyzer, https://www.brechbuehler.ch/fileadmin/redacteur/pdf/oea/FLASHSmart/app-notes/AN42230_Characterization_of_polymers_and_plastics_pellets_powders_and_film_by_the_Flash_2000.pdf, (2015).
- [22] Micromeritics, Performance Testing Porous Aluminas Using the TriStar 3000 <https://www.micromeritics.com/Repository/Files/ap140.pdf>, (2012).
- [23] L.-M. SUN, F. Meunier, Adsorption. aspects théoriques, Techniques de l'ingénieur. Génie des procédés, 2 (2003) J2730. 2731-J2730. 2716.
- [24] J. Rouquerol, F. Rouquerol, P. Llewellyn, G. Maurin, K.S. Sing, Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications, Academic press, 2013.
- [25] S. Brunauer, L.S. Deming, W.E. Deming, E. Teller, On a theory of the van der Waals adsorption of gases, Journal of the American Chemical Society, 62 (1940) 1723-1732.
- [26] M. Albi, Sciences et Technologies des Poudres, https://nte.mines-albi.fr/STP/res/STP_C2_10.svg, (2016).
- [27] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, H. Salzberg, Adsorption surface area and porosity, Journal of The Electrochemical Society, 114 (1967) 279C-279C.
- [28] M. Mirzaei, P.J. Hall, The control of porosity at nano scale in resorcinol formaldehyde carbon aerogels, Journal of Materials Science, 44 (2009) 2705-2713.
- [29] S. Gregg, K. Sing, W. Adsorption, surface area and porosity, London: Academic Press, (1982) 195-197.
- [30] D. Gantenbein, E. Berg-Hansen, R.E. Orten, Method for the manufacturing of a suspension comprising a calcium carbonate-comprising material, in, Google Patents, 2019.

- [31] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal of the American Chemical Society*, 40 (1918) 1361-1403.
- [32] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers, *Journal of the American Chemical Society*, 60 (1938) 309-319.
- [33] J. White, Literature review on adsorption cooling systems, (2012).
- [34] D.M. Young, A.D. Crowell, Physical adsorption of gases, in, Butterworths, 1962.
- [35] Wikipedia, PolyDADMAC, <https://en.wikipedia.org/wiki/PolyDADMAC>, (1957).
- [36] M.A. Hubbe, N. Wu, O.J. Rojas, S. Park, Permeation of a cationic polyelectrolyte into mesoporous silica: Part 3. Using adsorption isotherms to elucidate streaming potential results, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 381 (2011) 1-6.
- [37] G. He, S. Evers, X. Liang, M. Cuisinier, A. Garsuch, L.F. Nazar, Tailoring porosity in carbon nanospheres for lithium-sulfur battery cathodes, *Acs Nano*, 7 (2013) 10920-10930.
- [38] M.M. Bruno, N.G. Cotella, M.C. Miras, C.A. Barbero, A novel way to maintain resorcinol-formaldehyde porosity during drying: Stabilization of the sol-gel nanostructure using a cationic polyelectrolyte, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 362 (2010) 28-32.
- [39] R.W. Pekala, S.T. Mayer, J.L. Kaschmitter, R.L. Morrison, Method for making thin carbon foam electrodes, in, Google Patents, 1999.
- [40] R.W. Pekala, C.T. Alviso, Carbon aerogels and xerogels, *MRS Online Proceedings Library Archive*, 270 (1992).
- [41] R.W. Pekala, Low density, resorcinol-formaldehyde aerogels, in, Google Patents, 1989.
- [42] R. Pekala, F.-M. KONG, A synthetic route to organic aerogels-mechanism, structure, and properties, *Le Journal de Physique Colloques*, 50 (1989) C4-33-C34-40.
- [43] R. Pekala, J. Farmer, C. Alviso, T. Tran, S. Mayer, J. Miller, B. Dunn, Carbon aerogels for electrochemical applications, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 225 (1998) 74-80.
- [44] R. Pekala, C. Alviso, X. Lu, J. Gross, J. Fricke, New organic aerogels based upon a phenolic-furfural reaction, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 188 (1995) 34-40.
- [45] R. Pekala, C. Alviso, J. LeMay, Organic aerogels: a new type of ultrastructured polymer, in, Lawrence Livermore National Lab., CA (USA), 1991.
- [46] R. Pekala, C. Alviso, J. LeMay, Organic aerogels: microstructural dependence of mechanical properties in compression, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 125 (1990) 67-75.
- [47] R. Pekala, Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde, *Journal of Materials Science*, 24 (1989) 3221-3227.
- [48] G. Pajonk, A.V. Rao, N. Pinto, F. Ehrburger-Dolle, M.B. Gil, Monolithic carbon aerogels for fuel cell electrodes, in: *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 118, Elsevier, 1998, pp. 167-174.
- [49] C. Moreno-Castilla, F. Maldonado-Hódar, Carbon aerogels for catalysis applications: An overview, *Carbon*, 43 (2005) 455-465.
- [50] S.T. Mayer, J.L. Kaschmitter, R.W. Pekala, Carbon aerogel electrodes for direct energy conversion, in, Google Patents, 1997.
- [51] S.T. Mayer, J.L. Kaschmitter, R.W. Pekala, Method of low pressure and/or evaporative drying of aerogel, in, Google Patents, 1995.
- [52] B. Mathieu, B. Michaux, R. Pirard, O. Vant Cantfort, J.-P. Pirard, Synthesis of resorcinol-formaldehyde aerogels by the freeze-drying methods, in: *Annales de Chimie Science des Matériaux*, vol. 22, Elsevier Science, 1997, pp. 19-30.
- [53] B. Mathieu, S. Blacher, R. Pirard, J. Pirard, B. Sahouli, F. Brouers, Freeze-dried resorcinol-formaldehyde gels, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 212 (1997) 250-261.
- [54] C. Lin, J.A. Ritter, Carbonization and activation of sol-gel derived carbon xerogels, *Carbon*, 38 (2000) 849-861.
- [55] C. Lin, J. Ritter, Effect of synthesis pH on the structure of carbon xerogels, *Carbon*, 35 (1997) 1271-1278.
- [56] R. Kocklenberg, B. Mathieu, S. Blacher, R. Pirard, J.-P. Pirard, R. Sobry, G. Van den Bossche, Texture control of freeze-dried resorcinol-formaldehyde gels, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 225 (1998) 8-13.
- [57] R. Tannert, M. Schwan, L. Ratke, Reduction of shrinkage and brittleness for resorcinol-formaldehyde aerogels by means of a pH-controlled sol-gel process, *The Journal of Supercritical Fluids*, 106 (2015) 57-61.
- [58] A. Fung, G. Reynolds, Z. Wang, M. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Pekala, Relationship between particle size and magnetoresistance in carbon aerogels prepared under different catalyst conditions, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 186 (1995) 200-208.
- [59] G. Reynolds, A. Fung, Z. Wang, M. Dresselhaus, R. Pekala, The effects of external conditions on the internal structure of carbon aerogels, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 188 (1995) 27-33.
- [60] S. Hulsey, C. Alviso, F. Kong, R. Pekala, The Effect of Pyrolysis Temperature and Formulation on Pore Size Distribution and Surfacearea of Carbon Aerogels, *MRS Online Proceedings Library Archive*, 270 (1992).
- [61] E. Kinnertová, V. Slovák, Influence of catalyst amount on properties of resorcinol-formaldehyde xerogels, *Thermochimica Acta*, 660 (2018) 37-43.
- [62] J. Balach, L. Tamborini, K. Sapag, D.F. Acevedo, C.A. Barbero, Facile preparation of hierarchical porous carbons with tailored pore size obtained using a cationic polyelectrolyte as a soft template, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 415 (2012) 343-348.

- [63] B.K. ATIEH, Synthèse et procédé de fabrication d'un matériau superisolant, HUTCHINSON - Centre de recherche • Innovations Technologiques, (2014).
- [64] L. DUPUY, Synthèse organique et influence des paramètres de formulation sur les propriétés d'aérogels organiques, HUTCHINSON - Centre de recherche • Innovations Technologiques, (2014).
- [65] J. Kuhn, R. Brandt, H. Mehling, R. Petričević, J. Fricke, In situ infrared observation of the pyrolysis process of carbon aerogels, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 225 (1998) 58-63.
- [66] G. Biesmans, A. Mertens, L. Duffours, T. Woignier, J. Phalippou, Polyurethane based organic aerogels and their transformation into carbon aerogels, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 225 (1998) 64-68.
- [67] E. Fitzer, W. Schafer, S. Yamada, 82. The formation of glasslike by pyrolysis of nonmelting resins, *Carbon*, 6 (1968) 217.
- [68] G. Reichenauer, A. Emmerling, J. Fricke, R. Pekala, Microporosity in carbon aerogels, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 225 (1998) 210-214.
- [69] V. Bock, A. Emmerling, J. Fricke, Influence of monomer and catalyst concentration on RF and carbon aerogel structure, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 225 (1998) 69-73.
- [70] Y. Hanzawa, H. Hatori, N. Yoshizawa, Y. Yamada, Structural changes in carbon aerogels with high temperature treatment, *Carbon*, 40 (2002) 575-581.
- [71] E. Fitzer, W. Schaefer, S. Yamada, The formation of glasslike carbon by pyrolysis of polyfurfuryl alcohol and phenolic resin, *Carbon*, 7 (1969) 643-648.
- [72] S.A. Al-Muhtaseb, J.A. Ritter, Preparation and properties of resorcinol-formaldehyde organic and carbon gels, *Advanced Materials*, 15 (2003) 101-114.
- [73] L. Zuppiroli, M. Bussac, S. Paschen, O. Chauvet, L. Forro, Hopping in disordered conducting polymers, *Physical Review B*, 50 (1994) 5196.
- [74] P. Sheng, B. Abeles, Y. Arie, Hopping conductivity in granular metals, *Physical review letters*, 31 (1973) 44.
- [75] H.-J. Kim, D. Kim, S. Jung, S.N. Yi, Y.J. Yun, S.K. Chang, D.H. Ha, Charge transport in thick reduced graphene oxide film, *The Journal of Physical Chemistry C*, 119 (2015) 28685-28690.
- [76] J. Hosdez, Fissuration par fatigue de fontes à graphite sphéroïdal et vermiculaire : caractérisation des effets de la plasticité et d'un vieillissement thermique, in, 2017.
- [77] D. Pantea, H. Darmstadt, S. Kaliaguine, C. Roy, Electrical conductivity of conductive carbon blacks: influence of surface chemistry and topology, *Applied Surface Science*, 217 (2003) 181-193.
- [78] F. d'Ariane, Ébauche d'évaluation préalable pour le Défi concernant le.
- [79] J. Sánchez-González, A. Macías-García, M. Alexandre-Franco, V. Gómez-Serrano, Electrical conductivity of carbon blacks under compression, *Carbon*, 43 (2005) 741-747.
- [80] B. Hervé-Bazin, Les nanoparticules: Un enjeu majeur pour la santé au travail?, L'Éditeur: EDP Sciences, 2007.
- [81] N. Yoshizawa, H. Hatori, Y. Soneda, Y. Hanzawa, K. Kaneko, M.S. Dresselhaus, Structure and electrochemical properties of carbon aerogels polymerized in the presence of Cu²⁺, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 330 (2003) 99-105.
- [82] C. Moreno-Castilla, F.J. Maldonado-Hódar, J. Rivera-Utrilla, E. Rodríguez-Castellón, Group 6 metal oxide-carbon aerogels. Their synthesis, characterization and catalytic activity in the skeletal isomerization of 1-butene, *Applied Catalysis A: General*, 183 (1999) 345-356.
- [83] F. Maldonado-Hódar, C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla, Y. Hanzawa, Y. Yamada, Catalytic graphitization of carbon aerogels by transition metals, *Langmuir*, 16 (2000) 4367-4373.
- [84] F. Maldonado-Hódar, C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla, M. Ferro-García, Metal-carbon aerogels as catalysts and catalyst supports, in: *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 130, Elsevier, 2000, pp. 1007-1012.
- [85] F. Maldonado-Hódar, M. Ferro-García, J. Rivera-Utrilla, C. Moreno-Castilla, Synthesis and textural characteristics of organic aerogels, transition-metal-containing organic aerogels and their carbonized derivatives, *Carbon*, 37 (1999) 1199-1205.
- [86] C. Lin, J.A. Ritter, B.N. Popov, Development of Carbon-Metal Oxide Supercapacitors from Sol-Gel Derived Carbon-Ruthenium Xerogels, *Journal of The Electrochemical Society*, 146 (1999) 3155-3160.
- [87] E. Bekyarova, K. Kaneko, Structure and Physical Properties of Tailor-Made Ce, Zr-Doped Carbon Aerogels, *Advanced Materials*, 12 (2000) 1625-1628.
- [88] Z. Xu, Y. Zhang, P. Li, C. Gao, Strong, conductive, lightweight, neat graphene aerogel fibers with aligned pores, *Acs Nano*, 6 (2012) 7103-7113.
- [89] M.A. Worsley, P.J. Pauzuskie, T.Y. Olson, J. Biener, J.H. Satcher Jr, T.F. Baumann, Synthesis of graphene aerogel with high electrical conductivity, *Journal of the American Chemical Society*, 132 (2010) 14067-14069.
- [90] D. Sim, D. Liu, X. Dong, N. Xiao, S. Li, Y. Zhao, L.-J. Li, Q. Yan, H.H. Hng, Power factor enhancement for few-layered graphene films by molecular attachments, *The Journal of Physical Chemistry C*, 115 (2011) 1780-1785.
- [91] X. Du, I. Skachko, A. Barker, E.Y. Andrei, Approaching ballistic transport in suspended graphene, *Nature nanotechnology*, 3 (2008) 491.
- [92] A. Boulrouah, Propriétés thermiques et électriques de composites à base de nanotubes de carbone et application à la détection de gaz, in, 2011.

- [93] E.T. Thostenson, T.-W. Chou, Processing-structure-multi-functional property relationship in carbon nanotube/epoxy composites, *Carbon*, 44 (2006) 3022-3029.
- [94] J.-F. Silvain, C. Vincent, J.-M. Heintz, N. Chandra, Novel processing and characterization of Cu/CNF nanocomposite for high thermal conductivity applications, *Composites Science and Technology*, 69 (2009) 2474-2484.
- [95] P. Raghavan, X. Zhao, J. Manuel, G.S. Chauhan, J.-H. Ahn, H.-S. Ryu, H.-J. Ahn, K.-W. Kim, C. Nah, Electrochemical performance of electrospun poly (vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)-based nanocomposite polymer electrolytes incorporating ceramic fillers and room temperature ionic liquid, *Electrochimica Acta*, 55 (2010) 1347-1354.
- [96] R. Prasanth, N. Shubha, H.H. Hng, M. Srinivasan, Effect of nano-clay on ionic conductivity and electrochemical properties of poly (vinylidene fluoride) based nanocomposite porous polymer membranes and their application as polymer electrolyte in lithium ion batteries, *European Polymer Journal*, 49 (2013) 307-318.
- [97] I. Nam, H.-K. Lee, J. Jang, Electromagnetic interference shielding/absorbing characteristics of CNT-embedded epoxy composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 42 (2011) 1110-1118.
- [98] Y.-Q. Li, S.-Y. Fu, Y.-W. Mai, Preparation and characterization of transparent ZnO/epoxy nanocomposites with high-UV shielding efficiency, *Polymer*, 47 (2006) 2127-2132.
- [99] A. Laachachi, D. Ruch, F. Addiego, M. Ferriol, M. Cochez, J.-M.L. Cuesta, Effect of ZnO and organo-modified montmorillonite on thermal degradation of poly (methyl methacrylate) nanocomposites, *Polymer Degradation and Stability*, 94 (2009) 670-678.
- [100] O.K. Johnson, G.C. Kaschner, T.A. Mason, D.T. Fullwood, G. Hansen, Optimization of nickel nanocomposite for large strain sensing applications, *Sensors and Actuators A: Physical*, 166 (2011) 40-47.
- [101] Y.R. Hernandez, A. Gryson, F.M. Blighe, M. Cadek, V. Nicolosi, W.J. Blau, Y.K. Gun'ko, J.N. Coleman, Comparison of carbon nanotubes and nanodisks as percolative fillers in electrically conductive composites, *Scripta Materialia*, 58 (2008) 69-72.
- [102] D. Chung, Electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon materials, *Carbon*, 39 (2001) 279-285.
- [103] Sigma-Aldrich, <https://www.sigmaaldrich.com/france.html>, (2018).
- [104] Ferlam, <https://www.ferlam.fr/>, (2018).
- [105] SGL-Group, <https://www.sglcarbon.com/en/>, (2018).
- [106] R. Payerne, Structure et propriétés électroniques à différentes échelles de systèmes modèles de polymères conducteurs et semi-conducteurs, in, 2004.
- [107] R. Zallen, C.M. Penchina, The physics of amorphous solids, *American Journal of Physics*, 54 (1986) 862-863.
- [108] S. Kirkpatrick, Percolation and conduction, *Reviews of modern physics*, 45 (1973) 574.
- [109] Q. Yuan, D. Wu, Low percolation threshold and high conductivity in carbon black filled polyethylene and polypropylene composites, *Journal of applied polymer science*, 115 (2010) 3527-3534.
- [110] F. Gubbels, R. Jérôme, P. Teysie, E. Vanlathem, R. Deltour, A. Calderone, V. Parente, J.-L. Brédas, Selective localization of carbon black in immiscible polymer blends: a useful tool to design electrical conductive composites, *Macromolecules*, 27 (1994) 1972-1974.
- [111] Softtonic, Statistica, <https://statistica.fr.softonic.com/>, (2016).
- [112] M. Ciszewski, E. Szatkowska, A. Koszorek, M. Majka, Carbon aerogels modified with graphene oxide, graphene and CNT as symmetric supercapacitor electrodes, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28 (2017) 4897-4903.
- [113] Wikipédia, Graphène, <https://fr.wikipedia.org/wiki/Graph%C3%A8ne>, (2019).
- [114] D.M. Rowe, CRC handbook of thermoelectrics, CRC press, 1995.
- [115] L. Zhao, J. Zhao, X. Sun, Q. Li, J. Wu, A. Zhang, Enhanced thermoelectric properties of hybridized conducting aerogels based on carbon nanotubes and pyrolyzed resorcinol-formaldehyde resin, *Synthetic Metals*, 205 (2015).
- [116] L. Zhao, X. Sun, Z. Lei, J. Zhao, J. Wu, Q. Li, A. Zhang, Thermoelectric behavior of aerogels based on graphene and multi-walled carbon nanotube nanocomposites, *Composites Part B: Engineering*, 83 (2015) 317-322.
- [117] X. Sun, J. Zhao, L. Zhao, J. Wu, Q. Li, Thermoelectric performance of conducting aerogels based on carbon nanotube/silver nanocomposites with ultralow thermal conductivity, *RSC Advances*, 6 (2016) 109878-109884.
- [118] X. Sun, Y. Wei, J. Li, J. Zhao, L. Zhao, Q. Li, Ultralight conducting PEDOT: PSS/carbon nanotube aerogels doped with silver for thermoelectric materials, *Science China Materials*, 60 (2017) 159-166.
- [119] Z. Lei, Y. Yan, J. Feng, J. Wu, G. Huang, X. Li, W. Xing, L. Zhao, Enhanced power factor within graphene hybridized carbon aerogels, *RSC Advances*, 5 (2015) 25650-25656.
- [120] S. Suzuki, C. Bower, Y. Watanabe, O. Zhou, Work functions and valence band states of pristine and Cs-intercalated single-walled carbon nanotube bundles, *Applied Physics Letters*, 76 (2000) 4007-4009.
- [121] A. Benayad, H.-J. Shin, H.K. Park, S.-M. Yoon, K.K. Kim, M.H. Jin, H.-K. Jeong, J.C. Lee, J.-Y. Choi, Y.H. Lee, Controlling work function of reduced graphite oxide with Au-ion concentration, *Chemical Physics Letters*, 475 (2009) 91-95.

- [122] J. Zide, D. Vashaee, Z. Bian, G. Zeng, J. Bowers, A. Shakouri, A. Gossard, Demonstration of electron filtering to increase the Seebeck coefficient in In_{0.53}Ga_{0.47}As/In_{0.53}Ga_{0.28}Al_{0.19}As superlattices, *Physical Review B*, 74 (2006) 205335.
- [123] A. Minnich, M. Dresselhaus, Z. Ren, G. Chen, Bulk nanostructured thermoelectric materials: current research and future prospects, *Energy & Environmental Science*, 2 (2009) 466-479.
- [124] C. Meng, C. Liu, S. Fan, A promising approach to enhanced thermoelectric properties using carbon nanotube networks, *Advanced Materials*, 22 (2010) 535-539.
- [125] J. Martin, L. Wang, L. Chen, G. Nolas, Enhanced Seebeck coefficient through energy-barrier scattering in PbTe nanocomposites, *Physical Review B*, 79 (2009) 115311.
- [126] D.-K. Ko, Y. Kang, C.B. Murray, Enhanced thermopower via carrier energy filtering in solution-processable Pt-Sb₂Te₃ nanocomposites, *Nano letters*, 11 (2011) 2841-2844.
- [127] M. He, J. Ge, Z. Lin, X. Feng, X. Wang, H. Lu, Y. Yang, F. Qiu, Thermopower enhancement in conducting polymer nanocomposites via carrier energy scattering at the organic-inorganic semiconductor interface, *Energy & Environmental Science*, 5 (2012) 8351-8358.
- [128] S.V. Faleev, F. Léonard, Theory of enhancement of thermoelectric properties of materials with nano-inclusions, *Physical Review B*, 77 (2008) 214304.
- [129] M.a.C. Gutiérrez, F. Rubio, F. Del Monte, Resorcinol-formaldehyde polycondensation in deep eutectic solvents for the preparation of carbons and carbon-carbon nanotube composites, *Chemistry of materials*, 22 (2010) 2711-2719.
- [130] Q.T. Nguyen, Analyse expérimentale et numérique de la compaction des renforts fibreux: Application pour la perméabilité, in, 2011.
- [131] D. Lecointe, Caractérisation et simulation des processus de transferts lors d'injection de résine pour le procédé RTM, in, 1999.

Étude des performances et applications

Sommaire

4.1	Étude des performances	192
4.1.1	Fabrication du module thermoélectrique.....	192
4.1.2	Réalisation du banc d'essai.....	196
4.1.3	Calculs de la puissance produite par effet Seebeck	197
4.1.4	Étude de l'influence de l'épaisseur et de la surface du matériau	201
4.2	Exemple d'application	204
4.2.1	Introduction	204
4.2.2	Système de détection de défaillance.....	204
4.3	Autres applications et perspectives.....	216
4.4	Références bibliographiques du chapitre 4	222

4.1 Étude des performances

4.1.1 Fabrication du module thermoélectrique

Le chapitre précédent visait essentiellement à l'élaboration du matériau, la caractérisation de ses propriétés structurales ainsi qu'à l'évaluation de ses propriétés thermoélectriques. Ce chapitre porte davantage sur le calcul des performances du module thermoélectrique composé d'un des matériaux précédemment sélectionnés. Ainsi, la première étape se doit d'être la fabrication d'un tel module. Comme nous l'avons vu, dans le cadre de ces travaux, les semi-conducteurs utilisés sont des matériaux de type xérogels RF pyrolysés avec un certain taux de dopage en charges conductrices. Ils sont alors très poreux et donc fragiles. Il est donc difficile d'élaborer des architectures complexes pour la fabrication d'un module thermoélectrique complet avec ce type de matériau. Par conséquent, nous nous sommes tout d'abord consacrés à la fabrication de modules thermoélectriques ne comportant qu'un seul type de matériau, tout en ayant conscience de la perte de rendement occasionnée en s'affranchissant de jonctions avec deux types de matériaux (type n et type p). Toutefois, contrairement aux matériaux usuels du commerce pour lesquels il est difficile de concevoir un module de grande surface, du fait de leur complexité de synthèse et de leur grande rigidité, les matériaux organiques thermoélectriques de type gels offrent la possibilité de fabriquer un module thermoélectrique d'une grande surface : la dimension du module ne dépend que de la taille du moule utilisé durant la synthèse. Il est donc possible dans notre cas de concevoir des modules de 30 cm de côté, par exemple : nous espérons compenser ainsi la perte de rendement occasionnée du fait de l'usage d'un seul type de matériau. L'autre raison de ce choix est que le matériau élaboré dans le cadre de cette étude est un excellent isolant thermique et va donc être largement sollicité pour des applications d'isolation thermique. Cependant, afin d'éviter de fragiliser le matériau et de diminuer son pouvoir d'isolation thermique en créant des ponts thermiques, il n'est pas possible d'assembler notre module avec des plots d'une surface aussi petite que celle des plots que l'on trouve dans les modules du commerce (quelques mm²). Par ailleurs, on notera que dans le cadre d'une application d'isolation thermique, le matériau peut être mis sous vide dans une enveloppe (plastique dans notre cas) étanche afin de réduire davantage la conductivité thermique globale du système (module + enveloppe) : on parlera alors de panneau d'isolation sous vide thermoélectrique (PIVT).

Finalement la fabrication du module consiste alors à placer le xérogel RF dopé et pyrolysé entre deux éléments conducteurs électriques. La première difficulté a donc été de trouver l'élément conducteur électrique adéquat pour notre système : nous ne pouvons pas ici utiliser un élément trop rigide, les résistances de contact seraient trop importantes : en effet, notre matériau étant relativement flexible et très poreux, il comporte beaucoup d'aspérités de surface. Afin d'optimiser le passage du courant il faut donc utiliser un élément conducteur électrique épousant le plus possible la surface du matériau afin de diminuer les résistances de contact et ainsi optimiser la performance thermoélectrique. Nous avons alors tout d'abord utilisé des plaques d'aluminium et de cuivre d'épaisseur 25 µm provenant de la société GoodFellow [1]. Hélas il s'est avéré que celles-ci étaient de trop faible épaisseur et avaient tendance à se déchirer trop facilement. Nous avons alors opté pour une épaisseur de plaque plus adaptée, à savoir 50 µm. Ensuite, nous avons soudé sur chacune des plaques conductrices, un câble électrique standard (0.6 mm de diamètre) par lequel on récupère le courant électrique produit. Nous avons remarqué qu'il était bien plus simple de souder le câble électrique sur les plaques de cuivre que sur les

plaques d'aluminium, ces dernières nécessitant un procédé d'abrasion supplémentaire avec l'ajout d'une pâte thermique. Nous avons alors finalement choisi d'utiliser les plaques de cuivre de 50 μm pour la suite.

Ensuite, afin de permettre la mise sous vide du module tout en protégeant le matériau et en évitant les courts-circuits, nous avons utilisé une poche d'un film isolant électrique (transversalement) recouvrant l'ensemble du matériau et laissant le passage pour les câbles électriques de sortie. Le film isolant électrique utilisé dans le cadre de ces travaux provient de la société REXOR, il est composé de trois couches, à savoir une couche d'aluminium comprise entre deux couches de polyéthylène (PE) [2]. L'avantage de la mise sous vide est double : elle permet tout d'abord une meilleure cohésion du matériau car le vide va maintenir les plaques conductrices au matériau en réduisant les résistances de contact. Les plaques de cuivre vont ainsi épouser parfaitement toutes les aspérités de surface. De ce fait, quasiment toute la surface du matériau est fonctionnalisée et participe à la production d'électricité, ce qui contribue à l'amélioration de ses performances thermoélectriques. L'autre avantage est que le vide permet de diminuer la conductivité thermique globale du module (qui est déjà faible), pour atteindre des valeurs de l'ordre de $\lambda < 15 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, ce qui rend le système très attractif pour des applications d'isolations thermiques. Cependant, il est important de noter que la présence du vide va également impacter les échanges de flux thermiques ce qui peut dans certains cas (selon les conditions extérieures) avoir un effet négatif sur les performances thermoélectriques dû à la diminution du flux thermique en entrée du module et venir ainsi contrebalancer le côté positif de la présence du vide. L'ensemble (matériau avec les deux plaques de cuivre et les câbles électriques en sortie) est placé dans une poche du film plastique puis positionné dans la machine sous vide afin de tirer le vide et de faire la dernière soudure pour finaliser le panneau sous vide. Nous avons alors immédiatement rencontré une des plus grandes difficultés dans la fabrication de nos modules thermoélectriques : le passage de câble obligatoire pour récupérer le courant électrique ne permet pas l'obtention d'une soudure étanche et s'accompagne de la perte de vide immédiate ainsi que du décollement des plaques conductrices.

Par conséquent nous avons dû trouver une alternative permettant la récupération de courant tout en maintenant l'enveloppe du système étanche. Alors, nous avons eu recours à un câble électrique ultra mince, en cuivre, d'une épaisseur inférieure à 250 μm et recouvert d'un adhésif pouvant résister à une température jusqu'à 90°C et pouvant supporter jusqu'à 230 V en tension de sortie. Il provient de la société Next Tape [3]. Ainsi, nous avons directement réalisé un point de soudure sur les deux plaques de cuivre de 50 μm auxquelles nous avons relié ce câble électrique extra plat. La soudure réalisée par la machine sous vide à plus de 100°C vient alors fondre l'adhésif autour du câble, permettant d'obtenir une soudure homogène et étanche tout autour du câble électrique en cuivre. L'extrémité des deux câbles de cuivre à l'extérieur de l'enveloppe est ensuite reliée aux câbles électriques initiaux afin de faciliter l'utilisation du module. La figure suivante représente les différents éléments constituant le PIVT (Figure 98) :

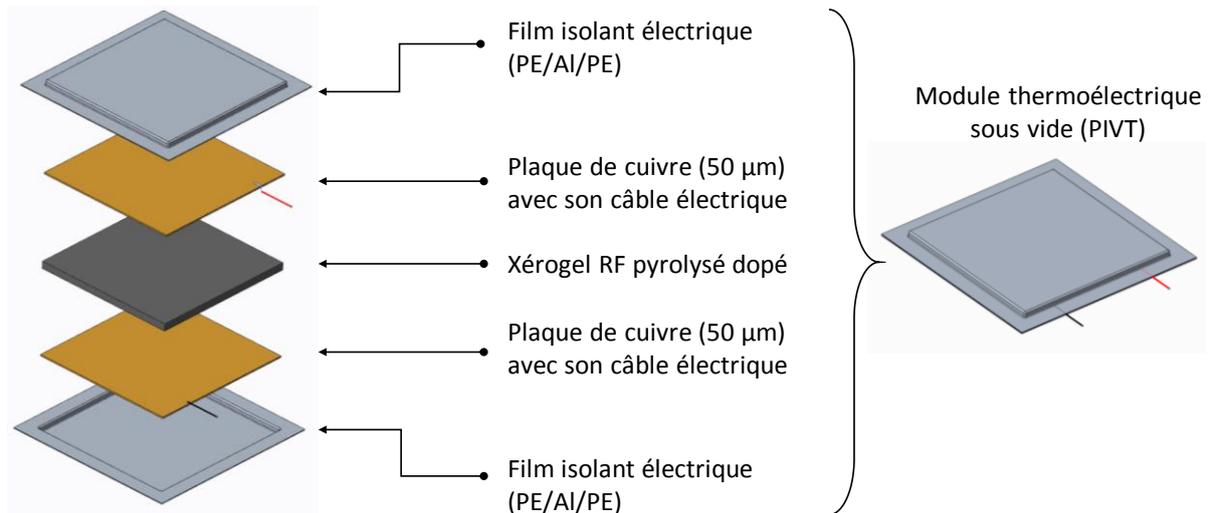


Figure 98 : Schéma représentant les différents éléments constituant le module thermoélectrique sous vide

Afin de s'assurer de la bonne étanchéité de l'enveloppe nous avons effectué un test à l'aide d'un capteur de force provenant de la société GO TRONIC [4]. Le capteur est alimenté en 5 V et relie la contrainte mécanique à une tension de sortie. En effet, une modification de pression dans l'enveloppe liée à la perte du vide, entraîne une modification de la contrainte mécanique du capteur de force et donc un signal de sortie différent, selon l'équation suivante, spécifique à ce capteur :

$$Force = 15.311e^{(5.199 \frac{Tension\ de\ sortie}{Tension\ en\ entrée})} \quad \text{Eq. (IV.1)}$$

Ainsi, grâce à la connaissance de la tension d'alimentation du capteur de force en entrée et par lecture de la tension de sortie, il est possible de déterminer la force en Newton exercée sur le capteur, dans l'enveloppe sous vide. Puis, par la connaissance de la surface de ce capteur, on peut alors déterminer la pression correspondante. Cependant, il est important de noter que la valeur de la pression de mise sous vide est soumise à beaucoup d'incertitude, notamment à cause de pertes de charges. D'autre part, le capteur de force utilisé possède lui-même sa propre incertitude (de l'ordre de 5 %). Par conséquent, cette méthode de mesure n'est pas faite pour calculer une valeur exacte de la pression mais plutôt pour faire des études comparatives afin d'évaluer des tendances et des écarts de pression par rapport à une pression de référence entre deux systèmes différents. Nous avons alors réalisé un test d'étanchéité en comparant l'évolution de la pression dans l'enveloppe contenant le module thermoélectrique utilisant des câbles électriques standards (menant à une perte rapide du vide) et celle dans l'enveloppe avec le module thermoélectrique utilisant les câbles électriques d'une épaisseur de 250 μm provenant de Next Tape. Les résultats apparaissent dans le graphique ci-dessous (Figure 99) :

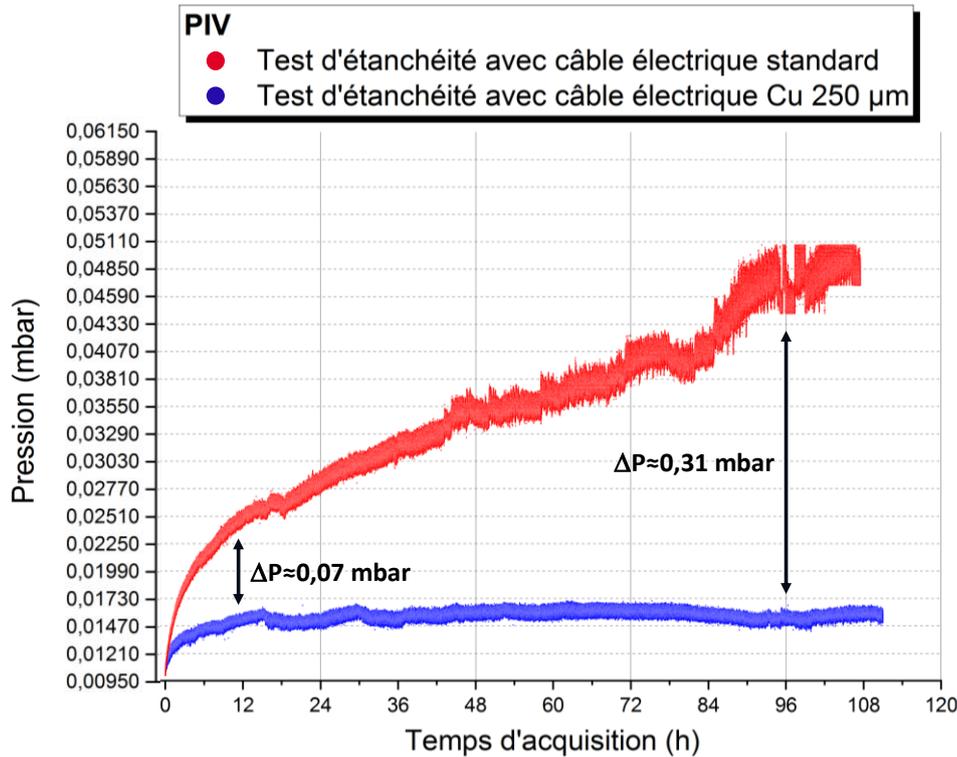


Figure 99 : Test d'étanchéité avec un capteur de force de GO TRONIC. Comparaison des écarts de pression entre le module thermoélectrique utilisant des câbles électriques standards et celui utilisant les câbles électriques en cuivre d'une épaisseur de 250 µm de Next Tape.

D'après ce graphique, on remarque tout d'abord que les deux systèmes connaissent une remontée soudaine de pression dès les premières heures. Ceci est certainement dû au dégazage du matériau, du fait de sa grande porosité. En revanche, on note que la pression a tendance à se stabiliser dans le cas de l'utilisation des câbles en cuivre d'une épaisseur de 250 µm, alors qu'elle ne cesse d'augmenter dans le cas de l'utilisation de câbles électriques standards. En effet, la courbe bleue se stabilise rapidement aux alentours de 0.015 mbar alors que la courbe rouge possède un écart de pression avec la courbe bleue d'environ 0.07 mbar au bout de 12 h d'acquisition puis de 0.31 mbar au bout de 4 jours d'acquisition. Nous pouvons donc en conclure que l'étanchéité de l'enveloppe contenant le module utilisant les câbles électriques en cuivre d'épaisseur 250 µm semble être conservée dans le temps. Toutefois, afin de s'en assurer, des analyses complémentaires, sur des durées plus longues avec des variations de température sont nécessaires, mais ne font pas l'objet d'une étude dans ce manuscrit.

Finalement, nous avons maintenant réalisé notre module thermoélectrique dans une enveloppe sous vide. Cependant, avant de pouvoir tester ses performances, il est nécessaire de réaliser un banc d'essai permettant d'effectuer nos tests. Ainsi, cela sera l'objet de ce qui va suivre. Une photo d'un de nos modules thermoélectriques est présentée ci-dessous à titre d'exemple (Figure 100) :

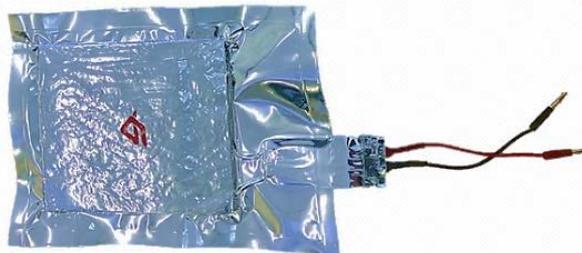


Figure 100 : Photo d'un module thermoélectrique sous vide à base de xérogel de RF pyrolysé

4.1.2 Réalisation du banc d'essai

Afin d'évaluer les performances du module thermoélectrique, nous devons utiliser un appareillage qui permette de le caractériser à la fois thermiquement et électriquement. Concernant la partie thermique, nous disposons d'une plaque chauffante avec différents thermostats permettant de contrôler la température maximale à atteindre côté chaud. Nous ne dépasserons jamais les 75°C, du fait de la nature plastique de l'enveloppe sous vide. Une source froide, matérialisée par un bac d'eau avec des packs de glace nous permet de maintenir le côté froid à une température inférieure à 20°C durant toute la durée de l'essai. Ainsi, le matériau placé entre la source chaude et la source froide, subit une montée en température jusqu'à atteindre une différence de température de l'ordre de 50°C. La température est contrôlée à l'aide de thermocouples placés de part et d'autre du matériau et reliés à une centrale d'acquisition. Une fois la différence de température désirée atteinte, la chauffe est stoppée et la différence de température commence à diminuer jusqu'à atteindre la température ambiante côté chaud.

Concernant la partie électrique, une mesure du courant et de la tension est nécessaire, à l'aide d'un multimètre. Si on veut pouvoir déterminer le point de fonctionnement optimal, à savoir le point de puissance maximum (PPM), il est nécessaire d'utiliser un dispositif à résistance variable (rhéostat) et de régler la valeur de la résistance pour laquelle la tension à vide E_0 délivrée par le module thermoélectrique est divisée par deux. Ce cas arrive lorsque l'on réalise une adaptation d'impédance de sorte que la résistance interne du module soit égale à la résistance de charge [5, 6]. Pour ce faire, nous avons utilisé une boîte à décade permettant de faire varier la résistance de charge jusqu'à une précision de 0.01 Ω . Un tel générateur thermoélectrique (TEG) de résistance interne R_{int} , associé à une résistance de charge R_c ainsi qu'un voltmètre afin de mesurer la tension de sortie V_s peut se modéliser par le schéma électrique suivant (Figure 101) :

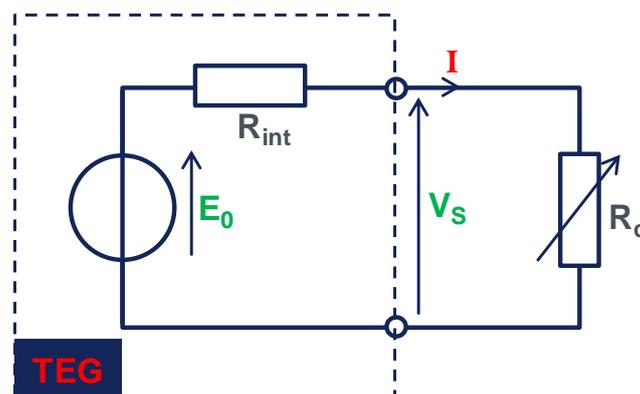


Figure 101 : Schéma électrique du banc d'essai permettant la caractérisation du générateur thermoélectrique (TEG)

Finalement, le banc d'essai utilisé dans le cadre de cette étude est présenté dans la figure suivante (Figure 102) :

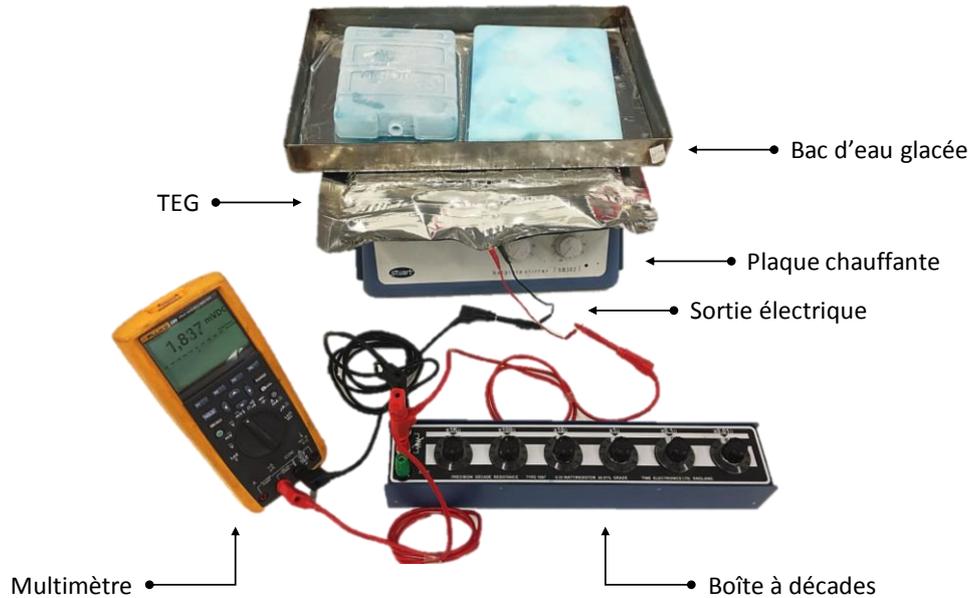


Figure 102 : Photo du banc d'essai permettant la caractérisation du générateur thermoélectrique (TEG)

4.1.3 Calculs de la puissance produite par effet Seebeck

Nous avons maintenant un banc d'essai opérationnel ainsi que plusieurs modules thermoélectriques à base de xérogels de RF dopés et pyrolysés. Nous pouvons maintenant évaluer leur performance thermoélectrique et comparer ces différents résultats avec les résultats de calculs se basant sur les expressions théoriques évoquées lors du chapitre I utilisant les valeurs des propriétés thermoélectriques mesurées expérimentalement lors du chapitre III et en tenant compte de la diminution de la conductivité thermique du fait de la mise sous vide du matériau.

L'étude bibliographique du chapitre I nous a permis de nous familiariser avec le formalisme mathématique visant à l'évaluation des performances des modules thermoélectriques à effet Seebeck. Il repose sur la combinaison des équations de transferts thermiques et les équations standards de la thermoélectricité qui prennent en considération les effets Seebeck, Fourier et Joule. Ainsi, pour l'évaluation de la performance des matériaux évoqués au chapitre précédent, nous nous appuyerons sur trois modèles établis au paragraphe 1.6.2 du chapitre I pour obtenir la puissance électrique fournie par le module thermoélectrique. Ils sont rappelés ci-dessous :

Modèle 1

avec :

$$P_e = \eta_{max} \cdot Q_c \quad \text{Eq. (IV.2)}$$

et :

$$Q_c = \alpha I T_c + K \Delta T - \frac{1}{2} R I^2 \quad \text{Eq. (IV.3)}$$

$$\eta_{max} = \frac{T_c - T_f}{T_c} \frac{\sqrt{1 + Z\bar{T}} - 1}{\sqrt{1 + Z\bar{T}} + \frac{T_f}{T_c}} \quad \text{Eq. (IV.4)}$$

Modèle 2

avec :

$$P_{e_{max}} = \frac{\alpha^2}{4R} \Delta T^2 \quad \text{Eq. (IV.5)}$$

soit :

$$R = \frac{l}{\sigma S} \quad \text{Eq. (IV.6)}$$

$$P_{e_{max}} = \frac{S\sigma}{4l} \alpha^2 \Delta T^2 \quad \text{Eq. (IV.7)}$$

Modèle 3

$$P_{e_{max}} = \frac{E_0^2}{4R} \quad \text{Eq. (IV.8)}$$

avec pour les trois modèles :

$$\Delta T = T_c - T_f,$$

K est la conductance thermique totale,

R est la résistance électrique interne,

α le coefficient Seebeck du matériau,

I est le courant fourni par le module thermoélectrique,

l est l'épaisseur du matériau,

S est la surface du matériau,

σ est la conductivité électrique du matériau,

E_0 représente la tension à vide délivrée par le module thermoélectrique.

Tout d'abord, afin d'évaluer la puissance électrique produite par le module thermoélectrique via les mesures sur le banc d'essai, nous avons eu recours à l'équation Eq. (IV.8) (modèle 3), qui représente la mesure de la tension à vide délivrée par le générateur divisée par quatre fois la valeur de la résistance interne (valeur pour laquelle la résistance interne du module est égale à la résistance de charge). Puis, nous avons comparé ces résultats aux résultats de calculs se basant sur les équations Eq. (IV.2) et Eq. (IV.7) (modèles 1 et 2) :

- Pour l'équation Eq. (IV.2), nous avons calculé la puissance produite pour un rendement thermoélectrique maximal η_{max} , via l'équation Eq. (IV.4). Pour cela, nous avons utilisé les valeurs de $Z\bar{T}$ obtenues avec nos matériaux présentées dans le chapitre III (3.2.11). Pour l'expression de Q_c dans l'équation Eq. (IV.3), nous avons négligé le premier et le dernier terme correspondant respectivement à l'effet Peltier et à l'effet Joule. Par conséquent, seul le terme correspondant à la loi de Fourier (plusieurs dizaines de watts) est pris en compte dans ce calcul. En effet, dans le cadre de cette étude, le courant I débité par le module thermoélectrique est très

faible (de l'ordre du mA) et les termes de Peltier et de Joule, qui dépendent de ce courant, deviennent négligeables par rapport au terme de Fourier. Par ailleurs, on notera que dans le cas de matériaux ayant de faibles propriétés thermoélectriques ($Z\bar{T} \ll 1$), la puissance délivrée par le générateur à son rendement maximal est très proche de sa puissance maximale. Cela rend alors possible la comparaison des valeurs de puissances, effectuée dans le cadre de cette étude.

- Pour l'équation Eq. (IV.7) nous avons calculé la puissance maximale produite, en utilisant les valeurs des propriétés thermoélectriques obtenues avec nos matériaux et présentées dans le chapitre III (3.2.11), en tenant compte de leur d'épaisseur l et de leur section S .

Les essais ont été réalisés sur des échantillons d'épaisseur 1 cm et de surface 50 cm², avec une température côté froid stabilisée à 20°C et une température côté chaud, variant de 30°C à 50°C. Ainsi, la différence de température maximale atteinte pour ces essais est de 30°C avec une température moyenne de 35°C. Les résultats de cette étude sont montrés à travers les deux graphiques ci-dessous (Figure 103 et Figure 104). Le premier graphique (Figure 103) représente les résultats de densité de puissance obtenus via le banc d'essai grâce au modèle 3 pour l'ensemble des matériaux évoqués en conclusion du chapitre III (3.2.11).

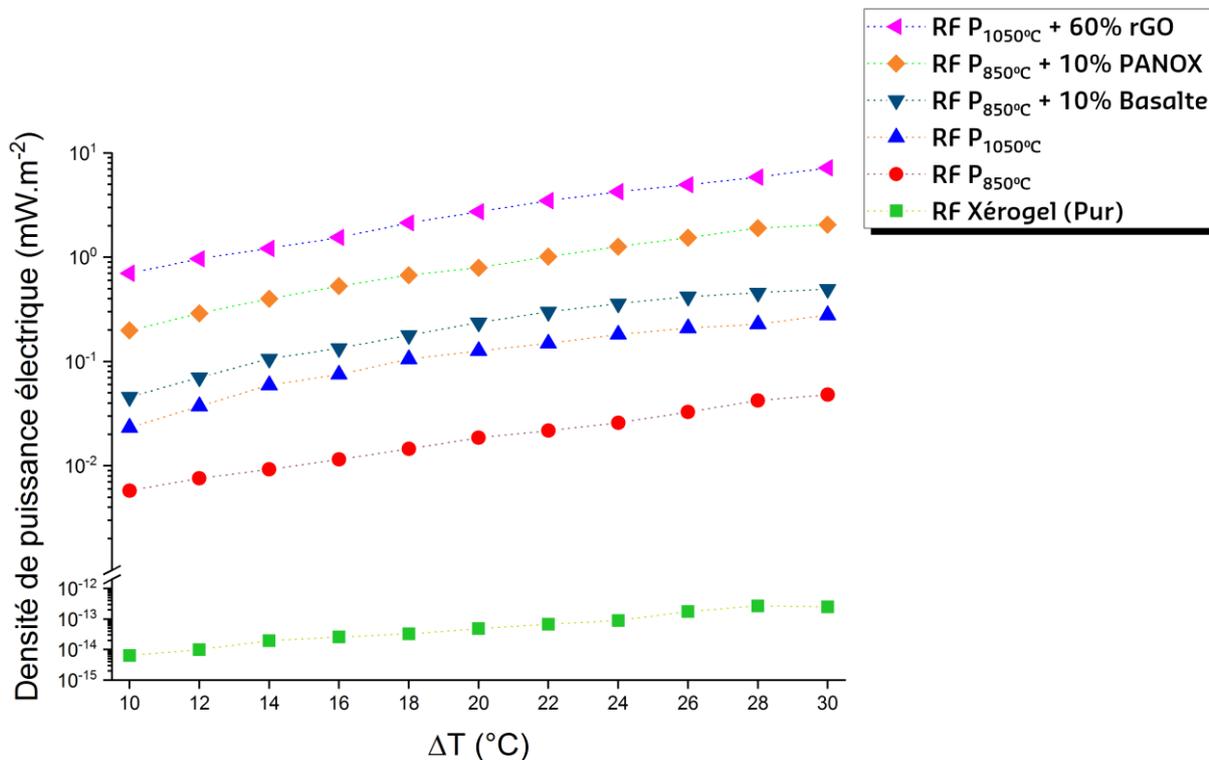


Figure 103 : Densité de puissance électrique des différents matériaux en fonction de la différence de température, obtenue via le banc d'essai grâce au modèle de calcul N°3

Ce graphique nous permet tout d'abord de constater que le classement des matériaux en termes de densité de puissance est le même que celui en termes de facteur de mérite (Tableau 14), ce qui est conforme à ce que l'on pouvait attendre. Ensuite, on remarque une évolution quasi linéaire de la puissance produite par mètre carré en fonction de la température, ce qui démontre que nous aurions certainement pu solliciter nos matériaux à des températures plus élevées (mais toujours inférieure à 75°C), afin d'atteindre par exemple une différence de température de l'ordre de 50°C.

Puis, à titre d'exemple, nous avons comparé ces résultats avec les modèles définis précédemment (modèle 1 et modèle 2) tous deux découlant d'un même principe physique, pour une densité de puissance produite maximale $\Delta T = 30^\circ\text{C}$ (Figure 104) :

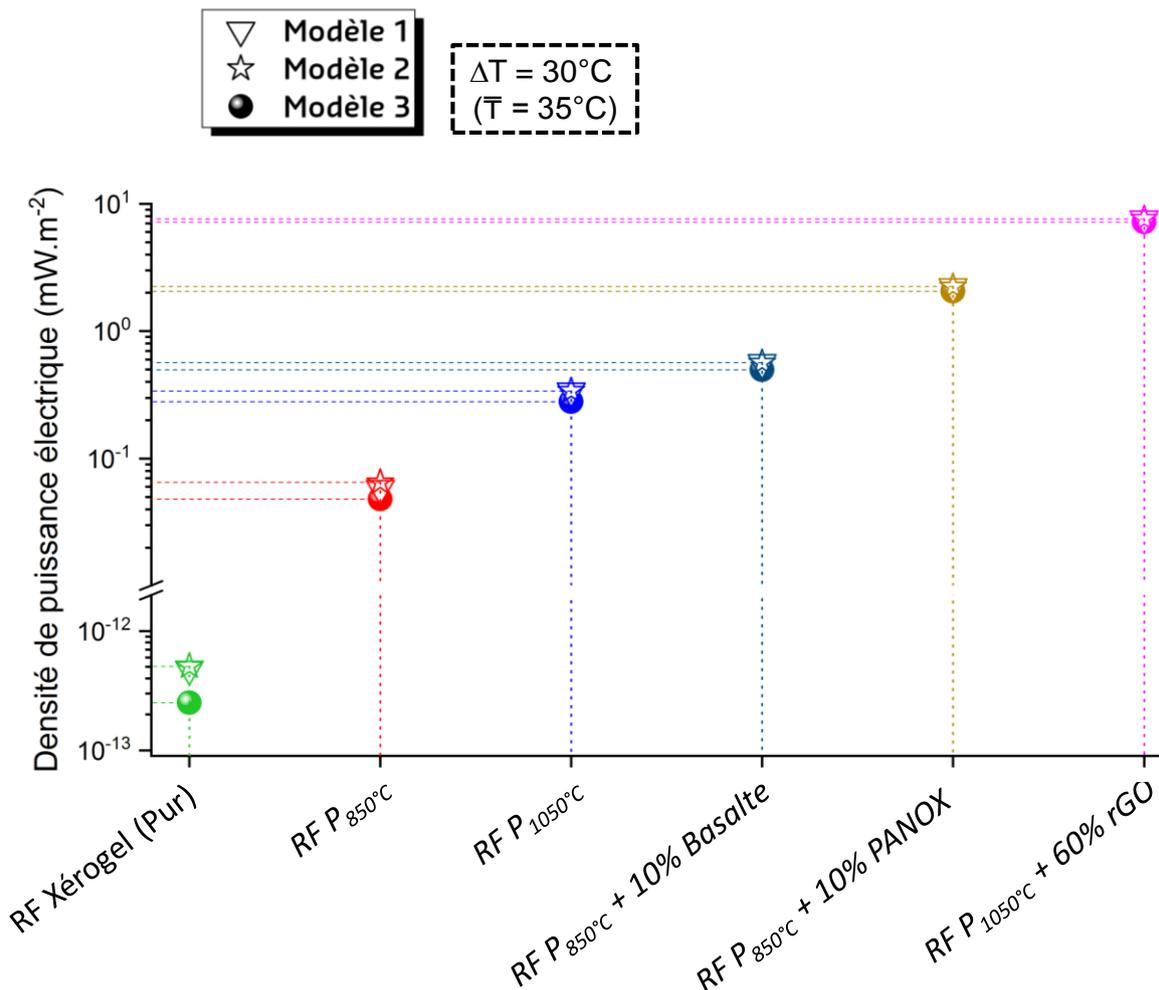


Figure 104 : Comparaison des densités de puissance électrique des différents matériaux, pour une différence de température de 30°C , selon les trois modèles de calcul

Ce graphique nous permet tout d'abord de conclure que les résultats obtenus avec le banc d'essai via le modèle 3 semblent être plutôt en accord avec les modèles 1 et 2, ce qui renforce la fiabilité de ces résultats. On constate que les densités de puissance produite issues du banc d'essai sont cependant toujours légèrement inférieures à celles attendues via les modèles 1 et 2. Cette différence est matérialisée sur le graphique par les traits pointillés venant couper l'axe des ordonnées. Elle s'explique par le fait que les modèles 1 et 2 considèrent des surfaces de contact idéales, alors que dans la réalité, ce n'est jamais vraiment le cas : le matériau possède ses propres aspérités de surface, qu'aucun modèle mathématique ne peut parfaitement reproduire. Ainsi, ces aspérités vont entraîner une surface de contact entre le matériau et les plaques de cuivre plus faible, ce qui provoque une légère augmentation de la résistance électrique du module et donc une densité de puissance électrique produite plus faible. Toutefois, on notera que les écarts relevés durant ces essais sont très faibles et ont tendance à diminuer avec le caractère conducteur électrique du matériau (plus le matériau est résistif, plus l'écart relevé est grand).

Finalement, le matériau le plus performant pour une différence de température de 30°C est le xérogel RF dopé à 60% en oxyde de graphène réduit et pyrolysé à 1050°C, avec une valeur de la densité de puissance électrique produite d'environ 7 mW.m⁻². Cette valeur est supérieure à celle du matériau initial (non dopé et non pyrolysé) de 13 ordres de grandeur.

Cependant, par analogie aux conclusions établies en fin du chapitre III, c'est encore le xérogel avec un taux de dopage de 10 % en fibres de PANOX et pyrolysé à 850°C qui apparaît comme le meilleur compromis compte tenu de son rapport coût/performance. En effet, ce matériau bien moins cher et plus facilement fabriqué, propose avec une différence de température de 30°C une valeur de densité de puissance électrique produite d'environ 2 mW.m⁻². Cette valeur reste dans le même ordre de grandeur que la densité de puissance obtenue dans le cas du matériau dopé avec de l'oxyde de graphène réduit. Par conséquent, le xérogel RF P_{850°C} + 10% PANOX est le matériau retenu pour la suite car c'est lui qui suscite le plus d'intérêt dans des applications industrielles, dont nous donnerons quelques exemples par la suite.

Pour conclure sur cette partie et avant de présenter les applications les plus pertinentes utilisant ce type de matériau, nous avons voulu étudier l'influence des paramètres tels que l'épaisseur ou la surface du matériau sur la valeur de la puissance électrique produite en sortie. Ainsi, il sera alors possible de déterminer une surface et une épaisseur optimale selon le type d'application envisagée. Cette étude fait alors l'objet de ce qui est présenté par la suite.

4.1.4 Étude de l'influence de l'épaisseur et de la surface du matériau

Nous avons vu que les modèles 1 et 2 considèrent des surfaces de contact idéales, ce qui pouvait conduire à certains écarts avec la réalité, notamment avec le modèle 3. De manière plus générale, ces différents modèles nous montrent qu'en théorie, la puissance électrique croît avec la surface et varie comme l'inverse de l'épaisseur. Cependant, cette seule considération n'est pas suffisante, il faut avoir conscience que modifier ces paramètres va également modifier non seulement les différents flux thermiques mis en jeu pour la conversion électrique mais également les différentes résistances de contact. Des études ont montré que, par exemple dans le cas de semi-conducteurs classiques (non isolants thermiques), si on se place dans un modèle idéal (dans lequel les résistances de contact sont négligées), on pourrait atteindre une puissance de sortie proche de l'infini du moment que l'épaisseur du matériau tend vers zéro. Or en réalité, en diminuant l'épaisseur de l'échantillon en dessous du mm, les résistances de contact deviennent importantes et ne peuvent plus être négligées. On s'écarte alors du modèle idéal et la puissance surfacique augmente avec la diminution de l'épaisseur du matériau jusqu'à atteindre un maximum, avant de diminuer pour une épaisseur de matériau encore plus faible. On comprend alors que le choix de l'épaisseur du matériau utilisé par un industriel aura des répercussions sur les applications visées, notamment dans le cas des applications visant la conversion d'énergie thermique en énergie électrique à basse température, où le maximum de puissance en sortie est nécessaire.

La figure ci-dessous illustre le paragraphe précédent, en représentant à travers un graphique, l'évolution de la puissance surfacique en fonction de l'épaisseur du matériau, pour plusieurs valeurs de résistances de contact (Figure 105) [7, 8] :

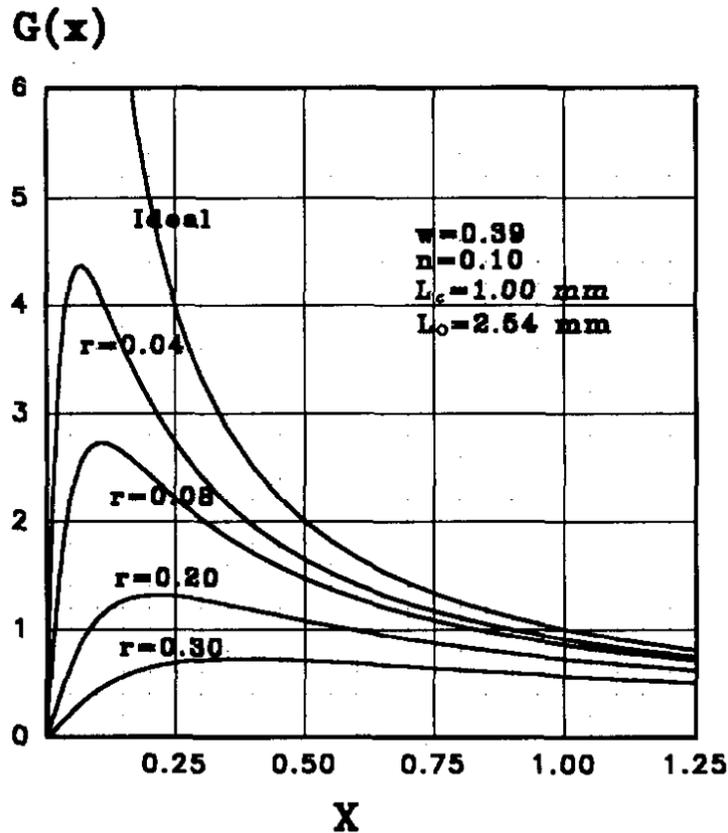


Figure 105 : Puissance de sortie théorique d'un module thermoélectrique en fonction de l'épaisseur du matériau qui le compose

Dans le cadre de ces travaux, l'étude de l'influence de l'épaisseur et de la surface du matériau sur la densité de puissance électrique produite a été réalisée avec le matériau que nous avons sélectionné, à savoir le xérogel RF P850°C fibré PANOX. Nous avons fait varier l'épaisseur de 1 mm à 1 cm ainsi que la surface de 50 cm² à 800 cm². L'étude a été réalisée avec une différence de température de 30°C et une température moyenne de 35°C. Nous avons alors comparé les valeurs de puissance mesurées via le banc d'essai (modèle 3) avec les valeurs calculées via le modèle 2 qui néglige les résistances de contact. Cette étude permet également d'identifier les paramètres optimums en termes d'épaisseur et de surface à choisir, afin d'avoir la puissance électrique produite la plus grande possible.

Nous avons calculé le pourcentage d'écart des valeurs de densité de puissance entre les deux modèles utilisés grâce à la formule suivante :

$$\% \text{ d'écart} = \frac{\text{Puissance calculée (modèle 2)} - \text{Puissance mesurée (banc d'essai)}}{\text{Puissance mesurée (banc d'essai)}} * 100 \quad \text{Eq. (IV.9)}$$

Le graphique correspondant à cette étude apparaît ci-après (Figure 106) :

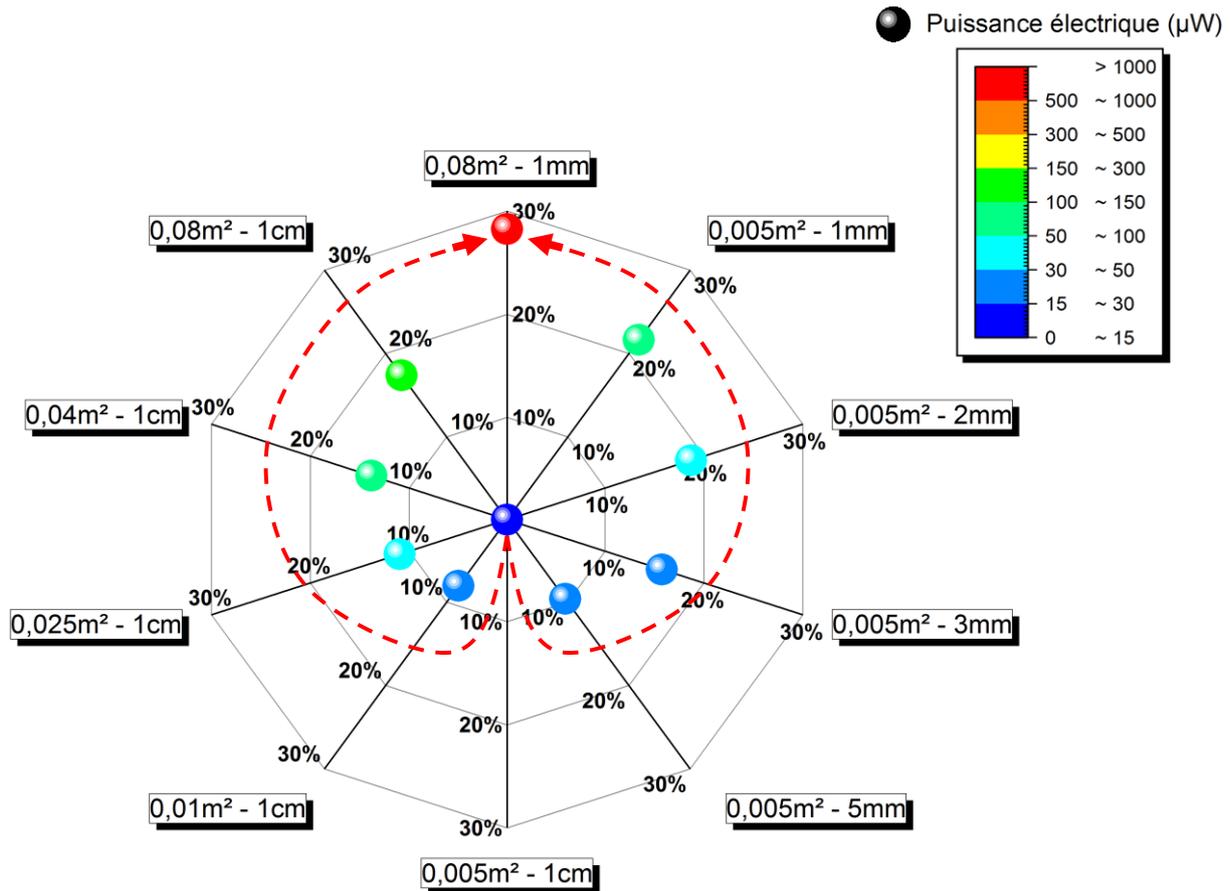


Figure 106 : Calcul du pourcentage d'écart entre les modèles 2 et 3 pour les différents matériaux

Ce diagramme nous permet de constater une tendance générale, en accord avec la littérature, à savoir que l'écart entre les modèles 2 et 3 varie avec la puissance électrique produite, matérialisée par la couleur sur le graphique (plus la puissance est élevée, plus l'écart est important). On constate que cette tendance suit deux phénomènes (matérialisés par les flèches rouges) : les écarts relevés à une épaisseur fixée (1 cm), pour une surface variable (moitié gauche du graphique) sont moins importants que les écarts relevés à une surface fixe ($0,005 \text{ m}^2$), pour une épaisseur variable (moitié droite du graphique). Cela indique que l'épaisseur du matériau influe davantage sur les résistances de contact que sa surface.

Finalement, on notera qu'un écart de 30 % a été relevé pour le matériau présentant à la fois une grande surface et une faible épaisseur. Outre le fait de la difficulté d'utilisation d'un tel matériau dans un applicatif donné, cet écart suggère plutôt de s'orienter vers des matériaux ayant une grande surface mais avec une épaisseur d'au moins 2 mm. Nous avons maintenant une vision assez générale des performances pouvant être atteintes avec le xérogel RF P850°C fibré PANOX, selon ses dimensions caractéristiques. Par conséquent nous allons pouvoir donner quelques exemples d'applications pour lesquelles ce matériau présente un réel intérêt d'un point de vue industriel.

4.2 Exemple d'application

4.2.1 Introduction

La production d'énergie électrique par la conversion d'énergie thermique peut être utilisée selon deux manières :

- Soit l'énergie produite est directement utilisée,
- Soit l'énergie produite est stockée pour pouvoir être réutilisée plus tard.

Ainsi, selon l'objectif visé, la démarche ne sera pas tout à fait la même. De plus, nous avons vu au paragraphe 1.9.2 du chapitre I qu'il est souvent nécessaire d'utiliser un convertisseur DC/DC s'ajoutant au module thermoélectrique. Ces convertisseurs ont l'avantage de permettre le fonctionnement du module thermoélectrique toujours à son point de puissance maximum à l'aide d'un algorithme. Ils peuvent permettre également d'amplifier la tension de sortie, on parlera alors de convertisseur « boost ». Parmi les convertisseurs les plus adaptés aux modules thermoélectriques à faible génération de puissance, on trouve le convertisseur « LTC3108 » de Linear Technology qui permet d'amplifier une tension d'entrée aussi basse que 20 mV à un niveau suffisamment élevé, jusqu'à 3.3 V pour permettre l'alimentation d'autres circuits électroniques ou auxiliaires. Cette élévation de tension s'effectue à l'aide d'un couplage condensateur/bobine. Des informations complémentaires quant à son principe de fonctionnement sont disponibles sur la fiche des données techniques associée à ce convertisseur [9]. Le schéma électrique d'un tel dispositif permettant d'alimenter des capteurs est donné ci-dessous à titre d'exemple [10] (Figure 107) :

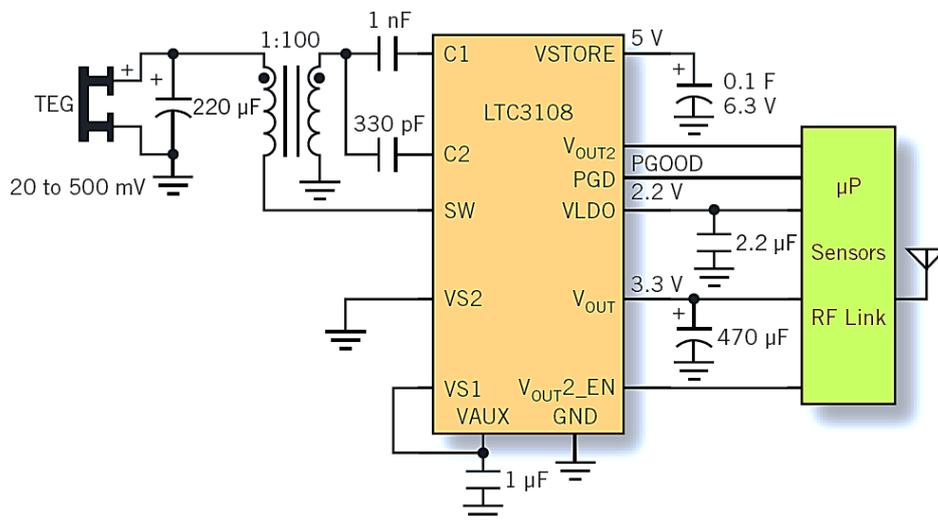


Figure 107 : Schéma électrique d'un dispositif d'alimentation de capteurs utilisant un module thermoélectrique avec le convertisseur DC/DC LTC3108 de Linear Technology

4.2.2 Système de détection de défaillance

Rappelons tout d'abord que notre matériau thermoélectrique est entouré d'une enveloppe afin de former un panneau d'isolation sous vide (PIVT). Ainsi une des premières applications envisagées consiste à utiliser directement la puissance produite par le module thermoélectrique

afin de détecter la perte des propriétés d'isolation thermique du PIVT due à une perte du vide. Actuellement, il existe quelques solutions permettant de s'assurer du maintien du vide telles que des capteurs de mesure de pression, de force ou bien de température, mais ces dispositifs nécessitent généralement un scan manuel afin de récupérer les données [11-13]. L'inconvénient de ces systèmes, est qu'ils ne sont pas utilisables à des températures élevées. De plus, contrairement au produit faisant l'objet de notre étude, ces systèmes représentent une masse additionnelle et sont bien plus coûteux que le système proposé dans le cadre de ces travaux. Ce système peut être envisagé pour une application aéronautique ou automobile, par exemple dans le cadre de l'isolation de la cabine d'un avion où les contraintes d'espace sont élevées, ou bien dans le cadre de la gestion thermique de la batterie pour des véhicules électriques et/ou hybrides dont les contraintes en termes de volume et de poids sont importantes. Le peu d'espace disponible aura donc un impact sur les spécificités techniques du produit (épaisseur fine, conductivité thermique faible *etc.*). Parlons à présent du principe de fonctionnement d'un tel système :

Le PIVT a une capacité d'isolation thermique spécifique, caractérisée par sa valeur de conductivité thermique, que l'on nommera λ_1 . Prenons l'exemple d'une isolation thermique d'une batterie dans un véhicule hybride, en admettant la présence d'un système de refroidissement maintenant la face du PIVT contre la batterie à 10°C, avec un coefficient d'échange donné et une température de l'environnement extérieur de 50°C. Dans cette étude, la température de l'environnement extérieur peut soit provenir des conditions environnementales (véhicule exposé au soleil) soit de l'échauffement du moteur dans le cas d'un véhicule hybride. Le PIVT a pour intérêt de limiter l'apport de calories venant de l'extérieur et arrivant dans le circuit de refroidissement dédié à la batterie. Il permet entre autres de limiter le surdimensionnement du circuit de refroidissement, ce qui se manifeste par un gain d'espace et de poids, prolongeant ainsi l'autonomie de la batterie. Dans le cas où le PIVT est percé, il y a alors perte du vide et par conséquent sa capacité d'isolation est moins bonne, ainsi la valeur de sa conductivité thermique λ_2 sera telle que $\lambda_2 > \lambda_1$. Ce changement des propriétés thermiques aura alors un impact direct sur la puissance électrique produite par le module thermoélectrique : il va y avoir une perte de surface de contact due au décollement partiel des plaques de cuivre contre le matériau xérogel RF, les résistances thermiques ne vont plus être les mêmes et la différence de conductivité thermique va engendrer des flux thermiques différents. Ainsi, selon les conditions de mesure, la puissance délivrée entre un système conforme et un système défaillant sera différente. Cette différence de puissance produite permet donc de renseigner sur la défaillance du système.

La figure suivante illustre un cas d'étude avec l'exemple de l'isolation d'une batterie pour un véhicule hybride avec le xérogel RF fibré PANOX et pyrolysé à 850°C pour une épaisseur de 2 mm. Il s'agit de comparer les puissances électriques attendues (calculées à partir du modèle 1 établi dans le paragraphe 4.1.3) pour 1m² d'isolation, entre un matériau conforme (PIVT) et un matériau défaillant (Figure 108) :

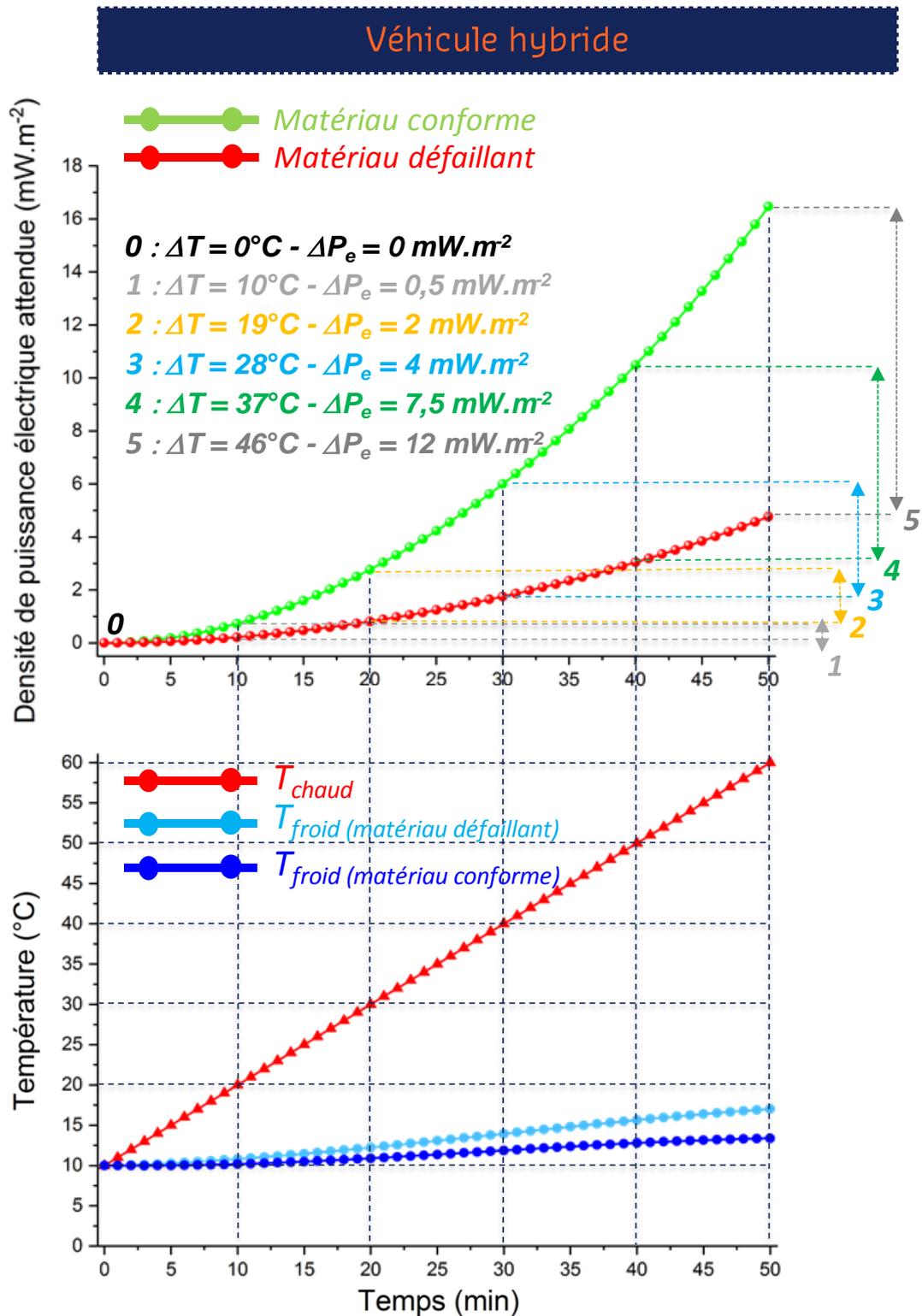


Figure 108 : Détection de défaillance dans le cadre de l'isolation thermique d'une batterie d'un véhicule hybride, avec le xérogel RF fibré PANOX et pyrolysé à 850°C , d'une épaisseur de 2mm

Le graphique du haut représente l'évolution de la puissance électrique produite pour un mètre carré d'isolation selon des conditions de température différente et avec un coefficient de convection de $10 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ (représentant l'écoulement naturel de l'air sur une paroi pour des températures proches de la température ambiante) dans le cas d'un matériau conforme (sous vide) et dans le cas d'un matériau défaillant (avec perte du vide).

Le graphique du bas représente l'évolution des différentes températures : la courbe de température côté chaud (T_{chaud} - courbe rouge) correspond à la température de l'environnement extérieur à la batterie, avec une croissance (choisie arbitrairement) de 1°C par minute, jusqu'à 60°C . Bien que ceci ne reflète pas forcément un cas d'usage, cette étude permet de couvrir la plupart des situations susceptibles d'être rencontrées dans la réalité. Les courbes de températures côté froid (T_{froid} - courbes bleues) correspondent aux températures du système de refroidissement (programmé à 10°C) pour lequel un apport de calories supplémentaires est observé à cause de l'augmentation de la température du côté chaud. On notera que cet apport de calories est plus important dans le cas d'un matériau défaillant (courbe bleu clair) que dans le cas d'un matériau conforme (courbe bleu foncé) : la perte du vide occasionne une conductivité thermique du système plus élevée, de ce fait la quantité de flux thermique traversant le matériau est plus importante et a donc des répercussions sur le système de refroidissement qui a du mal à se maintenir à 10°C . Cela explique pourquoi la différence de température $T_{chaud} - T_{froid}$ est plus importante dans le cas d'un matériau conforme que dans le cas d'un matériau défaillant.

Le calcul de la puissance à travers le modèle 1 correspond au produit du rendement maximal η_{max} (qui fait intervenir l'expression du facteur de mérite) et de la puissance thermique délivrée par la source chaude, Q_c . La conductivité thermique globale du PIVT sera plus importante en cas de perte du vide. Ainsi, pour nos calculs nous avons considéré dans le cas d'un matériau conforme, une conductivité thermique du PIVT telle que $\lambda_{PIVT} = 12 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et dans le cas d'un matériau défaillant une conductivité thermique égale à la conductivité thermique du xérogel RF fibré PANOX, telle que $\lambda_{défaillant} = 37 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. La perte du vide se manifeste par un apport de puissance thermique supplémentaire qui traduit l'augmentation de la conductivité thermique. Le facteur de mérite devient alors bien plus faible que dans le cas d'un matériau sous vide (environ divisé par deux) ce qui entraîne un rendement thermoélectrique plus faible [14]. De plus la différence de température étant plus élevée dans le cas d'un matériau non défaillant, on observe logiquement une puissance de sortie plus élevée : l'apport de puissance thermique supplémentaire dû à la perte du vide ne suffit pas à compenser la diminution de rendement thermoélectrique ainsi que l'écart de température moins important.

Revenons à présent à la Figure 108. Nous avons calculé toutes les 10 minutes la densité de puissance électrique pour les deux cas de figure (matériau défaillant et matériau conforme (PIVT)), à une différence de température donnée. Le matériau PIVT est considéré comme matériau de référence : les indices de 0 à 5 sur le graphique, correspondent à la différence de température relevée entre le côté chaud et le système de refroidissement dans le cas d'un matériau conforme. La connaissance de la différence de température associée à la connaissance des propriétés thermoélectriques du matériau conforme nous permet alors de tracer la courbe verte en tant que courbe de référence. Par conséquent, si la puissance de sortie obtenue ne correspond pas à la différence de température associée, alors nous saurons que le matériau s'écarte de la courbe de référence, c'est-à-dire que celui-ci n'est plus conforme. Regardons de plus près l'évolution de ces différentes courbes, par pas de 10 min.

- Au temps $t = 0$ min, on considère que la température du système de refroidissement ainsi que la température extérieure sont égales. Il n'y a donc pas de différence de température et donc pas de puissance produite (0).
- Au temps $t = 10$ min, la température côté chaud est maintenant de 20°C . On constate que les deux courbes de température côté froid (courbes bleues) parviennent à se maintenir à 10°C

(1). Ainsi, à cet instant, la différence de température dans les deux cas est de 10°C . Pour autant, cet écart suffit pour engendrer une différence de puissance produite entre les deux matériaux (conforme et défaillant) de l'ordre de $0.5 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-2}$ (lignes en pointillés gris clair) : la puissance calculée dans le cas défaillant est de $0.2 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-2}$, ce qui normalement aurait dû correspondre à une différence de température de l'ordre de 5°C si le matériau était conforme. Le raisonnement fonctionne aussi à l'inverse : la différence de température relevée est de 10°C , si le matériau est conforme, on s'attend alors à une puissance de sortie de $0.7 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-2}$, or on mesure $0.2 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-2}$.

- Au temps $t = 20 \text{ min}$, la température côté chaud est de 30°C . Dans le cas conforme, la différence de température est de 19°C (2). On constate une différence de puissance de l'ordre de $2 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-2}$: la puissance calculée dans le cas défaillant est de $0.8 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-2}$ ce qui normalement aurait dû correspondre à une différence de température de 10°C si le matériau était conforme. De la même manière, on peut dire que la puissance attendue pour une différence de température de 19°C , dans le cas d'un matériau conforme est de $2.7 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-2}$, or on mesure $0.8 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-2}$.

- Il s'agit de faire le même raisonnement pour les autres parties du graphique (3), (4) et (5). On constatera tout de même que plus la différence de température est importante, plus l'écart de puissance entre les deux matériaux est significatif. En effet, dans le cas conforme, pour un côté chaud à 60°C , la différence de température relevée est de 46°C (5). La puissance calculée dans le cas défaillant est de $4.7 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-2}$, ce qui aurait dû correspondre à une différence de température de 25°C si le matériau était conforme. De la même manière, la puissance attendue dans le cas d'un matériau conforme pour une différence de température de 46°C est de $16.5 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-2}$, or on mesure $4.7 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-2}$. Il y a donc un écart de puissance d'environ $12 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-2}$.

Nous venons à présent de décrire le principe de fonctionnement de notre système de détection de défaillance associé à la perte du vide reposant sur la connaissance des propriétés thermoélectriques du matériau, selon des conditions de température spécifiques. Ainsi, via la courbe de référence (courbe verte), il nous est permis de définir une plage de puissance électrique de sortie attendue, dans laquelle nous sommes certains de l'étanchéité (ou la conformité) du matériau. Par conséquent, pour des conditions de température définies, si la puissance de sortie est en dehors des valeurs attendues (avec un certain pourcentage de tolérance à définir), il est possible de détecter la perte du vide et ainsi, par exemple, préserver l'autonomie de la batterie. Il faut également garder à l'esprit que le PIVT, à lui seul, n'est qu'un système de conversion de l'énergie thermique en énergie électrique et ne suffit pas pour permettre de relayer l'information sur la puissance de sortie indiquant une éventuelle défaillance. Un système de communication sans fil permettant l'envoi des données est donc nécessaire. La figure suivante illustre un tel système équipé d'un moyen de communication sans fil, dans le cadre de l'isolation thermique de la batterie d'un véhicule hybride. On peut par exemple imaginer que le signal de puissance est relayé au niveau du tableau de bord du véhicule permettant ainsi d'alerter l'utilisateur en cas de rupture du vide (Figure 109) :

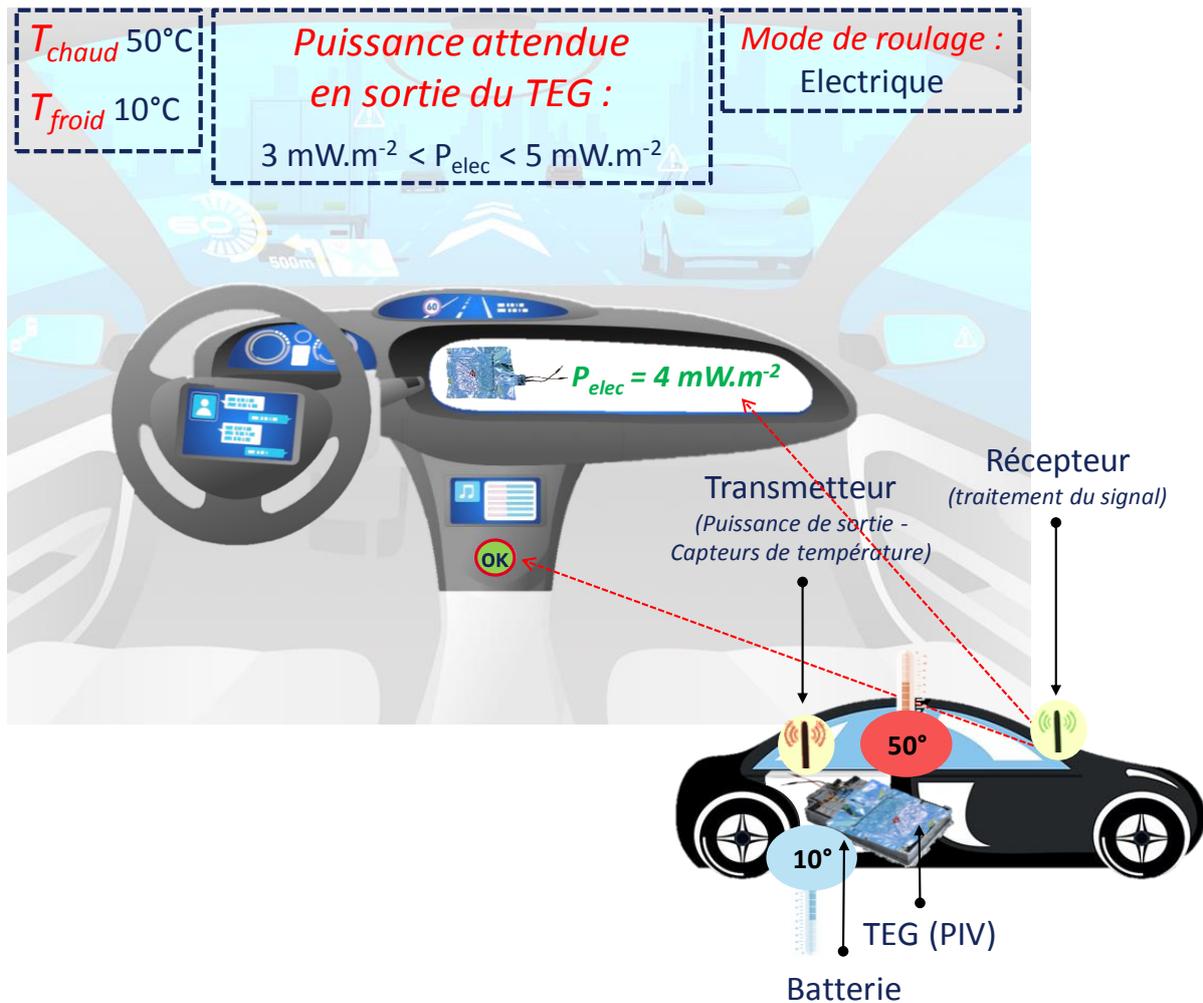


Figure 109 : : Illustration de l'application de détection de défaillance équipée d'un moyen de communication sans fil permettant d'avertir l'utilisateur d'une éventuelle défaillance, dans le cadre de l'isolation thermique d'une batterie d'un véhicule hybride

Nos calculs basés sur des mesures expérimentales nous ont confirmé l'intérêt que pouvait susciter ce matériau. Il s'agit maintenant d'effectuer une preuve de concept répondant à l'application précédemment évoquée. De plus, afin de permettre le transfert de données permettant d'avertir l'utilisateur d'une éventuelle défaillance, nous avons utilisé un système amplificateur composé d'une antenne wifi, directement relié aux câbles électriques à la sortie du PIVT. Nous aurions pu envisager d'autres systèmes de communications sans fil (bluetooth, radiofréquence, RFID (de l'anglais « radio frequency identification ») ou bien le protocole de réseau ZigBee, qui sont pour la plupart moins consommateurs en énergie. C'est donc pour des raisons de simplicité que nous avons opté pour un système de communication via wifi.

Dans un premier temps, nous avons essayé d'utiliser un module Raspberry Pi afin d'afficher les valeurs de tension mesurées en continu directement sur l'écran d'affichage. Or il s'est avéré que ce dispositif ne permettait pas l'obtention d'un signal propre, avec un faible rapport signal sur bruit. De plus, ce dispositif étant volumineux, il aurait été difficile de pouvoir l'implanter dans un système réel tel qu'un pack batterie par exemple. Nous nous sommes alors orientés vers une entreprise extérieure, dont le domaine technique est en partie la conception et l'assemblage de cartes électroniques. La carte (de type Arduino) ainsi élaborée fonctionne alors sur batterie rechargeable, avec un système de mise en veille permettant de prolonger sa durée

d'utilisation. La batterie possède une capacité de 1 Ah, la carte électronique consomme 200 mA lorsqu'elle est sollicitée en continu et seulement quelques μA lorsque celle-ci est en veille. La mise en veille permet donc de prolonger sa durée d'utilisation de manière significative, notamment dans le cas d'une utilisation de la carte de manière très ponctuelle. Enfin, cette carte électronique permet l'envoi de la valeur de tension délivrée par le PIVT, via wifi, vers des dispositifs tels que des ordinateurs, smartphones ou tablettes. La figure suivante représente le système PIVT fonctionnalisé thermoélectrique (TEG) relié à la carte électronique précédemment décrite. On s'aperçoit alors que la carte reste de petite dimension (7 cm x 6 cm x 2 mm) comparée à la taille du PIVT (Figure 110) :

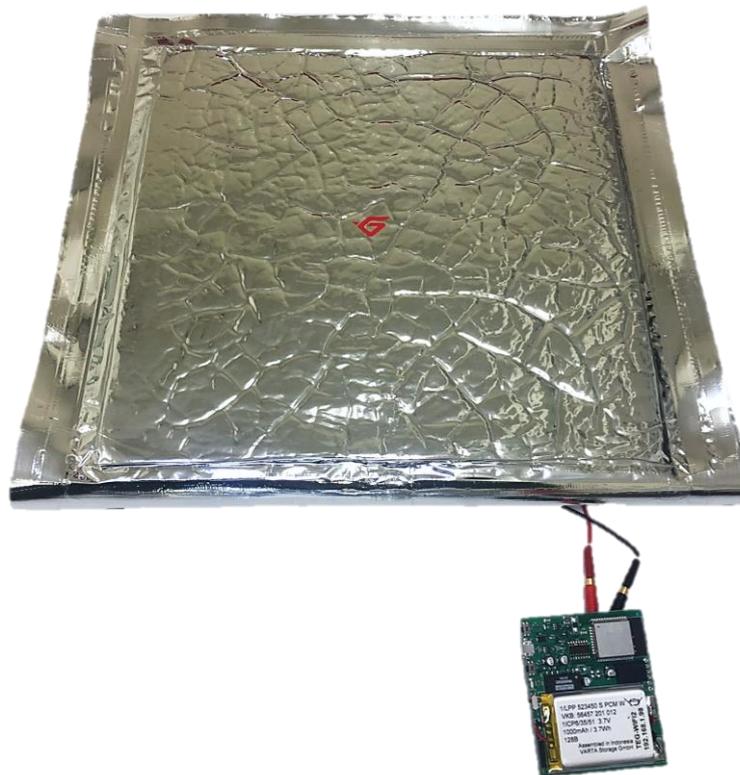


Figure 110 : Photo d'un PIVT fonctionnalisé thermoélectrique, relié à la carte électronique permettant le transfert du signal via wifi

Nous avons également développé la page html permettant de visualiser les courbes de mesure de la tension délivrée par le TEG en fonction du temps. Pour cela, plusieurs critères étaient demandés : la page html doit permettre une connexion sécurisée par mot de passe, l'acquisition des données, la visualisation de celles-ci sur une courbe représentant la tension en fonction du temps, la possibilité de pouvoir modifier le gain de l'amplificateur et également un onglet permettant le téléchargement des données dans un fichier de sortie. Par ailleurs, afin d'optimiser l'autonomie de la carte électronique, c'est la page html qui doit posséder la partie du code permettant le post traitement des données brutes, dans le but d'obtenir un signal de sortie avec le moins de bruit possible. Ainsi, après plusieurs essais, nous avons choisi d'afficher une valeur de tension toutes les secondes, correspondant à la moyenne de 4 points de mesures en une seconde (une mesure toutes les 250 ms). La figure suivante illustre l'interface permettant la visualisation et l'enregistrement des données issues du TEG à travers un dispositif connecté en wifi sur la carte électronique (Figure 111) :



Figure 111 : Interface html permettant la visualisation et l'enregistrement des données issues du TEG, par connexion wifi à la carte électronique

Contrairement à certains convertisseurs DC-DC possédant un algorithme de recherche du point de fonctionnement maximum (MPPT), notre carte n'en possède pas. Ainsi, la première étape consiste donc à trouver nous même le MPPT propre à notre matériau, en modifiant la valeur du gain. Le premier test a donc consisté à lancer plusieurs fois le même essai sur notre banc d'essai, c'est-à-dire utiliser le même matériau avec les mêmes courbes de température (à savoir un côté froid maintenu à 20°C et un côté chaud allant jusqu'à 70°C) et à modifier seulement la valeur du gain. Les résultats de ce premier test sont montrés ci-dessous (Figure 112) :

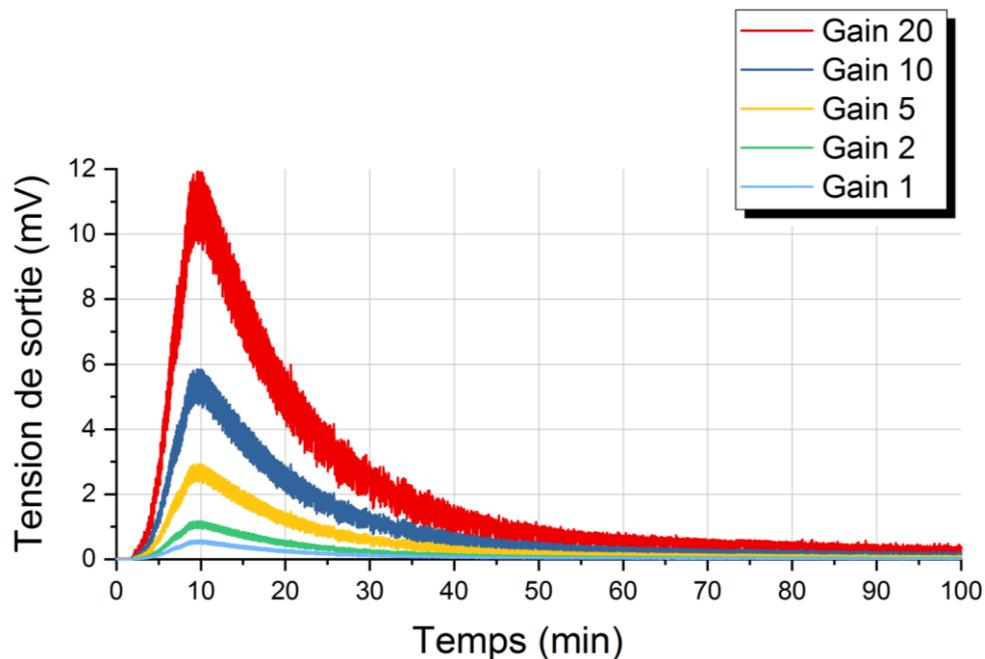


Figure 112 : Représentation de la tension de sortie du TEG en fonction du temps durant un cycle de chauffe, pour différentes valeurs de gain

Ce graphique permet tout d'abord de constater que le signal issu de la carte électronique est très propre et permet une lisibilité claire de la valeur de la tension de sortie. Ensuite, on remarque que la tension de sortie augmente avec la valeur du gain, jusqu'à atteindre la valeur de 12 mV vers 10 min d'acquisition. Cette valeur a été obtenue pour une différence de température de 50°C avec une valeur de gain égale à 20. C'est la valeur de gain maximale que peut supporter cette carte électronique avec notre matériau, à de telles températures. Par conséquent, pour la suite des tests effectués, une valeur de gain égale à 20 sera utilisée.

Une fois le gain fixé, le second test a consisté à vérifier la répétabilité de la mesure. Ainsi, nous avons effectué plusieurs cycles de chauffe et avons comparé les différentes courbes de tensions obtenues, avec le même matériau, le xérogel RF pyrolysé et fibré PANOX. Chaque cycle de chauffe consiste via la plaque chauffante, à atteindre une température d'environ 70°C avant de laisser refroidir à la température ambiante. La température côté froid est maintenue à environ 20°C à l'aide d'un bac d'eau glacée. Les résultats de ce test apparaissent ci-dessous (Figure 113 et Figure 114) :

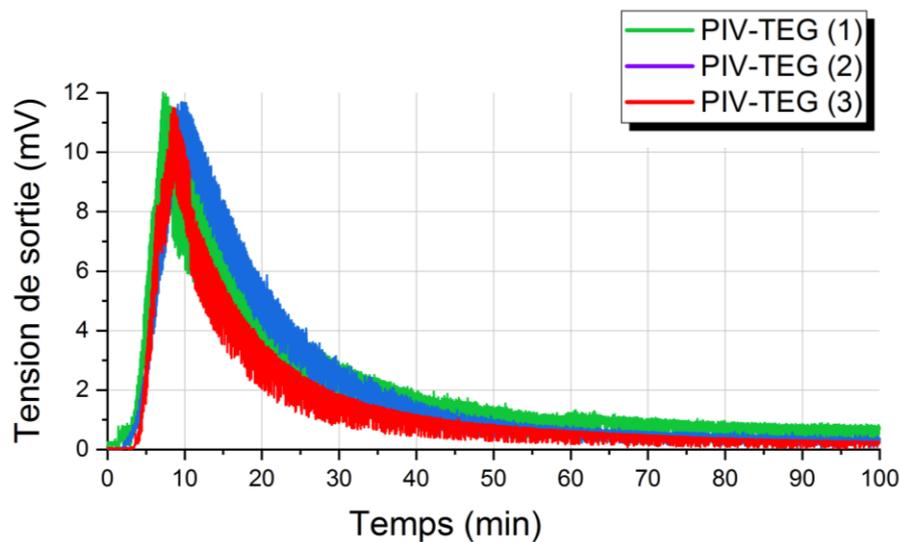


Figure 113 : Test de répétabilité - Mesure de la tension de sortie délivrée par le xérogel RF pyrolysé à 850°C et fibré PANOX, en fonction du temps durant un cycle de chauffe

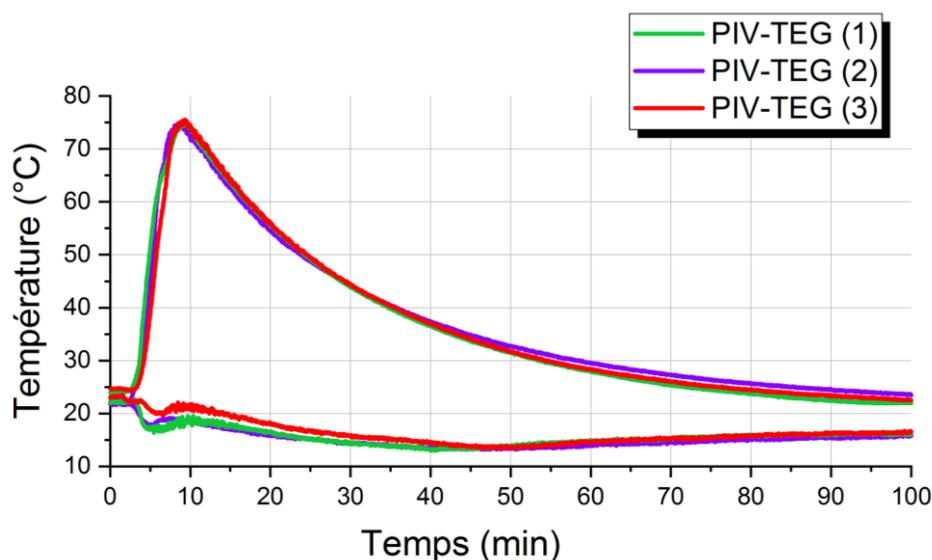


Figure 114 : Test de répétabilité - Courbes des températures associées au graphique représentant l'évolution de la tension de sortie en fonction du temps de la Figure 113

Les graphiques précédents (Figure 113 et Figure 114) nous permettent alors de constater que la mesure est répétable : ils montrent des courbes de tensions de sortie similaires, pour des cycles de chauffe quasi-identiques. On notera que pour chaque test, le pic de tension atteint la valeur d'environ 12 mV vers 10 min d'acquisition avant de diminuer progressivement avec la diminution de la différence de température.

A la suite des tests de répétabilité, nous avons enfin pu vérifier la faisabilité de notre système de défaillance en évaluant l'écart de la valeur de la tension de sortie entre le cas d'un matériau conforme (PIVT) et le cas d'un matériau défaillant (non sous vide). Nous avons également ajouté un autre cas de figure à cette étude, à savoir le cas du matériau non sous vide mais soumis à une contrainte mécanique de quelques kPa. Ce dernier cas de figure a été ajouté afin de représenter au mieux la réalité. En effet, ce matériau étant en partie destiné à des applications d'isolation thermique, on peut alors supposer que celui-ci sera disposé dans des espaces confinés, le plus souvent entre deux parois exerçant alors une contrainte mécanique sur le matériau. Les résultats de cette étude sont montrés ci-après (Figure 115 et Figure 116) :

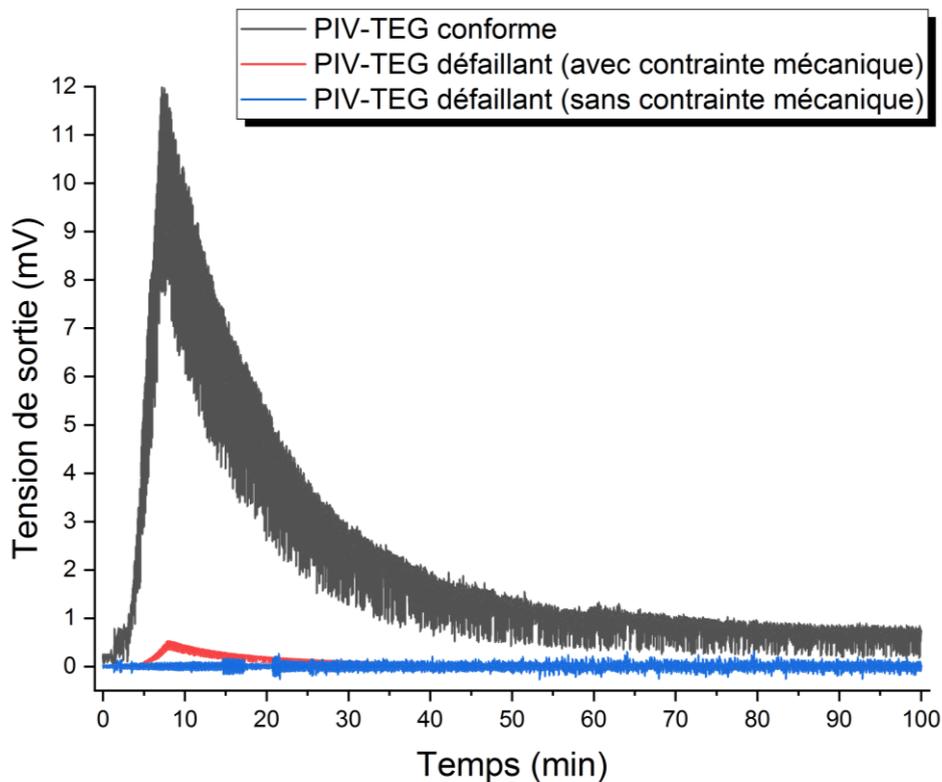


Figure 115 : Test de perte de vide - Mesure de la tension de sortie en fonction du temps durant un cycle de chauffe, selon trois cas de figure : un matériau conforme (PIVT), un matériau défaillant (perte du vide) soumis à une pression de 3 kPa et un matériau défaillant sans contrainte mécanique

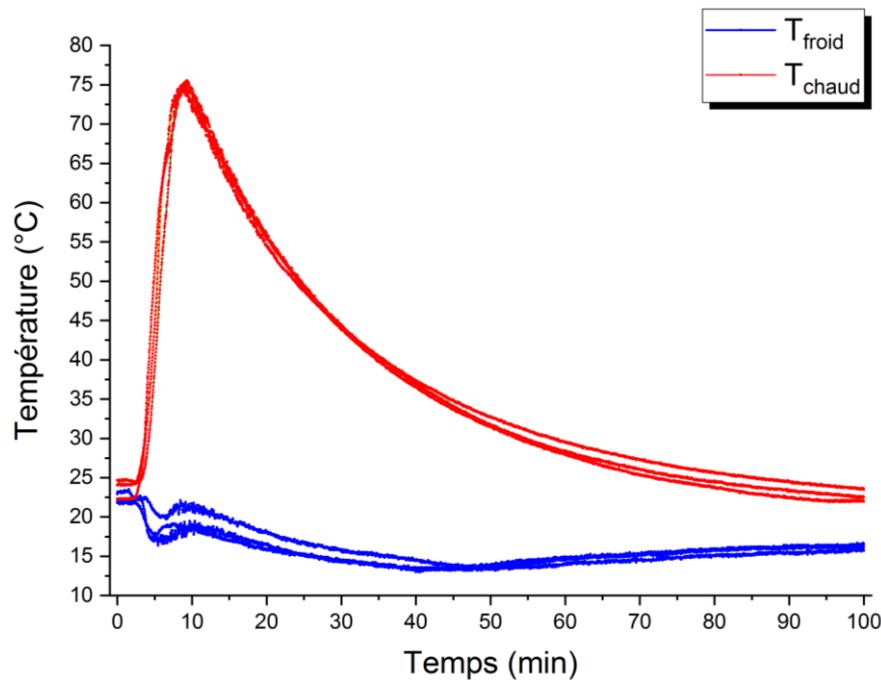


Figure 116 : Test de perte de vide - Courbes des températures associées au graphique représentant l'évolution de la tension de sortie en fonction du temps de la Figure 115

D'après ces résultats, on peut voir que contrairement à l'étude de cas illustrant l'exemple de l'isolation d'une batterie d'un véhicule hybride, nous observons ici une diminution drastique de la tension délivrée par le TEG lorsque celui-ci perd le vide. En effet, pour une différence de température maximale observée au bout de 10 minutes d'acquisition, la tension passe de 12 mV dans le cas du matériau sous vide, à une tension nulle dans le cas d'un TEG défaillant sans contrainte mécanique. On remarque également que le phénomène est moins prononcé lorsque le matériau perd le vide mais reste soumis à une contrainte mécanique de quelques kPa. Ces observations peuvent s'expliquer par le fait que lorsque le matériau perd le vide, l'enveloppe plastique va avoir tendance à gonfler légèrement ce qui va entraîner le décollage des plaques de cuivre assurant le passage du courant. On récupère alors en sortie un signal correspondant exclusivement à du bruit. En revanche, lorsque le TEG est soumis à une contrainte mécanique, les plaques de cuivre ne sont pas totalement décollées et épousent encore partiellement le matériau, permettant ainsi le passage d'un courant. Les résistances de contact sont modifiées expliquant alors la diminution de la tension de sortie observée à environ 0.5 mV après 10 minutes d'acquisition. Ce test nous permet finalement de conclure sur la faisabilité du système de détection de défaillance : la tension de sortie est différente selon que le matériau est conforme ou non. Ainsi, la récupération de la tension de sortie délivrée par le TEG permet alors d'être informé d'une éventuelle perte du vide.

Le test précédent illustre la détection de défaillance à travers 3 cas de figure nécessitant chacun un matériau. Dans l'étude qui suit, nous avons effectué le même test mais cette fois-ci à partir du même matériau, dans le but de simuler l'apparition d'une fuite survenant dans le PIVT. Pour ce faire, nous sommes partis du matériau sous vide contraint par une pression de quelques kPa. Nous avons mesuré la tension de sortie durant un premier cycle de chauffe, puis nous avons volontairement percé le PIVT et mesuré à nouveau la tension de sortie durant un second cycle de chauffe.

Enfin, nous avons retiré la contrainte mécanique et avons mesuré une dernière fois la tension de sortie durant un troisième cycle de chauffe. Les résultats de cette étude sont montrés ci-dessous (Figure 117 et Figure 118) :

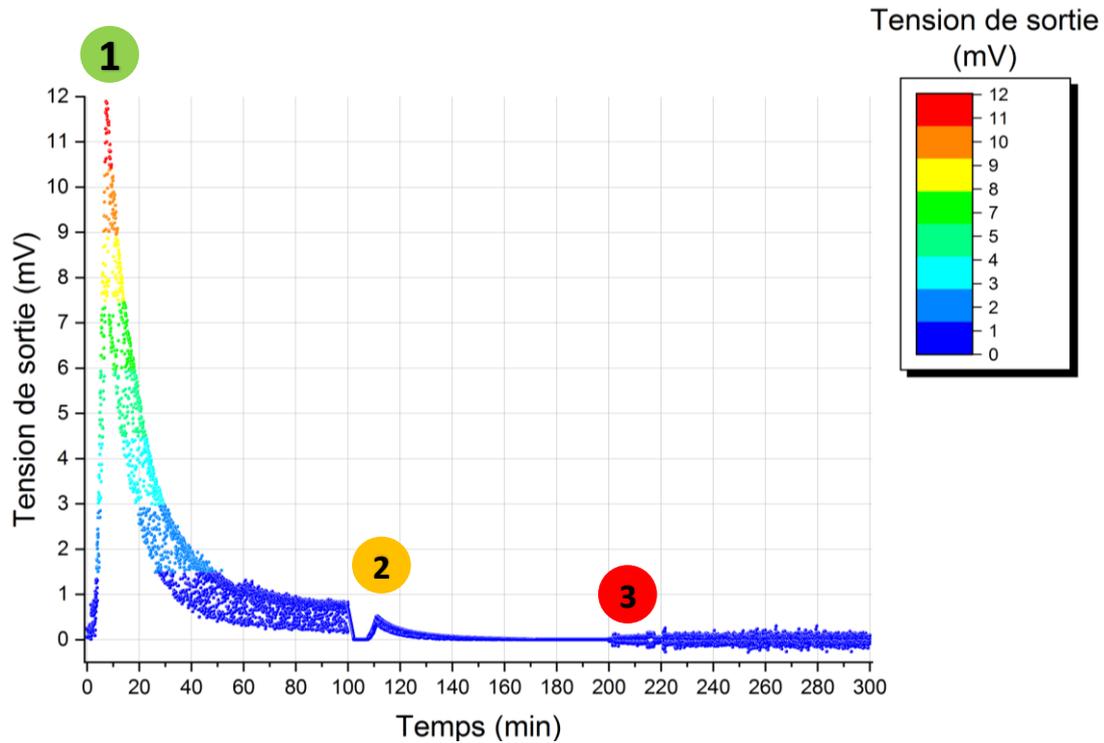


Figure 117 : Test de perte de vide - Mesure de la tension de sortie en fonction du temps durant trois cycles de chauffe, lorsque le TEG est sous vide (PIVT) et soumis à une contrainte mécanique (cycle 1), puis lorsque le PIVT est percé et soumis à cette même contrainte mécanique (cycle 2) et enfin lorsque le PIVT est percé et sans contrainte mécanique (cycle 3)

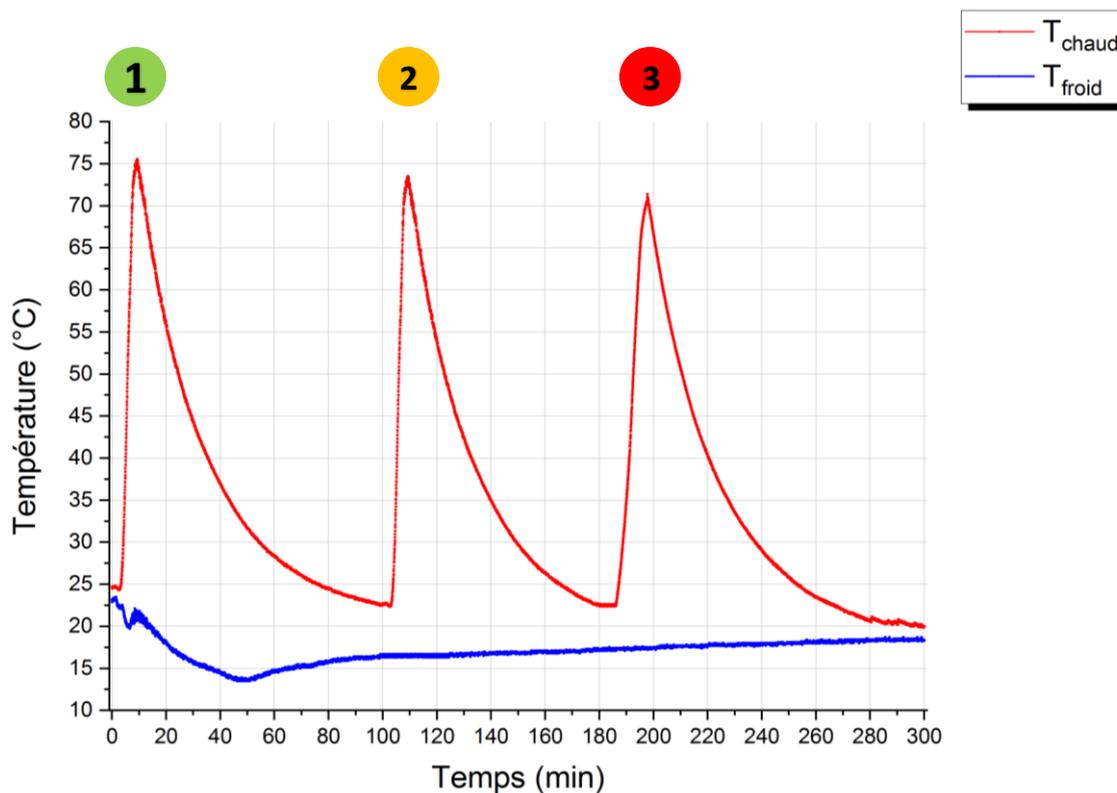


Figure 118 : Test de perte de vide - Courbes des températures associées au graphique représentant l'évolution de la tension de sortie en fonction du temps de la Figure 117

On peut tout d'abord remarquer que les résultats de ce test sont similaires à ceux obtenus précédemment : le matériau PIVT soumis à une contrainte mécanique (zone 1) délivre au maximum environ 12 mV en sortie durant le premier cycle de chauffe. Puis lorsque l'on perce le PIVT, la tension chute à environ 0.5 mV durant le second cycle de chauffe. Enfin lorsque l'on retire la contrainte mécanique, on ne récupère en sortie que du bruit du fait du décollement des plaques de cuivre. Mais ce qui est le plus intéressant à travers ce test, c'est d'observer l'évolution de la tension de sortie lors du passage du matériau sous vide au matériau non sous vide. En effet, c'est à ce moment précis qu'apparaît la défaillance. On remarque alors qu'au moment de la transition entre le matériau PIVT et le matériau défaillant, la tension chute brusquement marquant une cassure de courbe assez visible. Tellement visible qu'un algorithme serait en mesure d'identifier l'apparition d'un tel phénomène. Ainsi, deux moyens sont à notre disposition afin de détecter la défaillance :

- il est soit possible de mesurer l'écart de tension entre un matériau sous vide et non sous vide pour une différence de température donnée. Mais cela implique alors de connaître en continu les valeurs de températures, ce qui peut parfois représenter une contrainte supplémentaire.
- il est également possible d'étudier la distribution des points de mesures correspondant à la tension de sortie. Il suffit dans ce cas de repérer une cassure de courbe, ou bien un changement de pente important, matérialisant l'apparition de la défaillance. Dans ce cas, la mesure de température n'est plus nécessaire.

Pour conclure, ces derniers paragraphes nous ont permis d'avoir conscience de l'intérêt de ce matériau dans ce type d'application. Nous avons illustré ses performances d'un point de vue théorique avant de réaliser une preuve de concept qui fait aujourd'hui l'objet d'un brevet (FR1901581). Nous avons par ailleurs réalisé l'importance du vide, qui nous permet de maintenir le passage du courant électrique, facilitant ainsi la détection de perte du vide. De plus, on notera que nous avons identifié deux moyens permettant cette détection. Finalement, nous avons illustré ce matériau en tant que système de détection de défaillance dans le cas de la batterie d'un véhicule hybride, mais il est tout à fait imaginable d'utiliser ce matériau dans d'autres applications d'isolation thermique. Par ailleurs, en introduction du paragraphe 4.2.1 nous avons évoqué les deux différentes utilisations possibles quant à la puissance récupérée en sortie. Nous venons d'illustrer un exemple dans lequel le signal de sortie est directement utilisé. Cependant, nous avons également envisagé de stocker la puissance délivrée par le TEG avant de l'utiliser pour alimenter des petits capteurs ou auxiliaires. Le principal avantage d'un tel système est qu'il est autonome et ne nécessite aucune alimentation électrique, puisqu'il utilise simplement une différence de température pour produire de l'électricité. Ainsi, la suite de ce chapitre est consacrée à une partie applicative plus focalisée sur le recyclage de l'énergie thermique à proprement parler. Ces travaux très récents ont essentiellement fait l'objet d'une étude théorique. Quelques essais expérimentaux ont cependant été menés, ouvrant ainsi la voie à de nouvelles perspectives.

4.3 Autres applications et perspectives

Le stockage de la puissance délivrée par le TEG en vue d'alimenter différents capteurs suscite un réel intérêt dans certaines zones d'utilisations spécifiques, souvent difficiles d'accès et soumises à des différences de températures suffisamment importantes pour permettre la

production d'énergie. Parmi ces zones, on peut par exemple citer la carlingue d'un avion afin de permettre la récupération de données en vols (pression, température *etc.*), ou bien la toiture d'un véhicule afin d'alimenter des capteurs ou auxiliaires améliorant par exemple le confort du conducteur. Cependant, nous avons vu que le matériau que nous utilisons ne permet pas d'atteindre des puissances très élevées, seulement quelques dizaines de milliwatt par mètre carré, pour des différences de température allant jusqu'à 50°C. Il est donc nécessaire d'optimiser la puissance de sortie. Lors du chapitre I, nous avons décrit la structure des modules thermoélectriques à effet Seebeck : ils sont généralement constitués d'une succession d'éléments thermoélectriques de type n et de type p branchés électriquement en série et thermiquement en parallèle. Ainsi, ce mode d'architecture leur permet d'atteindre des tensions de sortie plus élevées. Jusqu'à présent nous n'avons pas envisagé une telle architecture, nous utilisons un module avec un seul élément thermoélectrique.

Nous nous sommes alors tout d'abord intéressés à l'association en série de plusieurs matériaux de type xérogel RF pyrolysés et fibrés en PANOX, dans le but de fabriquer un module thermoélectrique avec exclusivement des jonctions p-p. Les modèles mathématiques établis dans le paragraphe 4.1.3 en vue de calculer la puissance délivrée par le TEG restent valables, à condition de multiplier la conductance thermique, la résistance électrique ainsi que le coefficient Seebeck par le nombre de jonctions.

Puis dans un second temps nous avons défini un matériau « cible » ayant les propriétés thermoélectriques que nous aimerions atteindre, à savoir un coefficient Seebeck de l'ordre de 50 $\mu\text{V.K}^{-1}$, une conductivité thermique de l'ordre de 30 $\text{mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et une conductivité électrique de l'ordre de 10^3 S.m^{-1} . Ces objectifs restent à priori raisonnables au vue des propriétés thermoélectriques actuelles de notre matériau. Nous rappelons également qu'un coefficient Seebeck de 44 $\mu\text{V.K}^{-1}$ a déjà été atteint dans le cadre de cette étude avec un taux de dopage en oxyde de graphène réduit de 60 % (§ 3.2.11). La principale difficulté consiste alors à obtenir une conductivité électrique de l'ordre de 10^3 S.m^{-1} , puisqu'elle est actuellement de l'ordre de 10^2 S.m^{-1} . Nous noterons toutefois que nous avons déjà amélioré cette valeur de plus de dix ordres de grandeur. On peut alors raisonnablement penser qu'il est encore possible d'améliorer la conductivité électrique d'un ordre de grandeur supplémentaire. Par ailleurs des études ont déjà révélé des valeurs de conductivités électriques de matériaux organiques thermoélectriques pouvant atteindre plusieurs centaines de Siemens par mètre (voire parfois mille Siemens par mètre) et possédant des valeurs de coefficients Seebeck supérieures à 50 $\mu\text{V.K}^{-1}$ [15-18]. En revanche, ces matériaux présentent des conductivités thermiques trop élevées dans le cadre d'une application d'isolation thermique.

Enfin, nous avons défini un second matériau cible, à l'instar du matériau cible énoncé précédemment. La seule différence est que ce dernier possède un coefficient Seebeck négatif de - 50 $\mu\text{V.K}^{-1}$. Ainsi, à travers ces différents matériaux, nous avons calculé la tension de sortie attendue ainsi que la densité de puissance délivrée par un module composé de jonctions p-p avec le matériau actuel, puis de jonctions p-p avec le matériau cible et enfin de jonctions n-p avec les deux matériaux cibles en fonction du nombre de jonctions et de la différence de température, en négligeant les résistances de contact. Dans chaque cas nous avons considéré la température côté froid égale à la température ambiante ainsi qu'un module thermoélectrique de 1m^2 et d'épaisseur 2 mm. Les résultats de cette étude sont montrés ci-dessous (Figure 119 et Figure 120) :

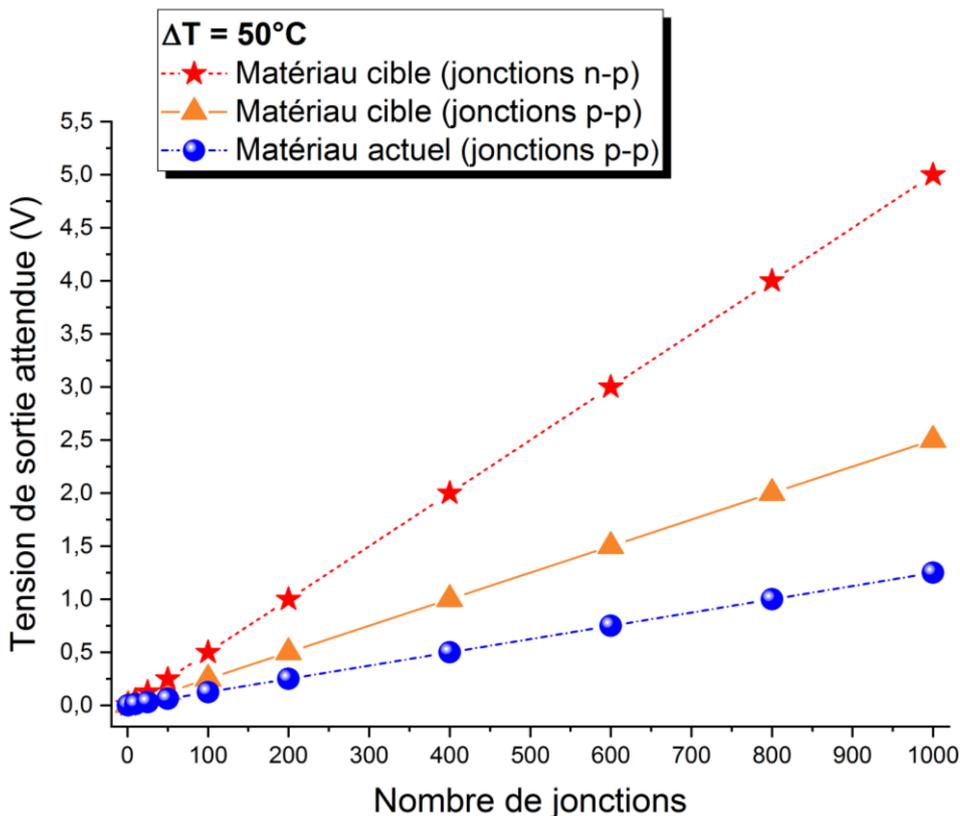


Figure 119 : Calcul de la tension de sortie en fonction du nombre de jonctions avec une différence de température de 50°C, pour différents modules thermoélectriques de 1 m² de surface

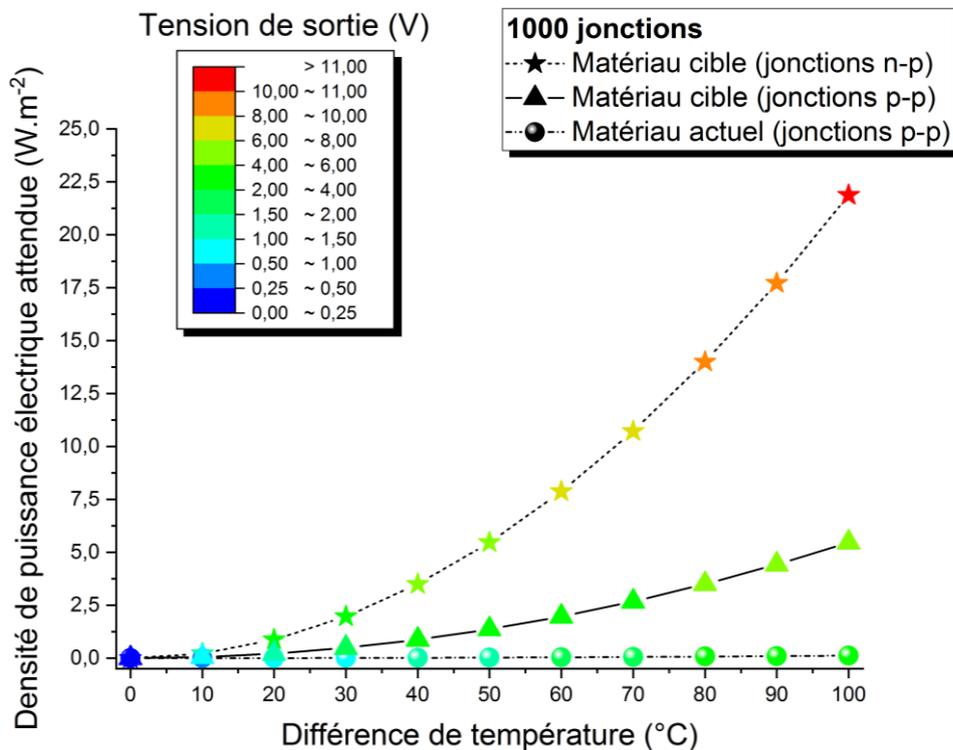


Figure 120 : Calcul de la densité de puissance électrique attendue et de la tension de sortie en fonction de la différence de température, pour différents modules thermoélectriques composés de 1000 jonctions (10 cm² par jonction)

La Figure 119 démontre une variation linéaire de la tension de sortie avec le nombre de jonctions. Ceci s'explique par le fait que, comme dans les autres études, nous considérons les

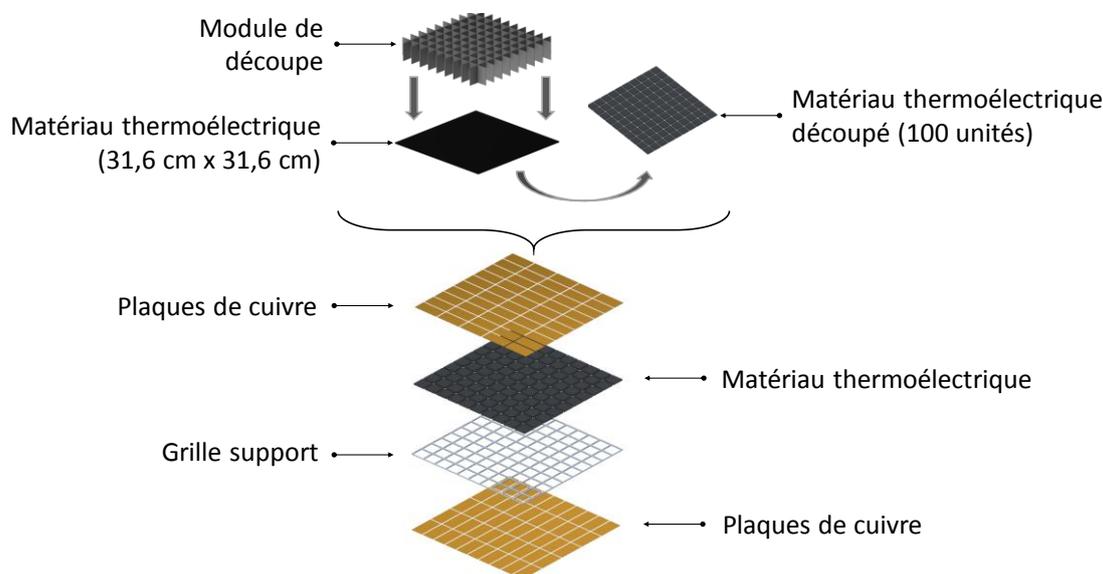
résistances de contact comme parfaites. Néanmoins, ce premier graphique illustre parfaitement l'intérêt de s'orienter vers une architecture composée d'un grand nombre de jonctions : pour une différence de 50°C et un module de 1m^2 composé de 1000 jonctions (10 cm^2 par jonction), la tension de sortie attendue avec le matériau actuel atteint 1.25 V , puis 2.5 V avec le matériau cible (jonctions p-p) et finalement 5 V avec la combinaison des matériaux cibles (jonctions n-p).

Sur la Figure 120, si on fixe maintenant le nombre de jonctions à 1000 et que l'on fait varier la différence de température de 0°C à 100°C , alors on s'aperçoit que l'architecture n-p propose une densité de puissance bien plus élevée comparée aux deux autres systèmes : la densité de puissance attendue pour le module à jonctions n-p atteint 22 W.m^{-2} , contre 5.5 W.m^{-2} avec le matériau cible à jonctions p-p et 125 mW.m^{-2} avec le matériau actuel, pour une différence de température de 100°C .

On peut donc conclure grâce à ces différentes études que selon l'architecture adoptée, les applications visées ne seront pas les mêmes : le matériau actuel présente un réel intérêt dans le développement d'un système de détection de défaillance, en vue d'avertir de la perte du vide de son enveloppe. Pour un tel applicatif, le module thermoélectrique ne nécessite pas de jonction, puisque le signal de sortie est simplement utilisé en tant que donnée de sortie. Nous avons illustré son application dans le cadre de l'isolation d'une batterie d'un véhicule hybride. Un système de communication via wifi a alors été envisagé. Une optimisation d'un tel système pourrait être d'utiliser par la suite un système de communication consommant moins d'énergie (RFID par exemple). En revanche, dans le cadre d'applications de recyclage d'énergie en vue d'alimenter des capteurs ou bien de stocker de l'énergie (recharge d'un condensateur par exemple), nous avons vu à travers cette dernière étude théorique qu'une architecture sous forme de jonctions devient alors nécessaire. Pour un module de 1 m^2 , d'une épaisseur de 2 mm , composé de 1000 jonctions, le matériau actuel permet d'envisager seulement 1.25 V en tension de sortie et une densité de puissance de 31 mW.m^{-2} avec une différence de température de 50°C . Ces valeurs restant faibles en vue d'alimenter des capteurs, il faut alors augmenter la surface si l'on veut pouvoir atteindre des performances plus intéressantes. Cependant, nous avons également défini des propriétés thermoélectriques cibles, qui nous ont permis de renforcer notre intérêt quant à l'optimisation du matériau actuel, en envisageant une densité de puissance de 1.4 W.m^{-2} ou 5.5 W.m^{-2} et une tension de sortie de 2.5 V ou 5 V selon le cas (jonction p-p ou jonction n-p respectivement) pour une différence de température de 50°C . Ces valeurs deviennent alors très intéressantes pour des applications de stockage de l'énergie visant à alimenter différents capteurs ou auxiliaires afin d'améliorer la sécurité ou le confort cabine dans un habitacle de voiture ou d'avion. Certaines voies d'optimisation ont déjà été envisagées, nous avons à ce jour identifié trois axes d'amélioration, à savoir :

- modifier les paramètres de synthèse, en densifiant légèrement le matériau
- utiliser d'autres types de charges conductrices (des poudres comme le tellure de bismuth par exemple ou bien des structures en « nid d'abeille » permettant de mieux structurer le réseau du gel)
- s'orienter vers d'autres types de précurseurs organiques, tels que des polymères conducteurs électriques comme le PEDOT : PSS par exemple, qui présente une grande conductivité électrique.

Au vu de ces résultats, cette étude nous a finalement permis d'envisager la réalisation d'un tel module. Nous avons alors débuté l'étude par une conception assistée par ordinateur (CAO) avant de réaliser l'assemblage d'un point de vue expérimental avec le matériau actuel. La représentation CAO est illustrée dans la figure suivante (Figure 121) :



Dimensions : 35,15 cm x 35,15 cm x 2 mm (100 jonctions de 10 cm²)

Figure 121 : Schématisation CAO de l'assemblage d'un module thermoélectrique d'une surface de 1 m², d'épaisseur 2 mm et composé de 100 jonctions

Comme il n'est pas possible de formuler directement 1 m² de matériau avec les moyens dont nous disposons, nous avons réalisé une étude CAO (adaptée à la taille du moule). Il s'agit alors de réaliser l'assemblage de 10 grilles identiques à celle présentée ci-dessus, dans le but d'atteindre 1000 jonctions. Chaque plot est séparé à l'aide d'une grille support isolante électrique, afin de maintenir la structure finale lors de la mise sous vide donnant lieu au PIVT.

Par la suite, l'assemblage expérimental d'un tel module a été réalisé. Cette étude faisant l'objet de travaux très récents, il ne s'agit pas ici d'évaluer les performances du matériau assemblé, mais simplement d'illustrer la faisabilité d'un procédé d'assemblage à travers la figure suivante (Figure 122) :

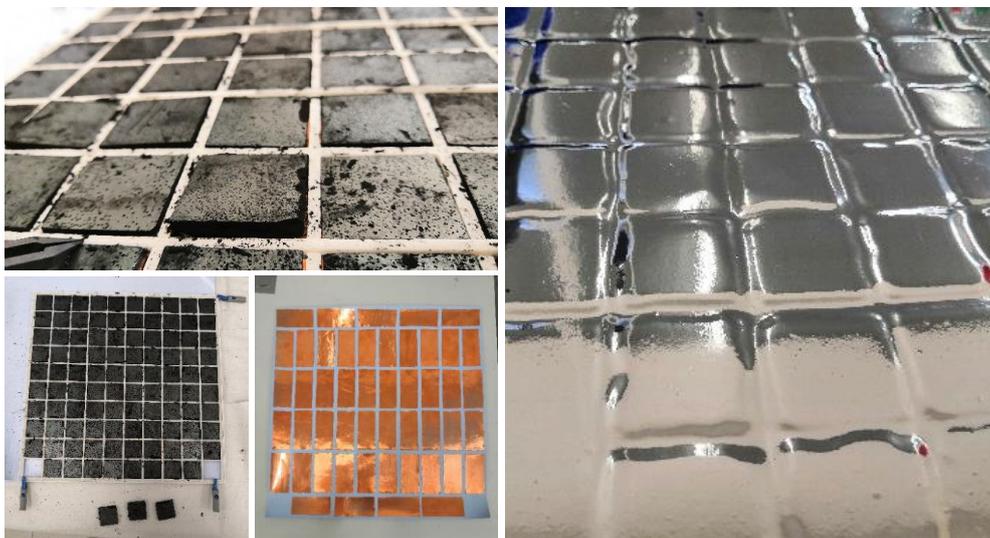


Figure 122 : Photos de l'assemblage du module thermoélectrique composé de 100 plots d'environ 10 cm² de surface à base du matériau xérogel pyrolysé à 850°C fibré PANOX

Ce premier essai d'assemblage s'est avéré être très encourageant pour la suite, bien que quelques difficultés aient été rencontrées comme par exemple le décollement de certaines plaques de cuivre assurant la jonction, ou un phénomène de poudrage venant ainsi créer un court-circuit et empêchant la récupération du courant. Toutefois, nous noterons que nous avons globalement réussi à découper proprement et de manière régulière le matériau fibré et ainsi obtenu un matériau sous vide. Des optimisations d'assemblages sont encore à envisager comme améliorer les surfaces de contact (usage d'une colle thermique) ou empêcher le phénomène de poudrage (usage d'une graisse), avant de pouvoir complètement caractériser la performance d'un tel module thermoélectrique.

4.4 Références bibliographiques du chapitre 4

- [1] GoodFellow, Votre fournisseur international de matériaux, <https://www.goodfellow.com/fr/>, (2019).
- [2] Rexor, Innovative Functions, <https://www.rexor.com/>, (2019).
- [3] N. Tape, <http://www.next-tape.com/fr/faq/>, (2019).
- [4] G. TRONIC, Robotique et Composants Electroniques, <https://www.gotronic.fr/>, (2019).
- [5] A. Montecucco, J. Siviter, A.R. Knox, Simple, fast and accurate maximum power point tracking converter for thermoelectric generators, in: 2012 IEEE Energy Conversion Congress and Exposition (ECCE), IEEE, 2012, pp. 2777-2783.
- [6] I. Laird, H. Lovatt, N. Savvides, D. Lu, V. Agelidis, Comparative study of maximum power point tracking algorithms for thermoelectric generators, in: 2008 Australasian Universities Power Engineering Conference, IEEE, 2008, pp. 1-6.
- [7] D.M. Rowe, CRC handbook of thermoelectrics, CRC press, 1995.
- [8] G. Min, D. Rowe, Optimisation of thermoelectric module geometry for 'waste heat'electric power generation, Journal of Power Sources, 38 (1992) 253-259.
- [9] L. Technology, LTC3108 Ultralow Voltage Step-Up Converter and Power Manager, <https://www.analog.com/media/en/technical-documentation/data-sheets/LTC3108.pdf>, (2017).
- [10] S. Davis, Ultra-Low-Voltage Input Power Converters Support Energy Harvesting, Power Electronics Technology, <https://www.analog.com/media/en/technical-documentation/technical-articles/LTC3108EnergyHarvest.pdf> (2010).
- [11] Stripres, Stripres Sensor for Pressure Measurements in Vacuum Insulation Panels, https://www.stripres.eu/wp-content/uploads/2017/09/letak_SENSOR_VIP_digital_version_sept2017.pdf, (2018).
- [12] J.-H. Kim, F.E. Boafu, S.-M. Kim, J.-T. Kim, Aging performance evaluation of vacuum insulation panel (VIP), Case studies in construction materials, 7 (2017) 329-335.
- [13] R. Baetens, B.P. Jelle, J.V. Thue, M.J. Tenpierik, S. Grynning, S. Uvsløkk, A. Gustavsen, Vacuum insulation panels for building applications: A review and beyond, Energy and Buildings, 42 (2010) 147-172.
- [14] H. Goldsmid, Porous thermoelectric materials, Materials, 2 (2009) 903-910.
- [15] L. Zhao, J. Zhao, X. Sun, Q. Li, J. Wu, A. Zhang, Enhanced thermoelectric properties of hybridized conducting aerogels based on carbon nanotubes and pyrolyzed resorcinol–formaldehyde resin, Synthetic Metals, 205 (2015).
- [16] X. Sun, J. Zhao, L. Zhao, J. Wu, Q. Li, Thermoelectric performance of conducting aerogels based on carbon nanotube/silver nanocomposites with ultralow thermal conductivity, RSC Advances, 6 (2016) 109878-109884.
- [17] X. Sun, Y. Wei, J. Li, J. Zhao, L. Zhao, Q. Li, Ultralight conducting PEDOT: PSS/carbon nanotube aerogels doped with silver for thermoelectric materials, Science China Materials, 60 (2017) 159-166.
- [18] Z. Lei, Y. Yan, J. Feng, J. Wu, G. Huang, X. Li, W. Xing, L. Zhao, Enhanced power factor within graphene hybridized carbon aerogels, RSC Advances, 5 (2015) 25650-25656.





Conclusion générale

Dans la recherche de nouvelles formes d'énergie dans une perspective de développement durable, la thermoélectricité a démontré un réel intérêt de la part des chercheurs, la considérant comme l'une des technologies de pointe du futur. Il est assez difficile d'augmenter le facteur de mérite $Z\bar{T}$ des matériaux thermoélectriques en raison d'une relation conflictuelle entre les paramètres mis en jeu. La principale démarche de recherche visant à améliorer les propriétés thermoélectriques des matériaux a longtemps consisté à diminuer la conductivité thermique des semi-conducteurs possédant de bonnes propriétés électroniques. Cependant il est aujourd'hui nécessaire de concevoir de nouveaux matériaux, moins rares, moins toxiques et moins coûteux que l'existant. En ce sens, plus récemment la démarche de recherche a alors consisté à améliorer les propriétés électroniques de matériaux organiques possédant déjà de bonnes propriétés thermiques pour la thermoélectricité.

L'avancement des théories et de la performance des méthodes de calcul ces dernières années - telles que la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la dynamique moléculaire (DM) - ont permis de grandes avancées quant à la compréhension et l'analyse des propriétés physiques des matériaux thermoélectriques. Afin de contribuer à la recherche de nouveaux matériaux thermoélectriques, les travaux de cette thèse se sont d'abord appuyés sur une recherche théorique à l'aide de calculs *ab initio* et de dynamique moléculaire classique, avant de reposer sur une recherche plus appliquée se basant sur une étude expérimentale.

L'étude théorique a été réalisée à l'aide du logiciel SIESTA basé sur la DFT ainsi qu'à l'aide de plusieurs modules de calcul basés sur la DFT et sur la dynamique moléculaire, appartenant au « paquet logiciel » Materials Studio. Les calculs de mécanique quantique avec SIESTA ont été effectués dans l'approximation du gradient généralisé (GGA) en utilisant le paramétrage PBE de la fonctionnelle d'échange et de corrélation tandis que ceux effectués via les modules DMol³ et Gaussian de Materials Studio ont eu recours à la fonctionnelle hybride B3LYP. Les calculs de dynamique moléculaire classique ont été réalisés avec le champ de force COMPASS II, via le module Forcite de Materials Studio. Cette étude a eu pour premier objectif de représenter numériquement la structure amorphe de l'aérogel de résorcinol/formaldéhyde (RF), un matériau ayant une structure ultra poreuse (> 90 %), de très faible densité (< 0,15 kg.m⁻³) et présentant une conductivité thermique très faible (< 25 mW.m⁻¹.K⁻¹). Une comparaison des spectres infrarouges théoriques et expérimentaux a d'abord permis de valider la structure de l'unité de base de RF issue du calcul. Puis des calculs de dynamique moléculaire avec les conditions aux limites périodiques ont permis de représenter le matériau RF réticulé composé de 15012 particules et sa densité d'équilibre, en accord avec la densité expérimentale (1.3 g cm⁻³). Une phase de dopage avec 5 % en masse de fer a ensuite été menée dans le but de rendre le matériau conducteur électrique. De plus, afin d'avoir une meilleure compréhension des mécanismes de dopage relatifs à un tel matériau, cette étape a fait l'objet de l'étude de la dispersion des particules de fer au sein de la matrice de RF durant des calculs de dynamique moléculaire. Ainsi les résultats du calcul de la fonction de distribution radiale ont démontré que la

majorité des particules de fer ($> 70\%$) se trouve à l'intérieur du réseau RF, ce qui représente un point positif dans le cadre d'un dopage.

Finalement, de nouvelles études visant le calcul des propriétés thermoélectriques du matériau dopé doivent maintenant être réalisées en utilisant la DFT et les équations de transport de Boltzmann, sur plusieurs fragments de RF de petite taille dopés au fer. Il serait également intéressant d'envisager différents taux de dopage avec plusieurs types de charges conductrices à titre de comparaison, afin de déterminer la nature ainsi que le taux de dopage optimum pour ce matériau. L'étude de l'influence d'un traitement thermique telle que la pyrolyse sur les propriétés thermoélectriques peut aussi présenter de l'intérêt. Par ailleurs, il est important de noter que les matériaux présentant une grande porosité ont tendance à dégazer, ce qui peut ainsi représenter une contrainte notamment dans le cas d'une mise sous vide pour une application d'isolation thermique. Hélas, l'étude expérimentale du dégazage sur de tels matériaux restant relativement difficile, le recours au calcul pourrait alors permettre une meilleure évaluation/compréhension de ce phénomène.

L'étude expérimentale a dans un premier temps consisté à identifier les paramètres de synthèse permettant l'obtention d'un xérogel RF pyrolysé présentant des propriétés thermoélectriques intéressantes, tout en conservant sa bonne capacité d'isolation thermique. Cette première étape a donné lieu à un xérogel RF présentant un facteur de mérite $Z\bar{T} = 1.4 \times 10^{-4}$ à 300 K, à la suite d'un procédé de pyrolyse à 1050°C. Ce résultat manifeste une amélioration du facteur de mérite de douze ordres de grandeur ($Z\bar{T} = 2.7 \times 10^{-16}$ à 300 K pour le xérogel RF non pyrolysé), mais démontre néanmoins de faibles propriétés thermoélectriques. Une étude de dopage a alors été réalisée, en faisant varier la nature des charges conductrices utilisées ainsi que le taux de dopage, en vue d'améliorer les propriétés électroniques du xérogel RF. Nous avons constaté que la nature ainsi que la qualité de la dispersion des charges conductrices dans la matrice du gel pouvaient avoir une grande influence sur les propriétés finales du matériau. Un facteur de mérite $Z\bar{T} = 2.4 \times 10^{-3}$ a alors été obtenu à 300 K avec le xérogel pyrolysé à 1050°C pour un taux de dopage de 60 % en oxyde de graphène réduit. Malgré ce résultat prometteur, nous avons réalisé qu'un tel taux de dopage engendre un coût de synthèse très conséquent. Finalement, nous avons conclu que le xérogel pyrolysé à 850°C pour un taux de dopage de 10 % en fibres de polyacrylonitrile oxydée (PANOX), qui présente un facteur de mérite $Z\bar{T} = 8.0 \times 10^{-4}$ à 300 K, semble être le meilleur compromis compte tenu de son rapport coût/performance.

La figure suivante résume l'évolution temporelle des caractéristiques des différentes familles de matériaux thermoélectriques avec leur facteur de mérite, leur conductivité thermique et leur coût. D'autre part, cette figure regroupe également quelques matériaux isolants thermiques de type aérogels et polymères (p-PEDOT:PSS (n°32 sur la figure), p-Aérogel dopé avec des nanotubes de carbone (n°33 sur la figure) et p-Aérogel de graphène (n°34 sur la figure) en plus des matériaux faisant l'objet de notre étude (p-RF Xérogel de carbone (n°35 sur la figure), p-RF Xérogel de carbone dopé avec de l'oxyde de graphène réduit (n°36 sur la figure) et p-RF Xérogel de carbone fibré PANOX (n°37 sur la figure) (Figure 123) :

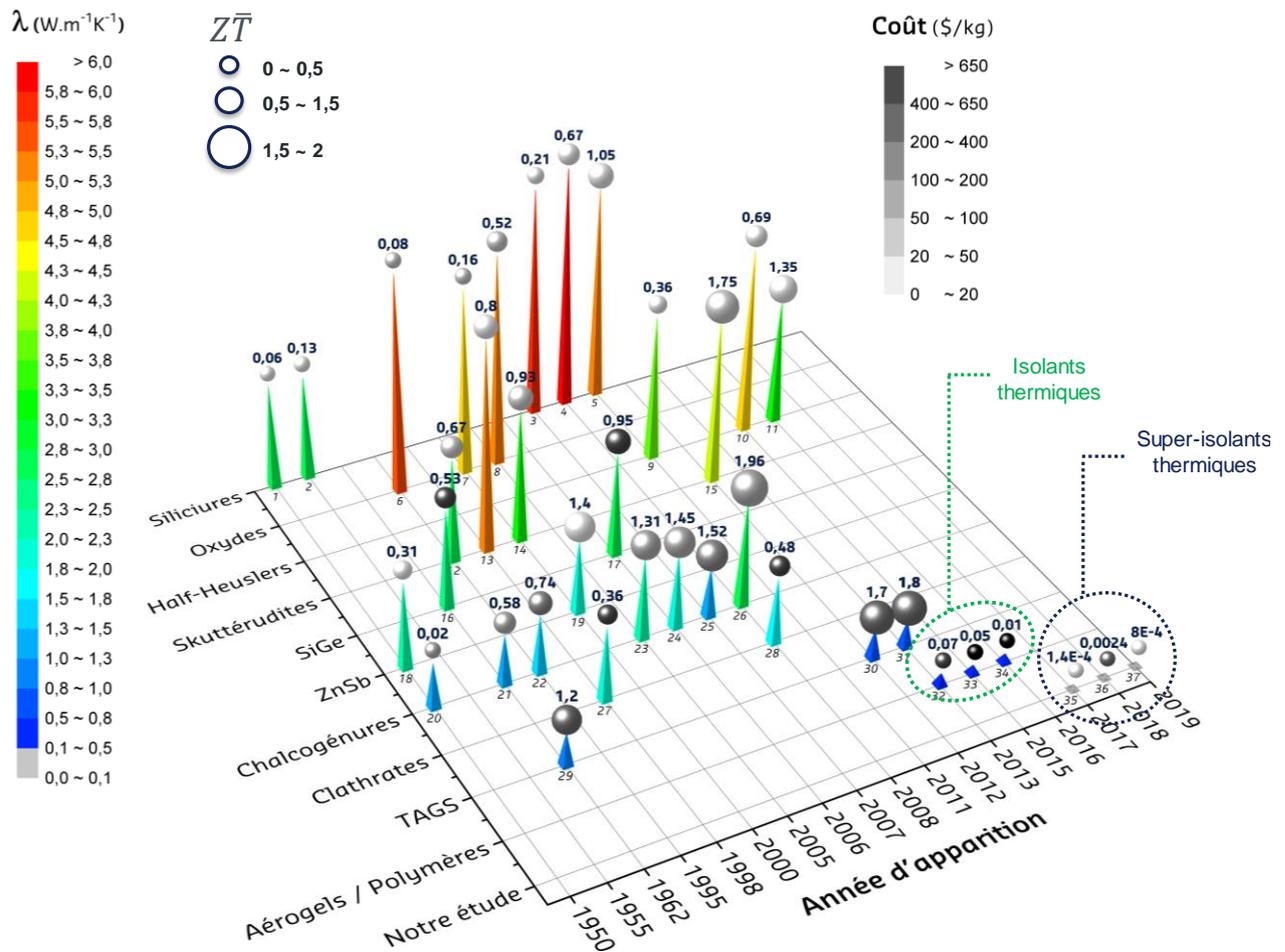


Figure 123 : Evolution temporelle des caractéristiques des différentes familles de matériaux thermoélectriques avec leur facteur de mérite, leur conductivité thermique et leur coût. Les données proviennent du tableau en paragraphe 1.10 du chapitre I

La valeur de la conductivité thermique est matérialisée par la couleur ainsi que la hauteur des pyramides. Plus la hauteur est importante ou plus la couleur tend vers le rouge, plus le matériau est conducteur thermique. Par ailleurs, le facteur de mérite est matérialisé par le diamètre des sphères ainsi que par la valeur numérique située au-dessus de chaque sphère. Enfin, le coût est matérialisé par la couleur de la sphère (plus la sphère s'assombrit, plus le coût est élevé). On s'aperçoit alors rapidement que si l'on veut s'orienter vers une application d'isolation thermique combinée à une fonctionnalisation thermoélectrique, le choix du matériau se portera plutôt vers un polymère ou un gel. Cette étude nous a permis d'élaborer des matériaux répondant à un tel applicatif et présentant un coût inférieur aux matériaux de types aérogels et polymères rencontrés dans la littérature.

Finalement, pour les différents composés de notre étude, notamment le xérogel RF pyrolysé et fibré PANOX, nous avons déterminé la puissance qu'il était susceptible d'atteindre dans différentes conditions de températures. L'assemblage du module thermoélectrique a alors été réalisé avant de s'atteler à la fabrication du banc d'essai. Les résultats de cette étude ont permis de confirmer les qualités de ce matériau et nous avons identifié quelques exemples d'applications. Le cas d'un système de détection de défaillance associée à la perte du vide a alors été envisagé théoriquement dans le cas d'une isolation thermique d'une batterie d'un véhicule hybride, puis prouvé expérimentalement à travers une preuve de concept. Toutefois, la tension délivrée en sortie du module thermoélectrique reste trop faible en vue d'une conversion d'énergie thermique en énergie électrique pour alimenter des capteurs. Mais une étude théorique a montré

que de nombreuses perspectives d'améliorations sont envisageables dans le but d'augmenter la performance d'un tel module thermoélectrique. Nous avons alors envisagé la conception d'un module thermoélectrique avec des jonctions, d'abord avec exclusivement des jonctions de type p-p avec le matériau actuel, puis avec des jonctions de type p-p et n-p avec des matériaux possédant les propriétés thermoélectriques que nous envisageons d'atteindre dans le futur. Ces propriétés peuvent être atteintes de diverses manières, soit via la substitution des précurseurs RF par d'autres types de matériaux organiques conducteurs électriques (comme le PEDOT : PSS, par exemple), soit en modifiant les paramètres de synthèse ou encore en utilisant d'autres types de charges conductrices. Une telle optimisation permettrait alors l'accès à des valeurs de densité de puissance de plusieurs Watts par mètre carré ainsi que des valeurs de tension de sortie de plusieurs volts pour de faibles différences de température. Ces valeurs seraient par conséquent très intéressantes pour des applications de stockage de l'énergie visant à alimenter différents capteurs ou auxiliaires afin d'améliorer la sécurité ou le confort cabine dans un habitacle de voiture ou d'avion par exemple. Finalement, une étude CAO permettant de juger de la faisabilité de l'assemblage d'un tel module a été effectuée avant de réaliser l'assemblage d'un point de vue expérimental. Bien que ce premier essai soit très encourageant pour la suite, quelques difficultés ont été rencontrées et des optimisations d'assemblages doivent encore être effectuées avant de pouvoir caractériser sa performance thermoélectrique.

Pour conclure, les matériaux thermoélectriques à base de carbone montrent une performance thermoélectrique prometteuse. De récents travaux ont permis de grandes avancées quant à l'utilisation de matériaux organiques pour la thermoélectricité [1-4]. Bien que ces matériaux présentent divers avantages, tels qu'un faible coût, une faible conductivité thermique ainsi qu'une facilité de mise en œuvre, leur efficacité thermoélectrique est encore faible ce qui limite aujourd'hui leur application commerciale. Toutefois un rapport de recherche de IDTechEx visant à évaluer les perspectives de marché concernant la thermoélectricité a confirmé l'intérêt de poursuivre les efforts de recherche dans ce domaine [5]. En effet, ce rapport laisse présager d'une valeur de marché en 2028 environ trois fois supérieure à sa valeur actuelle en 2019, avec notamment une forte croissance dans le domaine de l'industrie et des capteurs sans fils ou auxiliaires (Figure 124) :

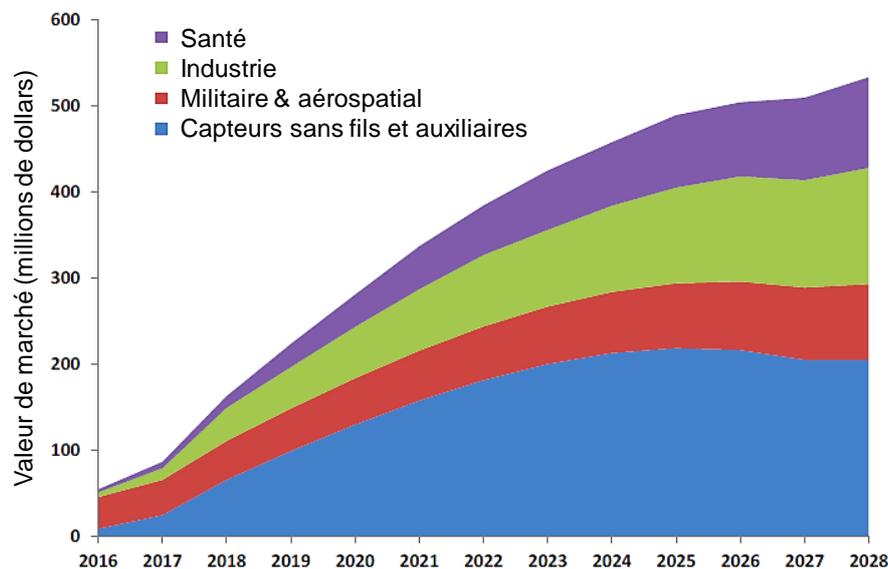


Figure 124 : Prévision de la valeur de marché concernant les dispositifs thermoélectriques classés par secteurs d'activité, jusqu'en 2028

Références bibliographiques de la conclusion générale

- [1] N. Toshima, Recent progress of organic and hybrid thermoelectric materials, *Synthetic Metals*, 225 (2017) 3-21.
- [2] L. Stepien, A. Roch, R. Tkachov, T. Gedrange, Progress in polymer thermoelectrics, *Thermoelectrics for Power Generation-A Look at Trends in the Technology*, 6 (2016) 111-133.
- [3] Z.U. Khan, J. Edberg, M.M. Hamed, R. Gabrielsson, H. Granberg, L. Wågberg, I. Engquist, M. Berggren, X. Crispin, Thermoelectric polymers and their elastic aerogels, *Advanced Materials*, 28 (2016) 4556-4562.
- [4] X. Sun, J. Zhao, L. Zhao, J. Wu, Q. Li, Thermoelectric performance of conducting aerogels based on carbon nanotube/silver nanocomposites with ultralow thermal conductivity, *RSC Advances*, 6 (2016) 109878-109884.
- [5] I.-D.P.H.a.R. Das, Thermoelectric Energy Harvesting 2018-2028: Applications, Markets, Players, <https://www.idtechex.com/fr/research-report/thermoelectric-energy-harvesting-2018-2028-applications-markets-players/582>, (2018).

Résumé

Dans le cadre du développement de nouvelles sources d'énergie durables, la question de la récupération d'énergie est essentielle. La plupart des processus industriels entraînent une perte colossale de chaleur, la thermoélectricité a donc pleinement son rôle à jouer dans ce développement grâce à l'effet Seebeck qui consiste à convertir un gradient de température en énergie électrique. Un bon matériau thermoélectrique nécessite une conductivité électrique σ élevée, un grand coefficient Seebeck α ainsi qu'une conductivité thermique λ faible. Cependant, malgré de récentes avancées dans le domaine, l'utilisation en masse des matériaux thermoélectriques usuels devient difficile du fait de leur toxicité, leur faible abondance et leur coût. Le développement de nouveaux matériaux en respect des contraintes environnementales devient alors nécessaire. Ainsi, avec l'émergence d'une nouvelle famille de matériaux, à savoir les matériaux organiques thermoélectriques, à base de polymères conducteurs et de gels (aérogels/xérogels), de nouvelles perspectives sont envisageables. À l'instar de ces nouvelles avancées, le but de ce travail est de fonctionnaliser des matériaux super-isolants thermiques possédant une très faible conductivité thermique en leur conférant des propriétés thermoélectriques. Cela a d'abord été réalisé par des simulations numériques basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), ainsi que sur la dynamique moléculaire classique (DM), via différents modules appartenant au logiciel Materials Studio. Cela a permis de représenter numériquement et valider la structure de notre matériau isolant thermique, le xérogel de Résorcinol/Formaldéhyde (RF). Une étude de dopage avec 5 % en particules de fer a ensuite été réalisée en DM afin d'étudier la dispersion des charges au sein du réseau RF et représenter le numériquement le matériau dopé en vue d'une future étude de ses propriétés thermoélectriques via un formalisme de type Boltzmann.

Dans un second temps, l'objectif a été de définir le protocole de synthèse optimal en fonction des différents paramètres de synthèse et des différentes charges conductrices utilisées. L'étude de l'influence d'un traitement thermique par pyrolyse a alors permis l'amélioration de la conductivité électrique du matériau pur présentant un facteur de mérite $ZT_{300K} = 2.7 \times 10^{-16}$, ($ZT = \alpha^2 \sigma T / \lambda$ permet de quantifier le rendement de la conversion thermoélectrique). Des dopages ont par la suite été effectués durant l'étape de gélification suivant différents taux de charge en vue d'atteindre un seuil de percolation. Des analyses par microscopie électronique à balayage, ont permis d'étudier l'homogénéité de leur dispersion. Un facteur de mérite $ZT_{300K} = 2.4 \times 10^{-3}$ a alors été obtenu avec un taux de dopage de 60 % en oxyde de graphène réduit (rGO). Cependant, ce type de dopant engendre un coût de synthèse trop important, nous nous sommes alors orientés vers d'autres types de charges, à savoir des fibres conductrices. Ceci a permis d'obtenir un $ZT_{300K} = 8.0 \times 10^{-4}$ avec un taux de dopage de 10 % en fibres de polyacrylonitrile oxydée (PANOX). L'assemblage du module ainsi que la réalisation d'un banc d'essais ont par la suite permis de caractériser la performance thermoélectrique de nos différents matériaux. Une densité de puissance de l'ordre de 2 mW.m^{-2} a alors été obtenue avec le xérogel RF fibré PANOX d'une épaisseur de 1 cm et d'une surface de 50 cm^2 pour une différence de température de 30°C . Ce matériau a alors permis d'identifier une application dans le cadre de l'isolation thermique d'une batterie de véhicule hybride en vue de détecter une défaillance associée à la perte du vide. Finalement une étude se basant sur des modèles théoriques a démontré l'intérêt de poursuivre les recherches dans le but d'améliorer les propriétés thermoélectriques. Nous avons alors envisagé l'assemblage de modules composés de 1000 jonctions (p-p) puis (n-p) avec des matériaux cibles afin d'atteindre des niveaux de densité de puissance de plusieurs W.m^{-2} et des tensions de sortie de plusieurs V permettant de produire suffisamment d'énergie pour l'alimentation d'auxiliaires tels que des capteurs par exemple.

Summary

In the search of new sustainable energies, the issue of energy harvesting is essential. Heat loss is involved in most of the industrial processes, thus thermoelectricity has its full role to play in this search through the Seebeck effect which consists in converting a temperature gradient into an electrical current. A good thermoelectric material requires a high electrical conductivity σ and Seebeck coefficient α and a low thermal conductivity λ . However, despite recent advances in the field, the use of conventional thermoelectric materials on a large scale becomes difficult due to their toxicity, low abundance and high cost. The development of new materials that respect environmental considerations has thus become necessary. Hence, with the emergence of a new family of materials, namely organic thermoelectric materials, based on conductive polymers and gels (aerogels/xerogels), new perspectives are now possible. In the frame of these new advances, the aim of this work is to functionalize thermal super-insulating materials with a very low thermal conductivity by adding thermoelectric properties. This was first done by numerical simulations based on density functional theory (DFT) and classical molecular dynamics (MD), via different modules included in the Materials Studio software. This allowed us to numerically represent and validate the structure of our thermal insulating material, the Resorcinol/Formaldehyde (RF) xerogel. A doping process with 5 % in iron particles was then performed using MD calculations in order to evaluate the dispersion of the charges within the RF network and to represent numerically the doped material for a future study of its thermoelectric properties via a Boltzmann formalism.

In a second step, the objective was to identify the optimal synthesis protocol as a function of the different synthesis parameters and the different conductive dopants. The study of the influence of a thermal treatment by pyrolysis then allowed the improvement of the electrical conductivity of the pure material having a very low figure of merit $ZT_{300K} = 2.7 \times 10^{-16}$, ($ZT = \alpha^2 \sigma T / \lambda$ is a measure of the efficiency of the thermoelectric conversion). A study of doping was then carried out during the gelling process according to different loading rates in order to reach a percolation threshold. Scanning electron microscopy analysis was used to check the homogeneity of the dopants. A figure of merit $ZT_{300K} = 2.4 \times 10^{-3}$ was then obtained with a doping level of 60 % in reduced graphene oxide (rGO). However, this type of dopant generates a very high synthesis cost, which explain why we investigated other types of charges, namely electrically conductive fibers. In that case, we obtained a $ZT_{300K} = 8.0 \times 10^{-4}$ with a doping level of 10 % in oxidized polyacrylonitrile fibers (PANOX). The assembly of the module and the realization of a test bench have made it possible to characterize the thermoelectric performance of our different materials. A power density of the order of 2 mW.m^{-2} was then obtained with the PANOX fiber-reinforced RF xerogel with a thickness of 1 cm and an surface area of 50 cm^2 for a temperature difference of 30°C . Thanks to this materials, we have identified an application as part of the thermal insulation of a hybrid vehicle battery in order to detect a failure associated with a vacuum loss. Finally, a study based on theoretical models has shown the interest of continuing research activities in order to improve the thermoelectric properties. We then considered the assembly of modules composed of 1000 junctions (pp) then (np) with target materials in order to reach higher power density levels of several W.m^{-2} and output voltages of several V to produce enough energy for the supply of auxiliaries such as sensors for example.

Mots-clés

Thermoélectricité, Aérogel, Théorie de la fonctionnelle de la densité, Dynamique moléculaire, Effet Seebeck, Module thermoélectrique, Isolation thermique, Xérogel de carbone, Dopage, Densité de puissance, Système de détection de défaillance, capteurs auto-alimentés.